

KEEMIA TEATED

1

15. XI. 1932

vihk 2

Reegleid valentsuse-elektronide tihedusest binaarsetes sulamites.

Harald Perltz.

Sisukord: (1) Metallilised ja mitte-metallilised ühendid. Molekulaarse valemiga püstitamine mitte-metallilistes ühendites. Molekuli reaalsuse tõestamine mitte-metallilistes ühendites ja tõestamise puudumine metalliliste ühendite puhul. (2) Röntgenograafilise uurimine on avastanud teatavate struktuurtüüpide kordumist binaarsetes sulamites. 3 sellise korduva struktuurtüübi puhul on antud nende homogeensusepiirkondade asetused ja laiused 35 binaarses sulamises. Nende homogeensusepiirkondade asetused on seotud sulamite komponentide väärisusega. (3) Valentsuse-elektronide kontsentratsioon. Konstantse valentsuse kontsentratsiooni jooned ja β -, γ - ning ε -struktuurtüüpide homogeensusepiirkondade asukohad nende suhtes. (4) Struktuurtüüpide olemine sulamite iseloomustavaimaks jooneks. Nende homogeensusepiirkondade sõltuvus valentsuse-elektronide kontsentratsioonist, mitte aga stöhhiomeetriilisest valemist. β -, γ - ning ε -struktuurtüüpide esinemine sõltub komponentide valentsuse-elektronide arvudest. (5) β -, γ - ja ε -struktuurtüüpide kirjeldus.

1. 92 elemendist on 68 metallilist elementi ja ainult 24 mittemetallilist. Võiks vahest arvata, et vastavalt metalliliste elementide ülekaalule ongi metallilised ühendid uurituimad ühendid ja loomu poolest tuntuimad. Tegelikult aga osutub, et just metallilisi ühendeid on uuritud kõige vähem ja et nende loomus on tundmatuim. On olemas väljatöötatud ja üldtunnustatud alused orgaaniliste ühendite rühmitamiseks. Samuti on olemas väljatöötatud ja üldtunnustatud alused seesuguste anorgaaniliste ühendite rühmitamiseks nagu oksüüdid, soolad, silikaadid. Pole aga selliseid rühmitamise aluseid veel metalliliste ühendite jaoks. Liiasi on metallilise ühendi mõistegi jäänud senini ebamääraseks. Orgaaniliste ja mainitud aladesse kuuluvate anorgaaniliste ühendite loomu ja tekkimise mehhanismi selgitamisel osutus molekul põhjaneva tähtsusega mõisteks. Molekuli formaalseks iseloomustajaks on molekulaarne valem, mis püstitatakse molekulaarse kaalu alusel ja määrab molekulis olevate aatomite arvulisi vahekordi. Ühendi molekulaarse kaalu määramine aga toimub peamiselt ühendi aurutiheduse või ühendi hangumistäpi nihke määramise kaudu. Mõlemad määramisviisid eeldavad jällegi ühendi auruks või la-

huseks muutumise võimalust, ilma et ühendi molekul seejuures laguneks. See lisatingimus aga ei pea paika metalliliste ühendite puhul. Sest aurutamisel ja lahutamisel metallilised ühendid lagunevad alati komponentideks. Et aga võimatu hajutada tahkesse faasi tihenunud metalliliste ühendite molekulide auru või lahuse isoleeritud molekulideks, siis pole võimalikki rakendada tavalisi molekulaarse kaalu määramise viise. Vaatamata sellele on ometi kombeks omistada ka metallilistele ühenditele molekulaarseid valemide, seega vihjates vastavate molekulide olelemisele. Need valemid pole aga mitte tuletatud molekulaarsete kaalude määramistel, vaid ühendite koostiste analüüsist. Valemitele vastavate reaalsate molekulide olemine pole seega siis veel sugugi tõestatud. Neile valmitele vastavad molekulid ei tarvitsegi olla reaalsed füüsikalised indiviidid, nagu nad on orgaanilistes ühendites või anorgaanilistes oksüüdides ja soolades. Metalliliste ühendite puhul valemid näitavad ainult neile vastavate fiktiivsete arvutussuuruste olemist. On aga molekulide olemine metallilistes ühendites jäänud tõestamata, siis oleks metalliliste ühendite käsitlemine molekuli mõiste alusel käsitlemine fiktiivsel alusel. Ja kogemus ongi näidanud, et metalliliste ühendite käsitlemine molekuli mõiste alusel ei vii metalliliste ühendite ratsionaalsele rühmitamisele ega aita metalliliste ühendite loomu selgitamisel.

2. Uusi väljavaateid aluse leidmiseks metalliliste ühendite rühmitamisel ja nende loomu selgitamisel tootab sulamite röntgenograafiline uurimine. Ainese röntgenograafiline uurimine lubab teatavasti soodsail juhtumeil muuseas tuletada ka ainest moodustavate aatomite asupaikade koordinaate. Kuna sulamid kuuluvad kristalsesse faasi, siis avaldab sulamite röntgenograafiline uurimine aatomite korrapäraseid rivistusi. Ja võiks mõelda sulamite aatomite rivistamisviiside, see on sulamite struktuurüüpide kasustamisele nende ja neis esinevate metalliliste ühendite rühmitamiseks ja iseloomustamiseks. Et see uus tee vähemalt binaarsete sulamite puhul tegelikultki on käidav, seda näitavad viimaste 6 aasta uurimused. Sest paljudes binaarsetes sulamites on tõestatud teatavate karakteristlikkude struktuurüüpide kordumist. Nii kordub Be-Cu, Mg-Ag, Mg-Au, Zn-Mn, Zn-Fe, Zn-Co, Zn-Ni, Zn-Rh, Zn-Pd, Zn-Pt, Zn-Cu, Zn-Ag, Zn-Au, Cd-Ni, Cd-Cu, Cd-Ag, Cd-Au, Hg-Ag, Hg-Au, Al-Mn, Al-Fe, Al-Co, Al-Ni, Al-Cu, Al-Ag, Al-Au, In-Ag, Si-Cu, Ge-Cu, Sn-Cu, Sn-Ag, Sn-Au, Sb-Cu ja Sb-Ag sulamites kuni kolme ühise struktuurüübini, mis olgu nimetatud β -, γ - ja ε -struktuurüüpideks. Loendatud sulamite puhul on nende

abil võib arvutada, missugused on sulamite koostised, milles valentsuse-elektronide kontsentratsioonid omavad neid kolme väärtust. Märkides joonisele arvutusel saadud koostisi vertikaalide juppidega, saame joonisel esinevad vertikaalide kolmikud, mis lülitud kaldjoontega seiramise hõlbustamiseks. Nüüd näeme, et β -struktuuritüüp esineb peamiselt sellise koostise puhul, milles valentsuse-elektronide kontsentratsioon on $3/2$; γ -struktuuritüüp sellise koostise juures, milles valentsuse-elektronide kontsentratsioon on $21/13$, ja ε -struktuuritüüp sellise koostise juures, milles see arv on $7/4$.

4. Iseloomulik loendatud 34 binaarsele sulamile on siis β -, γ - ning ε -struktuuritüüpide olemine ja nende struktuuritüüpide homogeensusevaldkondade esinemine kindlate valentsuse-elektronide kontsentratsioonide juures. Antud struktuuritüüp on seotud ühe ja sama kindla valentsuse-elektronide kontsentratsiooniga kõigi loendatud sulamite puhul. Antud struktuuritüüp pole aga koguni mitte seotud sama kindlakujulise stöhhiomeetrilise valemiga. Viimane on samasugune ainult sellises kitsamas sulamite rühmas, mille komponentidel samad väärisused, ja muutub üleminekul rühmast rühma ühes komponentide väärisuse muutmisega. Loendatud sulamites on seega valentsuse-elektronide kontsentratsioon otsustavaks parameetriks ühisjoonte leidmisel, mitte aga stöhhiomeetriline valem. Sulamites esinevad ühisjooned ei põhjene seega mitte molekulil, mille esindajaks on stöhhiomeetriline valem, vaid aatomite rivistusel, mille arvuliseks iseloomustajaks on valentsuse-elektronide kontsentratsioon. Viimaseid tulekski tarvitada metalliliste faaside rühmitamise aluseks ja nende iseloomustamiseks, mitte aga esimesi. Kuigi loobumine molekulaarsest valemist ja üleminek struktuuritüübile metallilise faasi iseloomustamiseks on näiliselt loobumine arvuliste suhete tarvitamisest ja üleminek iseloomustamisele geomeetriliste kujutelmade kaudu, on seegi iseloomustamisviis toonud meid jällegi tagasi arvuliste suhetele: valentsuse-elektronide kontsentratsioonile. Osutub, et arvude mõju on isegi veel ulatuslikumaks muutunud. Arvudega pole mitte ainult määratud β -, γ - ja ε -struktuuritüüpide asukohad, vaid arvud määravad samuti neid mõlemaid komponente, mille sulamites üldse võivad esineda kolm käsitletud struktuuritüüpi. Püstitatud valemi alusel võib väita, et sellisteks komponentideks võib olla alati ainult niisugune elementide paar, millest ühel pole käsutada üle ühe ega teisel alla kahe valentsuse-elektroni metallilise rivistuse teostamiseks.

5. Lõpuks järgnegu binaarsetes sulamites korrapäraselt esineva kolme käsitletud struktuuritüübi kirjeldus. β -

ja γ -struktuuritüübis aatomi rivistused omavad kuubilise sümmeetria, ε -struktuuritüübis — heksagonaalse. β -tüüpi kuuluvad kaks alatüüpi: üks neist hästi lihtne, teine aga keerukam. Esimene on nn. kuubiline ruumkesendatud rivistus. Selle algelement, tema ühikrakk on kuup ühe aatomiga igas tipus ja ühe aatomiga kuubi keskmes. Teine alatüüp on nn. β -Mn-rivistus, mille elementide seast omab Mn'i β -modifikatsioon, mis on stabiilne 742° ja 1192° C vahel. β -Mn rivistuse ühikrakk on tuletatav kuubilisest ruumkesendatud ühikrakust kahe võttega. Esiteks, kuubilisest ruumkesendatud ühikrakust tuleb eemaldada raku keskmes asuv aatom. Teiseks, iga tipus olev aatom tuleb asendada 20 aatomist koosneva aatomistikuga, mille üksikasjalisem kirjeldus aga jäägu andmata. γ -tüüpi rivistuse ühikrakk on samuti tuletatav kuubilisest ruumkesendatud ühikrakust, kuid juba kolme võttega. Esiteks tuleb koostada uus kuup 27 ruumkesendatud kuubilisest ühikrakust. Teiseks, saadud suurest kuubist tulevad eemaldada aatom selle keskmest ja aatomid selle tippudest. Kolmandaks, tühikute vähendamiseks, mis on tekkinud aatomite eemaldamise tagajärjena, tuleb järelejäänud aatomid nihutada uutesse asupaikadesse. ε -tüüpi rivistus on nn. heksagonaalse tihedaima pakkimisviisi rivistus. Selle rakud on korrapärased 6-tahulised prismad ühe aatomiga igas tipus ja põhja ning kaane keskmes ja kolme aatomiga prisma poolel kõrgusel.

Rules on Density of Valency Electrons in Binary Alloys.

Contents: (1) Metallic and non-metallic compounds. Rôle of molecular formulae in non-metallic and in metallic compounds. Evidence on the reality of molecules in non-metallic compounds and lack of evidence in metallic compounds. (2) X-ray research has discovered the existence of similar types of structures in binary alloys. For three structural types positions and extensions of ranges of homogeneity are indicated in the Figure; the positions depend on valencies of the components of alloys. (3) Concentration of valency electrons. Positions of homogeneity ranges of β -, γ - and ε -structures with respect to lines of constant concentrations of valency electrons. (4) Existence of certain structural types characterizes alloys. Positions of their ranges of homogeneity depend on concentrations of valency electrons but not on stoichiometric formulae. The existence of β -, γ - and ε -structures depends on the valency of the components. (5) Description of β -, γ - and ε -structures.

Tartu Ülikool
Füüsika instituut
25. 10. 32.

Gaaside erisoojuste arvutamisest.

Adolf Parts.

Soojusmajanduslikkude küsimuste edukaks lahenduseks on tarvilik teada peale ainetes pesitseva varjatud keemilise energia samuti nende võimet enesesse koguda soojusenergiat. Viimase määrab aine hulk ja aine erisoojus. Selle tõttu on tehniline keemik väga huvitatud täpsatest andmetest tahkete, vedelate ja gaasiliste ainete erisoojuste üle.

Põhimõtteliselt on meil selleks alati kaks võimalust: katseline ja teoreetiline. On ainult küsitav, kas teoreetiline arvutusviis suudab anda praktiliselt küllalt usaldusväärseid ja kindlaid andmeid, ning veel enam, kas on mõtet teoreetilisi arvutusi läbi viia, kui katselised andmed kergelt ning täpsalt kättesaadavad.

Ligemalt vaadates katselisi tulemusi gaaside erisoojuste üle, üllatab meid asjaolu, et usaldusväärsete katsetajate poolt leitud väärtused gaaside moolsoojusele erinevad ootamatult tugevasti üksteisest. Nii näit. tõuseb lahkuminek eri autorite poolt leitud moolsoojuses argoni kohta kuni 3,3%, heeliumi — 2%, vesiniku — 1,5%, lämmastiku — 1,5%, hapniku — 1,8%, ammoniaagi — 2,5%, süsihapugaasi — 4,1% ja lämmastikushapendi — 8% jne. Seejuures on arvestatud ainult hoolikaid mõõtmisi. Võime vaid järeldada, et gaaside puhul katselised andmed juba toatemperatuuri ümbruses ei ole eriti usaldusväärsed, ning see maksab veel enam kõrgemate temperatuuride kohta. Gaaside väike tihedus ja sellega seotud väike soojamahutavus ruumala-ühiku kohta ning edasi gaaside väike soojusjuhtivus, mis takistab temperatuurivahede ühtlustamist gaasis, aitavad aru saada sääraestest suurtest erinevustest leitud moolsoojustes. Seepärast kasustatakse gaaside puhul otseste meetodite kõrval väga tihti kaudseid meetodeid moolsoojuste määramiseks, kuigi teistes süsteemides otseseid määramismeetodeid eelistatakse kaudsetele.

Teisest küljest näib gaaside erisoojus teoreetilisele arvutusele võimaldavat võrdlemisi kergelt juurdepääsu. Sest kuna gaasides nende väikese tiheduse tõttu molekulid üksteisest suhteliselt kaugel asuvad, on ka vastastikuse molekulaarse mõju tagajärjel pesitsev energia gaasis võrdlemisi väike, ning selle energia arvutamine teeb harilikult suuri raskusi. Gaasi puhul on seega pearõhk sihitud üksikutes molekulides leiduvale energiale.

Gaaside moolsoojus konstantsel rõhul — C_p ehk moolsoojus konstantsel ruumalal — C_v oleneb kogemuste põhjal esijoones temperatuurist ja rõhust. Temperatuuri tõst-

misega, hoides rõhku või ruumala püsivana, tõuseb moolsoojus harilikult (ehkki on teada mõnede gaasidele temperatuurivahemikud, kus moolsoojus langeb). Samuti muutub moolsoojus, kui hoida temperatuuri püsivana ja varieerida gaasi rõhku ning ka ruumala. Moolsoojuse olenevus rõhust seletub gaasimolekulide vastastikuse mõjuga. Vähendame gaasi rõhku, siis suurenevad molekulide keskmised vastastikused kaugused, iga molekul viibib vähem teise ligiduse asuvas jõuväljas ja üldiselt kahaneb molekulide vastastikune energia. Vähendades gaasi rõhku mõtteliselt nullini, jõuame olekusse, kus gaasimolekulid enam ei oma vastastikust energiat. Sama seisuni võime ka jõuda, kui kujutleme gaasimolekule kehadena, mis ei evi oma ümbruses jõuvälja, ehk kui omavad, siis sellise, mis on täiesti inertne teiste molekulide poolt tekitatud jõuväljade suhtes. Säärane kujuteldav gaas omab kindla moolsoojuse, kuid selle kujuteldava gaasi moolsoojus ei olene enam rõhust. Seda moolsoojust nime-tame vastavalt „moolsoojuseks lõpmata väikese rõhu juures“ — C_{po} ehk „moolsoojuseks lõpmata suure mahu juures“ — $C_{v\infty}$. Termodünaamika näitab, et vähimategi oletusteta saame iga gaasi kohta harilikust moolsoojusest arvutada moolsoojust lõpmata väikese rõhu juures, ja ümberpöörduvalt, kui teame antud gaasi olekuvõrrandit. Samuti võime ka erisoojust konstantsel rõhul arvutada erisoojusest konstantsel mahul ja ümberpöörduvalt. Ning kuna gaasi olekuvõrrandi teadmist võib eeldada, võime pöörda kogu tähelepanu gaasi moolsoojuse C_{po} olenevusele temperatuurist.

On meie idealiseeritud (jõuväljadeta ehk lõpmata väikese rõhu all asuvad) gaasimolekulid üheaatomilised, siis peitub kogu nende soojusenergia translatoorses liikumisener-gias. Selline molekul võib liikuda kolmes suunas, ehk mis on seesama — säärase molekuli täpsa seisu kindlaksmääramiseks on tarvis teada kolm koordinaati. Statistiline mehaanika räägib selle asemel molekuli kolmest vabadusastmest ning näitab, et sel juhul, kui molekul võib endasse koguda liikumisenergiat *p i d e v a l t*, iga vabadusastme kohta tuleb keskmiselt energiat $\frac{1}{2}R \cdot T$. R on siinjuures võrdne 1,9857 kaloriga, kui gaasi on üks gramm-mool, ning T tähendab absoluutset temperatuuri. Meie monoaatomilise gaasi energia tõuseks seega temperatuuri tõstmisel ühe kraadi võrra $3 \times \frac{1}{2}R$ kalori võrra ning see peaks olema ka gaasi erisoojuseks $C_{v\infty}$. On gaasimolekul moodustatud kahest aatomist, mis seotud jäigalt (*starr*), siis võib seesugune molekul omada veel roteerimisenergiat. Molekul võib roteerida kahe peainertstelje ümber, mis lähevad läbi aatomeid

ühendava sirgjoone ning on sellega ja omavahel perpendikulaarsed. Selline molekul omab 5 vabadusastet, sest kaks koordinaati on tarvis molekuli asendi kindlaksmääramiseks tema roteerimisel peainertstelgede ümber. Kui molekul võib endasse koguda ka roteerimisenergiat pidevalt, siis on keskmine roteerimis- ja liikumisenergia pro vabadusaste võrdne. Statistilise mehaanika järgi oleks sellise gaasi moolsoojus $C_{v\infty} = 5 \times \frac{1}{2}R$ kalorit. Sama suur moolsoojus peaks olema kolme- või rohkemaatomilistel gaasidel, kui aatomid molekulis asuvad ühel sirgel. Ja lõpuks gaasid kolme või rohkem aatomiga omaksid maksimaalse erisoojuse $C_{v\infty} = 6 \times \frac{1}{2}R$ kalorit, sest lisaks kaheaatomilistele molekulidele võivad nad ka kolmanda peainertstelje ümber roteerida.

Moolsoojus C_{po} on kõigil gaasidel suurem kui $C_{v\infty}$, sest gaasi temperatuuri tõstmisel konstantse rõhu juures teeb gaas oma paisumisega tööd, ning see arvutub mooli gaasi kohta täpsalt võrdseks $2 \times \frac{1}{2}R$ kaloriga.

Vastavalt ühe-, kahe- ja mitmeaatomilisele gaasile peaksime leidma moolsoojuseks C_{po} vastavalt 4,96; 6,95 ja 7,94 kalorit. Tabelis nr. 1 leiame parimad katselised andmed moolsoojuste kohta mitmesugustele gaasidele 20° C juures. Gaasid on jaotatud kolme rühma. Esimeses on üheaatomilised, teises kaheaatomilised ja mitmeaatomilised sirgete molekulidega ning kolmandas mitmeaatomilised gaasid.

Tabel nr. 1.

Argon	4,96	Lämmastikalahapend	9,00
Heelium	4,96	Atsetüleen	10,40
Lämmastik	6,95	Ammoniaak	8,49
Hapnik	7,01	Väävelvesinik	8,15
Süsinikhapend	6,96	Vääveldioksüüd	9,20
Lämmastikhapend	7,08	Metaan	8,53
Kloorvesinik	6,97	Etaan	10,27
Kloor	8,07	Bensool	ca 20
Süsihapugaas	8,77	Etüüleeter	ca 29

Tabelist näeme, et ainult üheaatomilised gaasid argon ja heelium ning üksikud kaheaatomilised omavad moolsoojusele teoreetilise väärtuse. Kõigil teistel on teoreetilisest suurem moolsoojus. Erinevus esitatud lihtsa „teooria“ abil arvutatud ja tegelikult leitud moolsoojuste vahel on silmatorkav ning mis veel halvem: tegelikult olenevad gaaside moolsoojused temperatuurist, kuid meie gaaside vabadusastmete arv temperatuuri vaheldusel ei muutu. Esitatud teoo-

ria on nii siis abitu selle nähtuse selgitamisel. Et näidata gaaside moolsoojuse temperatuuriolenevuse suurusjärku, on tabelis nr. 2 esitatud moolsoojuse väärtused hapnikule ja etüleenile mitmesugustel temperatuuridel.

Tabel nr. 2.

Hapnik		Etüleen	
t	C _{p0}	t	C _{p0}
+20	7,01	—94,6	8,34
+113	7,16	—41,8	8,99
+208	7,36	+21	10,27
+421	7,84	+98	11,90
+593	8,10	+194	14,14

Järelemõtlikumalt oma gaasimolekuli vaadeldes näeme, et oleme teda lubamatult idealiseerinud. Meie kujuteldud gaasimolekul on lihtsam tegelikust. Mäletatavasti eeldasime molekule moodustavad aatomid jäigalt seotuna. Ning seega oleme teinud tunduva vea. Pole mingit põhjust oletamiseks, et molekuli moodustavad aatomid ei saa üksteise suhtes nihkuda ligemale või kaugemale tasakaaluseisust. On selline nihe kord mingi välise mõjuavalduse, näit. kokkupörke tagajärjel teiste molekulidega toimunud, siis mõjub aatomite vahel jõud, mis püüab neid viia uuesti tasakaaluseisu. Säärase jõu tagajärjel hakkavad aatomid molekulis võnkuma. Koosneb vaatluse all asuv molekul kahest aatomist, siis on ainus võimalik võnkumine mõlemaid aatomeid ühendavat sirget mööda. Võnkuv molekul omab aga teatud ülihulga nii potentsiaalset kui kineetilist energiat võrreldes samasuguse mittevõnkuva molekuliga. Küsimus on: kuidas arvutada võnkumisenergiat?

Mehaanika näitab, et perioodilised liikumised, nagu on seda võnkumine, omavad teatud hulga energiat, mis oleneb võnkuvate kehade vahel valitsevast jõust ja võnkumise amplituudist. Seejuures ilmneb asjaolu, mis teataval määral võõras, sest harilikus, vahenditult meeltega tajutavas maailmas ei leidu sellele analoogiat. On aja jooksul selgunud, et selline näit. kahest aatomist moodustatud molekul ei suuda võnkumisel muuta amplituudi pidevalt, teiste sõnadega, molekul võngub ainult teatud diskreetsete amplituudidega. Ühenduses sellega ei saa seesugune molekul omada energia väärtusi pidevalt, vaid samuti, vastavalt diskreetsetele amplituudidele — diskreetsetl. Edasi selgub, et molekuli energia kasvab või muutub ainult võrdsete osade ehk kvantide viisi. Seejuures ei ole kõigi mõeldavate molekulide võnkumisel esinevad energiakvandid võrdsed, vaid nad olenevad

molekuli võnkumissagedusest. Mida suurema sagedusega võnguvad molekuli moodustavad aatomid üksteise suhtes, seda suurem on vastav energia kvant. Energia kvant on koguni leitud olevat võrdeline võnkumise sagedusega, kusjuures võrdelisustegur on universaalne konstant. Tähen-
dab, ainsaks võnkuvate aatomitega seotud energia-osakeste suuruse määrajaks on võnkumise sagedus. Võnkumise sagedus on omakorda, nagu igal võnkuval süsteemil, määratud võnkuvate kehade massidega ning jõuga, mis esineb nende nihutamisel tasakaaluseisust. Kui oletame nihutamisel esineva jõu võrdeliseks nihkega — füüsik nimetab selliseid jõude harmoonilisteks —, siis võngub süsteem ühe ja sama sagedusega, olenemata sellest, kui suur on võnkumisamplituud ja ka temperatuur. Molekul võib omada nii siis ühe, kaks, kolm jne. energiaosa ehk energia kvanti.

Arvutused näitavad, et energia, mida omab gaas tänu oma molekulides leiduvate aatomite võnkumisele, on seetõttu ainult võnkumise sagedusest ning muidugi temperatuurist. Võnkumisenergia on vastavates tabelites nimetatud kahe rippumatu, s. o. võnkumise sageduse ja temperatuuri funktsioonina juba arvutatult kerge leida. Võnkumisenergia muutumine temperatuuri tõstmisel ühe kraadi võrra — suureneb seejuures keskmine võnkumisamplituud — annab meile selle osa gaasi moolsoojusest, mis langeb võnkumise arvele.

Gaasi erisoojus C_{po} koosneb seega neljast osast: esiteks see osa, mis läheb tööks gaasi paisumisel ning mis on kõigil gaasidel R kalorit; teiseks translatoorne energia, mis on alati $1,5 R$ kalorit; kahe- ja sirgete mitmeaatomiliste molekulide rotatoorne energia R kalorit ehk mitmeaatomilistel molekulidel $1,5 R$ kalorit ning lõpuks kahe- ja rohkemaatomilistel molekulidel võnkumisenergia.

Gaasi erisoojuse lõplikuks arvutuseks peame leidma, kui palju üksteisest erinevaid võnkumisi molekulis võib esineda ning kui suur on nende võnkumise sagedus. On selge, et molekulis leiduvate aatomite arv määrab võnkumiste hulga. Kaheaatomilistel molekulidel on võimalik vaid üks võnkumine, nagu ka eespool nimetatud. Kolme- ja rohkemaatomiliste molekulide võnkumiste arvu määramisel tuleb abiks mehaanika, mis näitab, et n aatomist koosnev molekul omab $3n-6$ võnkumist, kui kõik molekulid ei asu ühel sirgel. Vastasel korral on võnkumiste arv ühe võrra suurem. Seega esineb siis vee molekulis 3 võnkumist, kuna aatomid ei asu ühel sirgel. Süsihappegaasis on aga 4 võnkumist, sest molekul on sirge. Ammoniaagil kui 4-aatomilisel molekulil

on 6 võnkumist ja atsetüleenil 7, kuna molekul on jälle sirge. Etüüleetril on võimalik 39 võnkumist jne.

Võnkumise sageduse määramine ei kuulu keemiku kompetentsi. See jääb peamiselt füüsiko-keemiku ja füüsiku ülesandeks. Molekulis esinevaid võnkumissagedusi määratakse vastavate gaaside spektritest. Nn. ultrapunased-, vöö- ja Raman-spektrid on allikad, millest saadakse tarvilikud andmed. Sel teel on leitud kaheaatomilistele molekulidele järgmisi võnkumissagedusi (arvud on retsiprookseis lainepikkuse ühikuis, ja et saada võnkumissagedust ühes sekundis, tuleb nad korrutada $3 \cdot 10^9$ cm-ga): vesinik — 4153 cm^{-1} ; kloorvesinik — 2887 cm^{-1} ; lämmastik — 2331 cm^{-1} ; süsinikhapend — 2135 cm^{-1} ; lämmastikhapend — 1878 cm^{-1} ; hapnik — 1554 cm^{-1} ; kloor — 552 cm^{-1} . Vee molekuli kolme võnkumise sagedusteks on leitud 1600 cm^{-1} , 3740 cm^{-1} ja 3850 cm^{-1} ; süsihappegaasi neljast võnkumisest on kaks sagedusega 680 cm^{-1} , üks — 1330 cm^{-1} ja üks — 2350 cm^{-1} . Samuti on näit. atsetüleeni seitsmest võnkumisest kaks sagedusega 729 cm^{-1} , kaks — 1329 cm^{-1} , ja ülejäänud kolm 1975 cm^{-1} , 3277 cm^{-1} ja 3365 cm^{-1} .

Optiliselt leitud võnkumissagedustega arvutatud gaasi moolsoojused ühtuvad katsevigade piirkonnas üllatavalt hästi usaldusväärsemate katseliselt määratud andmetega. On asjata tuua võrdlustabelit, jätkub märkusest, et tabelites nr. 1 ning nr. 2 esitatud mõõdetud moolsoojused on ka teoreetiliselt arvutatavad.

Kokkuvõttes suudame 1) seletada moolsoojuste tõusu temperatuuriga ja 2) arvutada moolsoojusi optiliste andmete varal. Eriti viimase tähtsust ei saa küllalt toonitada. Kui veel kord meelde tuletada, et usaldusväärsed andmed, eriti kõrgete temperatuuride juures, on silmatorkavalt puudulikud, siis omab nimetatud teoreetiline arvutusviis erilise tähtsuse.

On the Calculation of Specific Heats of Gases.

For practical purposes it is very important to know the exact values of the specific heats of gases, but the experimental determinations show a difference that may constitute 8% in some cases. We shall, therefore, consider the possibility of calculating the values theoretically.

By applying thermodynamics and statistical mechanics we can calculate the molal heats of gases supposing that the molecules are rigid. It is only in the case of monatomic as well as of some diatomic gases that the experimentally found values agree with those

calculated theoretically, while all the other experimental values have throughout a higher value.

In order to be able to calculate the molal heat with exactitude we must take into consideration that the molecules are not rigid and that they contain different levels of quantized vibrational energy.

In order to calculate the entire vibrational energy of a molecule we must know all the possible vibrations and their frequencies. The frequencies are determined spectroscopically on the basis of the infra red spectra, band spectra, and Raman spectra. According to mechanics the molecules composed of three or more atoms must have $3n-6$ vibrations, where n denotes the number of atoms in the molecule. If all the atoms are arranged in a straight line there is one more possible frequency.

The molal heats calculated with consideration of vibrational energy, agree fairly well with the most carefully made experimental determinations.

Tartu Ülikool

Füüsikalise keemia laboratoorium.

28. 10. 32.

Dipoolmoment ja bensooli struktuur.

L. Tiganik.

Dipoolmomendi mõiste loodi Debye poolt juba 1912. a., kuid alles 1925./26. aastal hakkas ta üldist tähelepanu võitma. Praegu tegeldakse dipoolmomentidega kõigis maailma osades nii praktiliselt kui teoreetiliselt, nii füüsikute kui keemikute poolt. Kuna dipoolmoment moodsa vahendi moodustab struktuuriküsimuste uurimises, on põhjust meie keemikkonna tähelepanu sellele juhtida. Alljärgnevas püüab autor võimalikult lihtsalt dipoolmomendi mõistet selgitada ja näitena käsitleda selle rakendust bensooli struktuuri uurimisel.

I.

Kondensaatori elektrostaatiline maht oleneb tema geometrilisest ehitusest ja teda täitvast meediumist. On meediumiks vaakuum, olgu kondensaatori maht C_0 , on meediumiks mõni aine, „dielektrik“, olgu maht C , siis on selle aine „dielektriline konstant“

$$\varepsilon = \frac{C}{C_0}.$$

Nõnda defineeritud dielektriline konstant iseloomustab antud ainet nagu keemistäpp, murdumisnäitaja jne. mõne parameetri kaasabil (rõhk, temperatuur, tihedus). Samuti nagu murdumisnäitajale, keemistäpile jne. on ka dielektrilisele konstandile sidemeid otsitud aine keemilise ehitusega.

Olgu otsekohe tähendatud, et need püüded ei ole üldiselt maksvaid reegleid avastanud.

Analogiliselt murdumisnäitajale ja molekulaarrefraktsioonile (Lorenz-Lorentz) moodustati Mosotti' ja Clausius'e poolt teoreetilistel kaalutlustel avaldis

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \frac{M}{d} = P,$$

kus M on aine molekulaarkaal, d tihedus ja kus P kannab molekulaarpolarisatsiooni nime. See P avaldis pidi olema suurel määral olenematu temperatuurist ja rõhust. Eksperimentaalsel katsumisel osutus, et paljude ainete korral see tõesti nõnda on, kuid enamasti mitte. Kui Clausius-Mosotti valemi tuletuse aluseid õigeaks võtta, võiks ε ülimalt 10 olla; faktiliselt esineb aga aineid ε -väärtusega kuni 100. Pandi tähele: ainete juures väikese ε väärtusega on eespool defineeritud molekulaarpolarisatsioon enamasti temperatuurist sõltumatu ja ligikaudu võrdne Lorenz-Lorentzi järgi arvutatud molekulaarrefraktsiooniga; ainete juures suure ε -väärtusega on molekulaarpolarisatsioon temperatuurist sõltuv ja molekulaarrefraktsioonist suurem. Kuidas neid olukordi seletada?

Nagu teada, koosnevad aatomid positiivselt laetud tuumadest ja negatiivsetest elektronidest. Küsimusele, kuidas ja millal niisugustest aatomitest koostatud molekulid stabiilse elektriliste laengute süsteemi moodustavad, ei ole klassilise füüsika najal võimalik vastata. Sellepärast lepime esiotsa vaid sedastamisega, et niisugused laengud molekulis esinevad ja kuidagiviisi on jaotatud. Stereokeemiliste kogemuste varal teame, et molekuliks seotud aatomite tuumad on asetatud üksteise suhtes relatiivselt liikumatult või ümber teatud tasakaalukeskme võnkuvaina. Sellest järgneb, et positiivne elekter molekulis teatud süsteemi järgi on jaotatud. Kuidas elektronid tuumade ümber liiguvad, pole samuti teada; kuid on tõenäone, et nende koordinaadid aja poolest keskmiselt kindlaid väärtusi omavad; s. t. ka negatiivsed laengud on molekulis kindla süsteemi järgi jaotatud. Mehaanika eeskujul võime samanimelised laengud „elektrilistes raskuskeskmetes“ koondatuina kujutella — saame molekuli positiivse ja negatiivse elektrilise raskuskeskme. Need keskmed võivad langeda ühte või mitte. Kui nad mitte ühte ei satu, on meil dipoolmolekuliga tegemist. Molekuli laengutejaotus on iseloomustatud nendes poolustes esinevate laengute väärtustega $+e$ ja $-e$ ning nende keskmete kaugusega a . Mehaanika eeskujul, kus jõu ja kauguse korrutist

hüütakse „momendiks“, nimetame siin laengu ja distantssi korrutist dipoolmomentiks μ

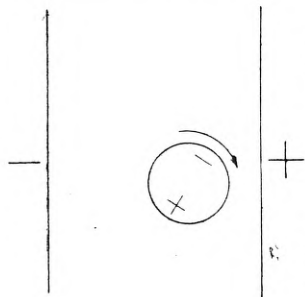


Nõnda on molekuli laengutejaotust iseloomustav suurus, molekulaarne dipoolmoment, ehk molekuli elektrilise ehituse sümmeetriamõõt defineeritud.

Mis suurusjärku on see dipoolmoment? Laeng e on elektrilise elementaarlaengu ($= 4,77 \cdot 10^{-10}$ elektrostaatilist ühikut) ja distantss a molekuli läbimõõdu ($= 10^{-8}$ cm) suurusjärku, sellepärast

$$\mu = 10^{-18} \text{ (g}^{1/2} \text{ cm}^{5/2} \text{ sec}^{-1}\text{)}.$$

Vaatleme nüüd, millistele mõjudele alistub molekul homogeenses, s. o. ühtlases elektriväljas. Oletame eeskätt, et molekuli laengutejaotus välise elektrivälja mõjul ei muutu,



s. o. olgu meie molekul ideaalselt jäik. On vaadeldav molekul dipoolvaba, siis väline elektriväli temale mõju ei avalda. Omab ta aga dipoolmomendi, siis püüab elektrivälja tung teda pöörda: positiivsema otsa negatiivse elektroodi ja negatiivsema otsa positiivse elektroodi poole. Molekul omab pöördemomendi, kuid kohalt ta liikuda ei suuda. Mittehomogeenses elektriväljas liitub sellele veel kohalt

nihkumine. On meil, nagu tavaliselt, suure hulga üksikmolekulidega tegemist, siis omavad nende dipoolteljed soojusliikumise tõttu kõik võimalikud asendid elektroodide suhtes ja elektriväli püüab neid telgi korraldada rööbiti välja tungjoontele. Korratust loov soojusenergia ja orienteeriv elektriväli mõjuvad teineteisele vastu. Seda enam või vähem väljakujunenud korrapärast molekulide rivistumist elektriväljas nimetatakse polarisatsiooniks. Debye näitas, et polarisatsiooni-effekt, mida üks molekul tingib, on

$$\frac{\mu^2}{3kT} \mathcal{E},$$

kus μ on dipoolmoment, k Boltzmann'i konstant, T abs. temperatuur ja $\mathcal{E}$ elektrivälja tugevus. On iseloomustav, et see dipoolmomendi olemasolust tingitud polarisatsioon, nn. orienteerumispolarisatsioon, temperatuurist oleneb.

Meie oletasime enne, et laengud molekulis jäigalt on jaotatud. Kuid see pole tegelikult nõnda. On teada, et need laengud välise elektrivälja mõjul nihkuvad — molekuli elektriline sümmeetria moonduv elektriväljas ja seda enam, mida tugevam on väli ja mida „elektriliselt pehmem“, polariseeruvam, on molekul. Molekuli indutseeritud elektrilisest asümmeetriast tingitud efekti hüütakse deformatsioonipolarisatsiooniks. Ta ei sõltu temperatuurist.

Mõlemad, nii deformatsiooni- kui orientatsioonipolarisatsioonid annavad kokku eespoolkäsiteldud molekulaarpolarisatsiooni:

$$P = P_{\text{def}} + P_{\text{or.}}$$

Deformatsioonipolarisatsioon koosneb omakorda kahest osast: elektronpolarisatsioonist ja aatompolarisatsioonist. Esimene on tingitud elektronide nihkumisest molekulis; ta on võrdne molekulaarse refraktsiooniga lõpmata pikkade valguslainete korral. Aatompolarisatsioon on tingitud aatomite või aatomrühmade nihkumisest elektriväljas. Ta on (printsipiaalselt) arvutatav ultrapunasest- ja ramanspektrist.

Võttes kokku eespoolöeldu analüütilisse avaldisse, saame

$$P = P_{\text{elektron}} + P_{\text{aatom}} + P_{\text{or}} \quad \text{ehk}$$

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{d} = \left(\frac{n^2 \infty - 1}{n^2 \infty + 2} \frac{M}{d} + P_{\text{aatom}} \right) + \frac{4\pi N}{3} \cdot \frac{\mu^2}{3kT},$$

kus ∞ on murdumisnäitaja lõpmata pikkade valguslainete jaoks ja N Loschmidt'i arv. Sulgudes olev osa temperatuurist ei olene.

Selle valemi najal selguvad eespool (lk. 2) tekkinud küsimused: Clausius-Mosotti avaldisega defineeritud polarisatsioon P on temperatuurist sõltumata ja ligikaudu võrdne molekulaarrefraktsiooniga, siis kui $\mu = 0$ (sest P_{aatom} on harilikult väike), s. o. kui meil dipoolvabade molekulidega tegemist; ε omab „anomaalselt“ suured väärtused siis, kui $\mu > 0$.

Selle valemi kaudu toimuvad kõik dipoolmomendi arvutamised, mõõdetud ε ja d väärtuste najal. Selgub, et juhul kui mõõtmisi ühe temperatuuri juures toimetatakse, sulgudes olev avaldis tuntud peab olema; kui aga eri T -väärtuste juures mõõtmisi korraldada, võib klambrit elimineerida. Mõlematel μ määramisviisidel on omad hüved ja pahed; esimene meetod on eksperimentaalselt lihtsam.

Sellega lõpetame need rohkem füüsikalist laadi arutelud ja siirdume dipoolmomendi ja keemilise konstitutsiooni

vahekordade käsitlesele. Kes eesoleva pealiskaudse kirjutisega ei rahuldu, võib põhjalikult selle teemaga tutvuda näit. P. Debye põhjanevas teoses „Polare Molekeln“, Leipzig 1929.

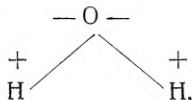
II.

Mõõtes homologsete ridade esindajate dipoolmomente, selgub, et need antud reas üksteisest palju ei erine. Nii on näit. metüül-, etüül-, propüül-, butüül-, amüül- jne. alkoholide dipoolmomendid kõik umbes $1,65 \cdot 10^{-18}$; atsetooni, metüületüül-, metüülpropüül-, metüülbutüül-, dietüül-, dipropüül-, ditertsiaarbutüül-ketoonide momendid keskmiselt $2,73 \cdot 10^{-18}$. Sellest võib järeldada, et momendid ülal loendatud näidetes on tingitud kompleksidest $C-OH$ ja $C=O$. Üldistades võib öelda, et kõiksugu aatomrühmadele eri molekulkonfiguratsioonides enamvähem kindlad dipoolmomendid vastavad.

Kui need nn. polaarsed rühmad karakterseid dipoolmomente amavad, tekib küsimus: kus on siis need momendid lokaliseeritud? Uurimised osutasid, et sidemetes. Nii asub $C=O$ dipoolmoment seoses C ja O vahel. Rühma COH moment koosneb kahest osamomendist: C ja O ning O ja H vahel. Dipoolmomendi mõistet meelde tuletades võib veenduda, et C ja O ning O ja H vahelised momendid rühma COH momendiks geomeetriliselt liituvad: momentide liitumine molekuli sees toimub vektoriaalselt.

Dipoolteooria vahenditeks stereokeemiliste küsimuste käsitlemisel on ülalolevates näidetes puudutatud tõigad: et molekulis esinevatele rühmadele iseloomustavad dipoolmomendid vastavad, ja et need vektoriaalselt liituvad molekuli kogumomendiks.

Vaatleme nüüd mõnda lihtsamat molekuli: H_2 , O_2 , N_2 näit. on dipoolvabad; sellepärast peavad need molekulid sümmeetriliselt ehitatud olema. Üldiselt võib öelda: seostes samaste aatomite vahel dipoolmomente a priori ei esine, küll aga sidemetes erinevate aatomite vahel, nagu näit. HCl , HBr , HJ . Näidetes H_2O , NH_3 , CO_2 ja CH_4 omavad esimesed kaks dipoolmomenti, viimased aga mitte. Sellest võib järeldada, et CO_2 ja CH_4 tsentrosümmeetriliselt on ehitatud, esimesed aga mitte. Energeetilised kaalutlused näitavad, et veemolekul on kolmnurkse struktuuriga:



kuna ammoniaagimolekul püramidaalselt on ehitatud — võrdkülge püramiidi tipus asub N-aatom. Süsinikdioksüdi-molekuli võib kujutella sirgjoonsena.



kuna metaan, klassilise tetraeedri kuju, ka dipoolteooria tulemuste seisukohalt säilib.

Metaani tetraeedriline ehitus seletabki lugejale algul vast võõrastavana tundunud tõiga, et küllastatud süsivesinikud momente ei oma (ülalloendatud alkoholides ja ketoonides alifaatne radikaal osa ei etendanud). See selgub järgmiselt. Tetraeedri ühte nurka on tsentrumist sihitud vektor $0,4 \cdot 10^{-18}$, moment H ja C vahel; kolme ülejäänud nurka on sihitud samasugused vektorid, mis liidetult jälle annavad $0,4 \cdot 10^{-18}$, kuid esimesele vektorile otse vastu on sihitud; sellepärast ongi metaani moment null. Kuna alifaatse H ja CH_3 dipoolmomendid on võrdsed, on nad teineteisega ekvivalentselt asendatavad ja selle tõttu on ka kõigi kuitahes haraliste küllastatud süsivesinik-radikaalide momendid võrdsed.

III.

Tutvunud mõningate lihtsamate molekulliikide esindajatega, siirdume nüüd bensooli vaatlusele. Et probleemi võida käsitleda kvantitatiivsest küljest, toome juba algul mõõdetud bensoolderivaatide

dipoolmomentide tabeli ¹⁾.

Monoderivaadid:		F, J	
fluorbensool	$10^{-18} \cdot \mu = 1,44$	<i>o</i> — fluorjoodbensool	2,09
kloorbensool	1,56	<i>m</i> — fluorjoodbensool *)	1,38
broombensool	1,53	<i>p</i> — fluorjoodbensool *)	0,29
joodbensool	1,38	Cl, Cl	
nitrobensool	3,97	<i>o</i> — dikloorbensool	2,33
toluool	0,39	<i>m</i> — dikloorbensool	1,48
aniliin	1,52	<i>p</i> — dikloorbensool	0,23
F, Cl		Cl, Br	
<i>o</i> — fluorkloorbensool	2,39	<i>o</i> — kloorbroombensool	2,19
<i>m</i> — fluorkloorbensool *)	1,48	<i>m</i> — kloorbroombensool	1,47
<i>p</i> — fluorkloorbensool *)	0,33	<i>p</i> — kloorbroombensool	0,22
F, Br		Cl, J	
<i>o</i> — fluorbroombensool	2,27	<i>o</i> — kloorjoodbensool	2,01
<i>m</i> — fluorbroombensool	1,46	<i>m</i> — kloorjoodbensool	1,39
<i>p</i> — fluorbroombensool	0,26	<i>p</i> — kloorjoodbensool	0,36

1) Harilikus trükkis esitatud väärtused avaldasin Z. physikal. Ch. (B), 13, 425 ja 14, 135 (1931), kuna kursiivis siin esmakordselt ilmuvad.

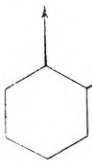
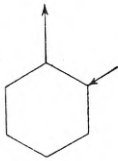
*) Need ained on siin nähtavasti esmakordselt valmistatud.

Br, Br		CH ₃ , Cl	
o — dibroombensool	2,11	o — kloortoluool	1,43
m — dibroombensool	1,45	m — kloortoluool	1,77
p — dibroombensool	0,22	p — kloortoluool	1,94
Br, J		CH ₃ , Br	
o — broomjoodbensool	1,95	o — broomtoluool	1,44
m — broomjoodbensool	1,36	m — broomtoluool	1,75
p — broomjoodbensool	0,32	p — broomtoluool	1,93
J, J		CH ₃ , J	
o — dijoodbensool	1,69	o — joodtoluool	1,31
m — dijoodbensool	1,27	m — joodtoluool	1,63
p — dijoodbensool	0,19	p — joodtoluool	1,79
NO ₂ , Cl		CH ₃ , NH ₂	
o — kloornitrobensool	4,33	o — toluidiin	1,58
m — kloornitrobensool	3,40	m — toluidiin	1,44
p — kloornitrobensool	2,57	p — toluidiin	1,31
NO ₂ , Br		Cl, NH ₂	
o — broomnitrobensool	4,20	o — klooraniliin	1,77
m — broomnitrobensool	3,41	m — klooraniliin	2,66
p — broomnitrobensool	2,65	p — klooraniliin	2,97
NO ₂ , J		Süm-triderivaadid:	
o — joodnitrobensool	3,99	s — trikloorbensool	0,28
m — joodnitrobensool	3,48	s — tribroombensool	0,28
p — joodnitrobensool	2,91	s — trijoodbensool	0,24
CH ₃ , F		s — trinitrobensool	0,70
o — fluortoluool	1,30		
m — fluortoluool	1,68		
p — fluortoluool	1,80		

Valime sellest tabelist mõned esindajad ja kõrvutame nad järgmiselt:

	Cl, Cl	Cl, CH ₃	Cl, NH ₂	CH ₃ , NH ₂	CH ₃ , CH ₃
orto	2,33	1,43	1,77	1,58	0,58
meta	1,48	1,77	2,66	1,44	0,37
para	0,23	1,94	2,97	1,31	0,1

Me näeme, et diklooride korral on moment orto-asendis kõige suurem ja para-asendi poole langeb; samasugust nähtust osutavad ka ksüloolid ja toluidiinid, kuna klooraniliinide ja kloortoluoolide korral näitavad momendid ümberpööratud käiku. Kuidas seda seletada? Arvestades asjaolu, et molekuli kogumoment liitub vektoriaalselt osamomentidest, peame oletama, et võrreldes bensooli tuumaga kloori moment vastupidi on suunatud metüül- ja amiinrühma momendile; skemaatiliselt:

	Rühm	Moment $\times 10^{-18}$
	—F	—1,44
	—Cl	—1,56
	—Br	—1,53
	—J	—1,38
	+NO ₂ —	—3,97
	—CH ₃ +	+0,39
	—NH ₃ +	+1,52

Kaalutlused näitavad, et aromaatselt seotud vesiniku moment on null, sellepärast representeerivad monosubstitutsiooniderivaatide momendid vahenditult substitutsioonrühmade karakterseid dipoolväärtusi. Andes rühma momendile, mille positiivne poolus bensooli tuuma poole on pöördud, positiivse märgi, saame ülaloleva rühmi dipoolmomendilt iseloomustava tabeli, mille najal alljärgnevad arvutused teostame.

Aluseks võttes Kekulé tasapinnalist bensooli mudelit, moodustaksid valentside suunad orto-asendis 60°-se, meta-asendis 120°-se ja para-asendis 180°-se nurga. Moment μ , mis koosneb kahest osamomendist μ_1 ja μ_2 , väljendub siis järgmiselt:

$$\mu_{\text{orto}} = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 + \mu_1 \mu_2}$$

$$\mu_{\text{meta}} = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 - \mu_1 \mu_2}$$

$$\mu_{\text{para}} = \mu_1 - \mu_2$$

ja diderivaatide korral samaste rühmadega:

$$\mu_{\text{orto}} = \mu\sqrt{3}; \quad \mu_{\text{meta}} = \mu; \quad \mu_{\text{para}} = 0.$$

Kõrvutame nüüd sel teel ülaloleva tabeli najal arvutatud momendid mõõtmise teel saadud väärtustega.

Halogeentoluolid:

		CH ₃ , F	CH ₃ , Cl	CH ₃ , Br	CH ₃ , J
orto	mõõdetud	1,30	1,43	1,44	1,31
	arvutatud	1,29 +0,01	1,41 +0,02	1,38 +0,06	1,23 +0,08
meta	mõõdetud	1,68 (?)	1,77	1,75	1,63
	arvutatud	1,67 +?	1,78 —0,01	1,75 +0,00	1,61 +0,02
para	mõõdetud	1,80	1,94	1,93	1,79
	arvutatud	1,83 —0,03	1,94 +0,00	1,91 +0,02	1,77 +0,02

Siit selgub, et erinevused (tabelis kursiivis trükitud) tegelikult leitud ja arvutatud väärtuste vahel on väga väikesed. Lahkuminekute süstemaatilise käigust võib juttu olla ehk ainult orto-asendis. Selle tabeli najal jääb paratamatult

mulje, et meie arvutuse alused on õiged: et bensooli tuum on tasapinnaline ja et naabruses olevad valentsid lõikuvad 60°-ste nurkade all.

Praegukonstateeritus paneb pisut kahtlema järgmine tabel.

Dihalogeenderivaadid:

		F, Cl	F, Br	F, J
orto	mõõdetud	2,39	2,27	2,09
	arvutatud	2,60 $-0,21$	2,57 $-0,30$	2,44 $-0,35$
meta	mõõdetud	1,48	1,46	1,38
	arvutatud	1,50 $-0,02$	1,49 $-0,03$	1,41 $-0,03$
para	mõõdetud	0,33	0,26	0,29
	arvutatud	0,12 $+0,21$	0,09 $+0,17$	0,06 $+0,23$
		Cl, Cl	Cl, Br	Cl, J
orto	mõõdetud	2,33	2,19	2,01
	arvutatud	2,70 $-0,37$	2,68 $-0,49$	2,55 $-0,54$
meta	mõõdetud	1,48	1,47	1,39
	arvutatud	1,56 $-0,08$	1,55 $-0,08$	1,48 $-0,09$
para	mõõdetud	0,23	0,22	0,36
	arvutatud	0 $+0,23$	0,03 $+0,19$	0,18 $+0,18$
		Br, Br	Br, J	J, J
orto	mõõdetud	2,11	1,95	1,69
	arvutatud	2,65 $-0,54$	2,52 $-0,57$	2,39 $-0,70$
meta	mõõdetud	1,45	1,36	1,27
	arvutatud	1,53 $-0,08$	1,46 $-0,10$	1,38 $-0,11$
para	mõõdetud	0,22	0,32	0,19
	arvutatud	0 $+0,22$	0,15 $+0,17$	0 $+0,19$

Differentsid mõõtmise ja arvutuse vahel on juba palju märgatavamad, eriti orto-asendis. Seda pannakse nn. „orto-effekti“ arvele. Siin on esmakordselt näidatud selle efekti käiku substitueerivate rühmade raskemisega. Meta-asendis on see „orto-effekt“ juba palju väiksem. Para-asendi kohta võib öelda, et mõõdetud väärtused arvutatute omadest on kõik umbes 0,2 võrra suuremad. See võib oleneda sellest, et eespool (lk. 47) käsitletud aatompolarisatsiooni õieti pole arvestatud; on see nii, avaneks siin selle najal võimalus, ümberpöörduvalt, arvutada aatompolarisatsiooni paradihalogeenide jaoks. Kuid seletus võib ka järgmine olla: alterneerivate kaksiksidemete tõttu tuumas jaotub paradiha-

logeenbensoolimolekul kaheks mitte samaväärseks pooleks, mille tulemuseks (induktsiooni pärast) on väike moment.

Mainitud orto-effekti seletatakse üksikmomentide mõjuga üksteisele. See mõju võib mitmeti avalduda: samasihilised momendid püüavad üksteisest eemalduda, mille tõttu momentidevaheline nurk suureneb, kuna vastusihilised momendid ligemale tõmbudes nurka vähendavad. Kuid ka ilma nurga muutusteta võivad momendid puhtinduktsiooni teel ennast mõjustada ja samasihiliselt kui eelmisegi seletuse juures. Millisel määral üks või teine nähtus tõesti aset leiab, on definiitiivselt raske öelda. Nagu allpool nitrohalogeenide juures näeme, esineb ka paraderivaatide juures kaunis märgatav „orto-effekt“, mida loomulikult nurkade muutusega enam seletada ei saa. Sel juhul jääks ainult induktsioonile toetuv seletus. Olgu veel tähendatud, et see induktsioon võib toimuda läbi ruumi, nagu harilikult, kuid ka tuuma kaudu.

Momendi m poolt indutseeritakse kauguses r rühmas polariseeritavusega α moment

$$m_{\text{ind}} = - \frac{m\alpha}{r^3} \left\{ \cos(m, m_{\text{ind}}) - 3 \cos(m, r) \cos(m_{\text{ind}}, r) \right\}.$$

Kui röntgeninterferentsmõõtmistele tuginevalt üksikmomentid lokaliseerida kõige tõenäosemates kohtades (et r väärtust kindlaks määrata), saame eeloleva valemi alusel momente arvutada induktsioonist tingitud orto-effekti arvestades.

Seesuguse arvutuse bensooldiderivaatide kohta avaldasid esmakordselt Smallwood ja Herzfeld¹⁾, jättes oma esimeses valemis tuumas C—C vahel indutseeruvad momendid tähele panemata, kuna teises valemis ka neid arvestatakse. Järgmises tabelis on kõrvutatud otsesed mõõtmisandused Smallwood-Herzfeldi I-se ja II-se valemi järgi arvutatutega:

		Cl, Cl	Cl, Br	Cl, J	Br, Br	Br, J	J, J
orto	mõöd.	2,33	2,19	2,01	2,11	1,95	1,69
	S. H. I	2,35	2,24	2,13	2,14	2,09	1,72
	S. H. II	2,13	2,01	1,81	1,92	1,76	1,53
meta	mõöd.	1,48	1,47	1,39	1,45	1,36	1,27
	S. H. I	1,52	1,49	1,43	1,46	1,39	1,29
	S. H. II	1,45	1,42	1,34	1,38	1,30	1,20
para	mõöd.	0,23	0,22	0,36	0,22	0,32	0,19
	S. H. I	0	0,07	0,29	0	0,22	0
	S. H. II	0	0,07	0,29	0	0,22	0

1) H. M. Smallwood and K. F. Herzfeld, J. Am. chem. Soc. 52, 1919 (1930).

Tabelist selgub, et o- ja m-asendis valem I mõõtmistele lähemaid resultaate annab kui II. Paraderivaatide kohta maksab ka siin eespoolöeldu. Jääb mulje, et dihalogeenderivaatide korral orto-effekt induksiooniga täiesti seletub.

Vaatleme veel nitrohalogeenbensoole, kõrvutades järgmises tabelis katse andmeid Smallwood-Herzfeldi esimese ja teise valemi ning plaanse vektoriaalse additsiooni (Thomson) tulemustega.

		NO ₂ , Cl	NO ₂ , Br	NO ₂ , J
orto	mööd.	4,33	4,20	3,99
	S. H. I	4,60	4,78	5,97
	S. H. II	4,18	4,17	4,61
	Thoms.	4,94 —0,61	4,92 —0,72	4,81 —0,82
meta	mööd.	3,40	3,41	3,48
	S. H. I	3,49	3,56	3,73
	S. H. II	3,39	3,45	3,59
	Thmos.	3,46 —0,06	3,47 —0,06	3,49 —0,01
para	mööd.	2,57	2,65	2,91
	S. H. I	2,51	2,65	2,97
	S. H. II	2,51	2,64	2,96
	Thoms.	2,41 +0,16	2,44 +0,21	2,59 +0,32

Siin lähevad mõõtmised ja arvutused hoopis märgatavamalt lahku kui varematal juhitudel. Katse andmeile kõige ligemaid tulemusi osutab Smallwood-Herzfeldi II valem. Lihtne plaanne additsioon annab mõõtmisresultaatidest väga erinevaid saadusi. Kui võtta need differentseid (tabelis kursiivis trükitud) orto-effekti mõõduks, on meil jälle hea juhus selle käiku jälgida, ja nimelt kõigis kolmes asendis. Pole huvituseta ära märkida, et para-asendi „orto-effekt“ meta oma tugevasti ületab, mis ongi arusaadav 1,3 asendite ligikaudu ristioleku tõttu, ja et orto- ja para-asendite efektid on vastupidised.

Kokku võttes eespoolöeldu ja sellest järeldusi tehes võime väita: bensooli tuum on oluliselt tasapinnaline, Baeyer'i, Ladenburg'i, Vaubel'i ja teiste mitte-tasapinnalised bensoolimudelid ei vasta tõsiolule. Kekulé plaanne kuusnurk rahuldab dipoolteooria tulemusi kõige paremini. Substituendid mõjustavad teineteist ja bensooli nurki, mis avaldub orto-effektis. See dipoolmomentide abil tajutav mõjustus on peamiselt induktiivset laadi. Induksiooneffekti arvestus on veel puudulik, ja järgmistel kaalutlustel: dihalogeenbensoolide juures rahuldab I, halogeennitrobensoolide

korral II Smallwood-Herzfeldi valem; halogeentoluoolide puhul saaksime hoopis halbu tulemusi. Miks niisuke inhomogeensus? Minu arvates ei tohi nitrorühma momenti ekvivalentselt halogeenidega bensooliderivaadis lokaliseerida. See koht vääriks parandust. Edasi on ju üllatav, miks halogeentoluoolid orto-effekti ei osuta. Viimane peaks siin samuti esile pääsema kui näit. dihalogeenide juures, kuid vastupidise märgiga. Dilemmast pääseme lihtsalt oletusega, et bensooli valentsid vaheldumisi natuke (mõni kraad) ühele ja teisele poole tuuma tasapinnast välja on painutatud, selle tõttu pisut suureneks ortovalentsidevaheline nurk ja orto-effekt pääseks ühtlaselt mõjule nii halogeentoluoolide kui dihalogeenbensoolide juures. Seesugune valentside asetus tingiks süm-triderivaatide korral lõplikud väikesed momendid. Mõõtmised andsidki selles mõttes positiivseid resultate, nagu järgnev tabelikene näitab; kuid nagu ennegi paradihalogeenderivaatide korral võib nende reaalsuse kohta aatom-polarisatsiooni täpsa arvestamatuse tõttu kahtleva seisukoha võtta.

Rühmad	μ süm-tri $\times 10^{-18}$
NO ₂	0,70
Cl	0,28
Br	0,28
J	0,24

Igal juhul pole objektiivne süm-triderivaatide momentidest tuletatavaid valentside ülalmainitud väljakalde-nurki definitiivseteks lugeda. Suurem arvutus Smallwood-Herzfeldi mõttes, kuid skitseeritud juhistel, annaks hoopis usutavama bensoolituuma struktuuri: ta annaks valentside väljakalde nurga, momentide täpsamad asendid ja kaugused üksteisest ja võib-olla osaltki seletaks Vorländer'i alterneerivaid polaarsusi bensooli nurkades.

Dipolmoment und Bensolstruktur.

Wesen und Bestimmung von Dipolmomenten werden erläutert. An einigen einfachen Beispielen werden Zusammenhänge zwischen stereochemischem Bau und Dipolmoment behandelt. Die Seite (47 u. 50) gebrachten Dipolwerte sind teils den Z. physikal. Ch. (B) 13, 425; 14, 135 (1931) mitgeteilten Messungen entnommen, teils neu (kursiv). Die beobachteten Werte werden mit den nach Thomson u. Smallwood-Herzfeld berechneten verglichen. Der Gang des Ortoeffektes vom F zum J wird in allen drei Substitutionslagen gezeigt und besprochen;

er wird hauptsächlich auf Induktion zurückgeführt. Die Unzulänglichkeiten der bisherigen quantitativen Berücksichtigung der Induktionswirkungen werden besprochen und auf Möglichkeiten ihrer Behebung hingewiesen.

Tartu Ülikool

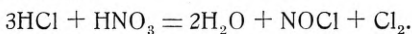
Füüsikalise keemia laboratoorium.

1. 11. 32.

Kuningvee tekkimise kineetikast ja keemilisest tasakaalust.

August Paris.

1. Hoolimata sellest, et kuningvett tuntakse juba alates VIII sajandist (Geber), on ta siiski veel võrdlemisi vähe uuritud. E. Davy¹⁾, A. Baudrimont'i²⁾, Gay-Lussac'i³⁾, H. Goldschmidt'i⁴⁾ uurimuste põhjal me teame, et kuningvees esinevad peale lähteainete salpeeter- ja soolhape — nitrosüülkloriid ja kloor, mis tekivad vastavalt reaktsioonile



Nitrosüülkloriid on piiratud lahustuvusega. Kuningvee tekkimisel eraldub kinnises nõus osa sellest tumepunase vedelikuna nõu põhja. Meil on sel puhul tegemist kolmefaasilise süsteemiga, kus üksikute faaside vahel on teatud kindel tasakaalu-olukord valitsemas. Seda tasakaalu on faaside seaduse seisukohalt uurinud E. Briner⁵⁾ ja E. Briner, R. Heberlein, A. Rothen⁶⁾ ja otsusele jõudnud, et see tasakaal on monovariantne. Süsteemi monovariantsus väljendub selles, et kõige kolme faasi koeksisteerumise puhul igale temperatuurile vastab teatud kindel aururõhk: 0° C juures — 2,84 atm., 21° C — 5,2 atm. ja peale selle ka vesifaasis teatud kindel elektrijuhtivus: 0° C juures — 0,324, 20° C — 0,465. Peamiselt sellega piirduvadki meie teadmised kuningvee füüsikalise tasakaalu kohta. Mis puutub aga keemilisse tasakaalusse, siis pole ei sellest ega ka kuningvee tekkimise kineetikast peaaegu midagi veel teada. Selle küsimuse osaliselegi selgitamisele on pühendatud alljärgnevad read.

1) Ann. Phil. 9, 355.

2) Ann. Chim. et Phys. 17, 24 (1846).

3) Ann. Chim. et Phys. 23, 203 (1848).

4) Lieb. Ann. d. Chemie 205, 372 (1880).

5) Compt. r. 162, 387 (1916).

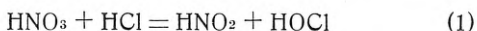
6) Helv. 9, 951 (1926).

2. Kuningvee tekkimisega käib käsikäes salpeeterhappe redutseerimine soolhappe toimet. Ühes eelmises töös⁷⁾ näitasin, et säärasel korral on sobivaks reaktiiviks merkuurisalitsüülhape. Salpeeterhappe redutseerimisel tekkinud produktid, nagu nitrosüülkloriid ja lämmastikoksüüdid reageerivad merkuurisalitsüülhappega, andes värvilise ühendi, mis leelises keskkonnas (ammoniaagilises) kolorimeetrimiseks omab küllalt sobiva oranži värvuse.

Käesoleva uurimuse puhul ongi kasutatud seda reaktiivi. Standard-lahustena tarvitati 0,01 n. KNO_2 -lahust, mille tiiter kindlaks määrati permanganaat-meetodi abil.

Uurimisobjekti — kuningvee — valmistamiseks kasutati konts. soolhapet (e. k. 1,19) ja konts. salpeeterhapet (e. k. 1,4). Neid võeti tavalises vahekorras — ruumalaliselt 3:1. Nii kineetiliste kui ka tasakaalu küsimuste selgitamiseks tarvitati mitmesugust lahjendust, nagu allpooltoodud andmete juures on nimetatud. Katseid korraldati 18°C . juures.

3. Pole kahtlust, et eespooltoodud kuningvee tekkimise reaktsioonivõrrand väljendab antud süsteemis toimuvate üksikreaktsioonide kokkuvõtet. Reaktsiooni-kineetika on aga mõõduandvaks üksikreaktsioonidest vaid see, mis kulgeb kõige aeglasemalt. On tõenäolik, et selliseks reaktsiooniks osutub salpeeterhappe redutseerimine salpeetrishappeks või tesiti väljendatud — soolhappe oksüdeerumine alakloorishappeks. Reaktsioonivõrrand säärasel korral oleks



On küllalt põhjusi väita, et antud reaktsioon toimub dissotsieerumatute molekulide vahel, — vähemalt peaks see maksev olema salpeeterhappe kohta. Selle primaarse reaktsiooni juures tekkinud salpeetrishape ja alakloorishape reageerivad soolhappega ja annavad ühelt poolt nitrosüülkloriidi ja teiselt poolt kloori. Need viimased reaktsioonid toimuvad kahtlemata palju kiiremini kui ülalantud primaarne reaktsioon, ja seda arvestades võiks eeldada, et antud reaktsiooni puhul on meil tegemist reaktsioonikineetiliselt dimolekulaarse reaktsiooniga.

Et selgusele jõuda, kuivõrd tehtud oletused tõele vastavad, tuleb neist ja katselistest andmetest lähtudes arvutada reaktsioonikiiruse konstant. Selleks on tarvis teada kõigepealt vastavate hapete dissotsieerumatuid hulki antud lahuses. Neid määrata on aga raske. Kuid kaudsel teel on või-

7) Keem. teat. 1, 14 (1932).

malik siiski otsustada nende hulkade üle, kui vaadelda vastavate happelahuste auru koostist ja nimelt, hapete partsiaalrõhke. Aurus esinevad hapete hulgad on ju teatud tasakaalus nende hulkadega, mis lahuses esinevad. Nagu paljust vaatlustest nähtub, on siin mõõduandvaks just dissotsieerumatu osa. Seda asjaolu arvestades võime reaktsiooniikiirust antud juhul järgmiselt väljendada:

$$\frac{dx}{d\tau} = kp'p'',$$

kus x tähendab reageerunud aine hulka salpeetrishappena seda võttes, τ — aega, p' — soolhappe partsiaalrõhku, p'' — salpeeterhappe partsiaalrõhku ja k — reaktsiooniikiiruse konstanti.

Nii salpeeter- kui ka soolhappe partsiaalrõhud on teada erisuguste temperatuuride ja lahuste kontsentratsioonide jaoks. Aga seda pole teada nende hapete segu jaoks. Ligikaudse väärtusega rahuldumisel võime seda arvutada, lähtudes üksikute komponentide vastavatest väärtustest. Täpsalt võttes muutuvad reaktsioonikomponentide hulgad reaktsiooni kulgemisel. Kuid need muutused on võrreldes lähteainete hulkadega väikesed (0,01—0,7%) ja sellepärast me ei tee suurt viga, kui reaktsiooniikiiruse konstandi arvutamisel p' ja p'' tähendusi vaatleme kui konstantseid suurusi. Seda silmas pidades saame ülalantud differentsiaalvõrrandist reaktsiooniikiiruse konstandi jaoks lihtsa avaldise

$$k = \frac{x}{\tau p' p''}, \quad (2)$$

mida järgnevais tabelis kasustatud reaktsiooniikiiruse konstandi arvutamiseks.

Tabel 1.

HCl — 5,460; HNO₃ — 2,057 m.
 $p' = 0,0872$; $p'' = 0,00455$.

τ (min.)	x	k
18	0,000123	0,018
37	0,000211	0,015
77	0,000455	0,015
104	0,000614	0,015
130	0,000776	0,015

Tabel 2.

HCl — 6,37 m; HNO₃ — 2,40 m.
 $p' = 0,279$; $p'' = 0,00631$.

τ (min.)	x	k
11	0,000394	0,0020
30	0,000886	0,0017
51	0,00152	0,0017
72	0,00209	0,0017
90	0,00261	0,0017
120	0,00344	0,0016
150	0,00405	0,0015

Tabel 3.

HCl — 7,64 m; HNO₃ — 2,88 m.

p' = 1,251; p'' = 0,00971.

τ (min.)	x	k
8	0,00261	0,027
25	0,00583	0,019
37	0,00782	0,017
55	0,0119	0,018
70	0,0140	0,016
84	0,0159	0,016

Nagu tabelis toodud k-väärtustest näha, ei muutu need üldiselt kuigi palju hapete kontsentratsiooni muutumisega. Kõrvalekaldumised seletuvad osalt sellega, et vastavad p-väärtused on arvutatud komponentide üksikväärtustest ja need võivad teatud määral erineda tõelistest väärtustest. Teiselt poolt pole arvestatud reaktsiooni puhul tekkinud produktide toimet. Kuigi need reaktsiooni alul on väikesed, võivad nad siiski tabelis 3 antud x-väärtusi juba tunduvalt mõjustada ja põhjustada k-väärtuste muutumist reaktsiooni kulgedes. Seda kõike võiks ju siin arvestada, kuid ka esitatud kujul räägivad saadud andmed küllalt selgelt reaktsiooni dimolekulaarsuse kasuks.

4. Mis puutub lõpuks kuningvee keemilisse tasakaalusse, siis nähtub juba eespool füüsikalise tasakaalu iseloomustamiseks toodud andmeist, et harilikel rõhu tingimusil valmistatud kuningvesi pole püsiv, sest selles toimuvate reaktsioonide tõttu eralduvad talt gaasilised produktid ja süsteemi tasakaalustamine nõuab teatud rõhku. Kuid lahjendades kuningvett võime jõuda lahusteni, mis tasakaalus ka harilikel tingimusil. Tasakaalu-seisu iseloomustab teatud kindel x-väärtus.

Teoreetiliselt põhjendatud tasakaalu-konstandi arvutamine pole kuningvee puhul lihtne. Puhtpraktilisest seisukohast lähtudes oleks vahest otstarbekohasem anda selle asemel mingisugune võimalikult lihtne empiiriline võrrand. Säärase võrrandina võiks kasutada järgmist:

$$\lg \bar{x} = -\frac{A}{y_0} + B, \quad (3)$$

kus $\lg \bar{x}$ — tähendab tasakaalu-seisu iseloomustavat salpeetrisshappe või sellele vastavate ühendite kontsentratsiooni logaritmi, y_0 — kuningvee hulka ühes ruumala-ühikus, A ja B — empiirilisi konstante. Iseenesestki mõista on see võrrand maksev vaid säärase lahjenduste puhul, kus tasakaal

praktiliselt juba harilikel tingimusil on püsiv. Mõned andmed illustreerigu seda.

Tabel 4.
A = 3,20; B = 2,99.

$\bar{x}$	$-\lg \bar{x}$	vee hulk 1 ccm kuningvee kohta	y_0	$\bar{x}$ arvut.
0,00038	3,421	1	0,500	0,00039
0,00245	2,611	0,75	0,571	0,00243
0,0155	1,810	0,50	0,667	0,0156

Väiksemate lahjenduste puhul pole loota enam kokkukõla ja seda neil arusaadavail põhjustel, millest eespool juttu olnud. Vastavad x -väärtused oleksid aga: lahjenduse juures 0,25 ($y_0 = 0,80$) — 0,0647 ja lahjendamata kuningvee puhul ($y_0 = 1,0$) — 0,112.

On the Kinetics of Formation and Chemical Equilibrium of Aqua Regia.

In a previous publication (*Keemia Teated* p. 14) it was pointed out that mercurisalicyclic acid is a suitable reagent for colorimetric determinations of nitrous acid in the presence of great amounts of hydrochloric acid. It is by means of such a reagent that the kinetics of formation of aqua regia in various dilutions has been studied. Supposing that in the case of formation of aqua regia the slowest reaction is the reduction of nitric acid to nitrous acid, this reduction leading to the oxidation of hydrochloric acid to hypochlorous acid, we may consider the studied reaction to be dimolecular. The velocity constant of the reaction was calculated on the assumption (1) that this reaction takes place between the molecules of nitric acid and hydrochloric acid, which may be regarded as undissociated, and (2) that the undissociated parts of acids are proportional to the corresponding partial vapour pressures. Although the values of partial pressures were calculated from those of the corresponding acids and may, therefore, be regarded only as approximate values, the calculated velocity constants are in sufficient agreement with the assumed dimolecularity of the reaction. Finally it is shown that the equilibrium concentration of reduced nitric acid (nitrous acid, nitrosyl chloride), say x , may be expressed by the empirical equation (3) where y_0 denotes the initial amount (vol.) of aqua regia in 1 cc. of the reacting mixture, and A, B are constants. This simple equation is correct in the case of diluted aqua regia, where under ordinary conditions the equilibrium may be considered as stable.

Tartu Ülikool

Füüsikalise keemia laboratoorium

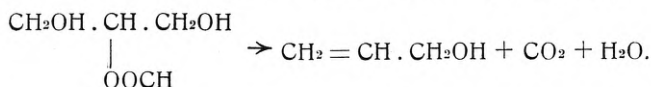
5.11.32.

Allüülalkoholi valmistamisest.

Johannes Põlluman.

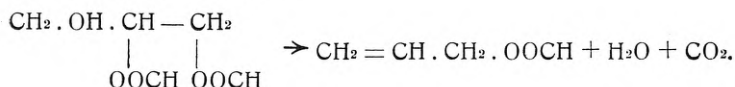
Teatavasti reageerib sipelghape glütseriiniga, andes vastavalt katsetingimustele 2-monoformiini, 1,2-diformiini või nende segu ¹⁾. Neist ühendeist tekib omakord termilisel lagunemisel (220—260° C) allüülalkohol ja allüülformiaat.

2-monoformiini laguneb järgmise reaktsiooni järgi:

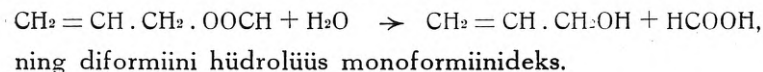


Reaktsiooniproduktis esinevad peale nende ainete, mis näidatud reaktsioonivõrrandis, veel — sipelghape, glütseriin, allüülformiaat ja akroleiin.

1,2-diformiini termolüüs toimub peamiselt vastavalt reaktsioonivõrrandile



Kuna reaktsiooniproduktide hulgas esinevad veel sipelghape, allüülalkohol ja glütseriin, siis on võimalik ka



R. Delaby ja P. Dubois ¹⁾ katsed on näidanud, et 2-monoformiinist lähtudes allüülalkoholi (allüülalkohol + allüülformiaat) üldsaagis on 57%, kuna diformiini puhul see ulatub kuni 72%. Diformiinist saadud allüülalkoholist esineb ca. 80% allüülformiaadi näol.

Samad autorid ²⁾ esterdavad allüülalkoholi valmistamiseks võimalikult veevaba glütseriini sipelghappega glütseriindiformiiniks (vaakuum ja madal temperatuur). Saadud estri termolüüsil (220—250° C), hoidudes seejuures ülekuumutamisest, saadakse lõpuks 70% (teor.) allüülalkoholi, mis keeb 96—98° C. Jääki (glütseriini) jääb sel korral ca. 9% kasutamata.

O. Kamm ja C. S. Marvel'i ³⁾ meetodi järgi lagundatakse peamiselt glütseriini sisaldavaid monoformiine. Et

1) R. Delaby ja P. Dubois. Compt. rend. 187, 767, 949 (1928).

2) R. Delaby ja P. Dubois. Compt. rend. 188, 710 (1929).

3) O. Kamm ja C. S. Marvel. Organic Syntheses I, 15 (1921).

säärase segu termolüüsil ($220\text{--}260^\circ\text{C}$) jääb reageerimata palju glütseriini, siis estrifitseeritakse ja lagundatakse tekkinud formiaate korduvalt. Tarvitatakse 1 mooli glütseriini kohta kokku 1,5 m. 85%-list sipelghapet. Kuumutatakse vahenditult gaastulel. Saadakse allüülalkoholi kuni 47% teor. Reaktsiooni jääk on 6—12% võetud glütseriinist. Tähendada tuleb veel, et siin tekib võrdlemisi rohkel määral akroleiini.

Et allüülalkohol eemaldatakse termolüüsivast segust destillatsiooni teel, siis lendub koos allüülalkoholi aurudega ja süsihapugaasiga tunduv hulk formiini ja glütseriini. Neid kasustades läks A. Dewael⁴⁾ korda saagist tõsta kuni 66% teor.

Võrreldes neid kaht meetodit võib öelda, et R. Delaby ja P. Dubois viisi abil saadakse peaaesjalikult allüülformiaat. Vastavate parandustega võiks seda viisi kasustada otseseks allüülformiaadi valmistamiseks, kuna Kamm ja Marvel'i meetodi järgi allüülalkoholi valmistades tuleb arvestada akroleiini tekkimist, sest reaktsioonisegu sisaldab palju glütseriini ja termolüüs kestab küllalt kaua.

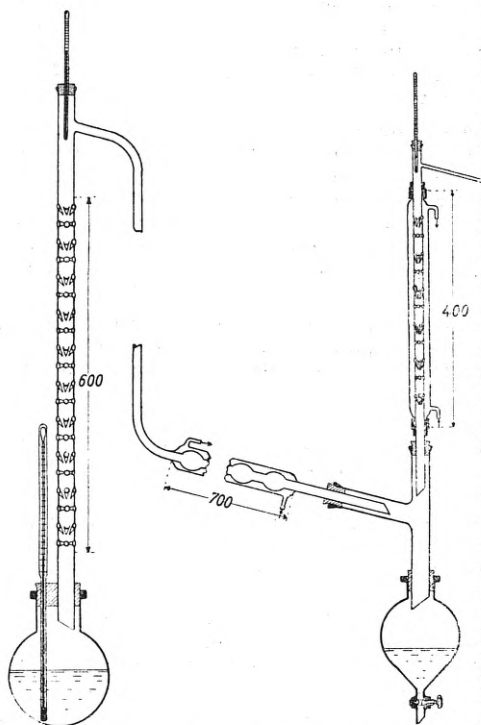
Et allüülalkoholi tarvitatakse paljude orgaaniliste sünteetide juures, siis oleks praktilise tähendusega muuta tema valmistamise viisi hõlpsamaks. Seda on võimalik saavutada, kui sünteesi läbi viia nii, kuid allpool kirjeldatud.

Aparatuur: Vastava mahuga Jena klaasist kolb tuleb varustada põhjani ulatuva termomeetriga ja ca. 60 cm pika ning ca. 2 cm läbimõõduga Vigreux deflegmaatoriga, mille ülemisse otsa on asetatud termomeeter. Deflegmaatori kõrvaltoru olgu ühendatud pika (ca. 70 cm) jahutiga, mille alumine ots on ühendatud Y-toruga. Y-toru ülesse suunatud otsa tuleb asetada püstjahuti, kuna alumine ots läheb lühivarrelisse jaotuslehtrisse. Oluline selles aparatuuris on deflegmaator, mille ülesanne on jahutada üle 200°C kuumi gaase, ning tagasi kondenseerida glütseriini ja selle formiaate.

Töö käik. Vastavad hulgad glütseriini ja sipelghapet asetatakse kolbi ühes mõningate põletatud savi tükikestega (keemise hõlbustamiseks). Kuumutamist toimetatakse lahtise Bunseni leegiga. Temperatuuri tõusmisel üle 100°C algab keemine. Jaotuslehtrisse destilleerub glütseriini esterdamisel tekkinud vesi koos sipelghapega. Kogutakse destillaat I kuni 200°C (sel temperatuuril lõpeb esterdumine). Jätkates kuumutamist algab ca. $220\text{--}225^\circ\text{C}$ juures äge termolüüs ühes destillatsiooni kiirenemisega.

Protsessi reguleerimiseks hoitakse deflegmaatori ülemise otsa temperatuur alla 110°C , et takistada glütseriini ja selle formiaadi üledestilleerumist. On temperatuur reaktsiooninõus tõusnud 260°C ja destillatsioon väga aeglaseks muutunud, siis võib lugeda kõik formiinid praktiliselt lagunenuiks. Lõpetatakse kuumutamine. Kogutud destillaat II ($200\text{--}260^\circ\text{C}$) koosneb allüülalkoholist, allüülfor-

4) A. Dewael. C. 1930, I, 2717.



miaadist, sipelghapest ja veest, kuna reaktsioonikolbi jäänud poolvedel jääk on glütseriin.

Jäägil lastakse jahutada, lisandatakse uuesti sipelghapet ja toimitakse nagu reaktsiooni algseguga. Samuti teise, kolmanda jne. jäägiga, kuni seda jääb väheseks (ca. 10% glütseriini kaalust). Olgu mainitud, et jääk halvemal juhul võib sisaldada ca. 25% glütseriinist raskemini lenduvaid aineid. Arusadavalt võib jääkide kasustamine teostuda väheas kolvis.

Destilladid 200—260° C ühendatakse ja neutraliseeritakse tahke NaOH abil. Pealne kiht eraldatakse jaotuslehtis ja destilleeritakse deflegmaatoriga varustatud kolvist, kogudes destillaadi kuni 98° C. (Destillaat — alliülformiaati ja vett sisaldav alliülalkohol on kõlvuline alliül-

kloriidi ja bromiidi valmisatmiseks.) Destillaadis seebistatakse alliülformiaat. Mis puutub alliülalkoholi sisaldavuse määramisse, siis toimetatakse seda titrimetriselt broomi tetrakloorsüsiniklahusega.

Siin kirjeldatud viisi illustreerimiseks olgu alljärgnevas toodud kolme katse andmed.

Katse 1. Reaktsiooni algsegu: 85% -list glütseriini — 1000 g (9,3 mooli), 88% -list sipelghapet 650 g (12,4 mooli). Kuumutamisel saadi: destillaati I (kuni 200°C) — 480 g, destillaati II (200—260°C) — 520 g, jääki — 360 g (jääk I). — Ajakulu: destillaadi I saamisel — 45 min., destillaadi II saamisel — 70 min.

Jäägi I kasustamine. Jääki I — 360 g (vastab 3,9 glütseriinimoolile), sellele lisandatud 88% -list sipelghapet — 200 g (3,8 mooli). Kuumutamisel saadi: destillaati I — 103 g, destillaati II — 190 g, jääki — 165 g (jääk II). — Ajakulu: dest. I saamisel — 20 min., dest. II — 35 min.

Jäägi II kasustamine. Jääki II 165 g (1,8 mooli glütseriini), sellele lisandatud 88% -list sipelghapet — 100 g (1,9 m). Kuumutamisel saadud: dest. I — 54 g, dest. II — 85 g, jääki — 75 g. — Ajakulu: dest. I saamisel — 13 min., dest. II — 20 min.

Katse juures võetud kogusummas: glütseriini 1000 g (9,3 m), sipelghapet — 950 g (18,1 m). Saadud: dest. I — 637 g, dest. II — 795 g, jääki — 75 g. Kogu ajakulu: dest. I saamisel — 78 min., dest. II — 125 min.

Ühendatud dest. II andis peale neutraliseerimist, seebistamist ja fraktsioonimist — 495 g fraktsiooni (e. k. 0,880), mis sisaldas 87⁰/₀ allüülalkoholi ühes vähese formiaadihulgaga. Saagis — võetud glütseriini suhtes — 80⁰/₀ teor. Kasustades viimast jääki (75 g), võib saagist tõsta kuni 86⁰/₀ teor.

Katse 2. Reaktsiooni algsegu: 98⁰/₀-list glütseriini 930 g (9,9 m), 88⁰/₀-list sipelghapet 810 g (15,5 m). Kuumutamisel saadi: destillaati I — 455 g, destillaati II — 655 g, jääki — 290 g. — Ajakulu: destillaadi I saamisel — 45 min., destillaadi II — 80 min.

Jäägi I kasustamine. Jääki I — 290 g (3,2 m. glütseriini), sellele lisandatud sipelghapet 220 g (4,2 m). Saadud: dest. I — 125 g, dest. II — 195 g, jääki — 90 g. — Ajakulu: dest. I saamisel — 25 min., dest. II — 35 min.

Katse juures kogusummas võetud: glütseriini — 930 g (9,9 m), sipelghapet — 1030 g (19,7 m). Saadud: dest. I — 580 g, dest. II — 850 g, jääki — 90 g. — Kogu ajakulu: dest. I saamisel — 70 min., dest. II — 115 min.

Ühendatud dest. II andis peale neutraliseerimist, seebistamist ja fraktsioonimist — 500 g fraktsiooni (e. k. 0,870), mis sisaldas 90⁰/₀ allüülalkoholi, milles allüülformiaat puudus. Saagis — 78⁰/₀ teor.

Katse 3. Reaktsiooni algsegu: glütseriini — 965 g (10,0 m), 88⁰/₀-list sipelghapet — 920 g (17,6 m). Saadud: dest. I — 566 g, dest. II — 700 g, jääki — 238 g. — Ajakulu: dest. I puhul — 60 min., dest. II — 60 min.

Jäägi I kasustamine. Jääki I — 238 g, selle lisandatud formüleerimiseks dest. I — 566 g. Saadud: dest. I — 500 g, millest 110—200⁰ C destilleerub 308 g, dest. II — 115 g, jääki — 113 g. — Ajakulu: dest. I — 60 min., dest. II — 25 min.

Jäägi II kasustamine. Jääki II — 113 g (1,2 m. glütseriini), formüleerimiseks lisandatud 308 g dest. I, mis destilleerunud 110—200⁰ C. Saadud: dest. I — 285 g, dest. II — 27 g, jääki — 83 g. Ajakulu: dest. I — 25 min., dest. II — 8 min.

Kogusummas võetud: glütseriini 965 g (10,0 m), sipelghapet — 920 g (17,6 m). Saadud dest. II — 842 g, jääki 83 g. — Ühendatud dest. II andis neutraliseerimise, seebistamise ja fraktsioonimise järel — 545 g fraktsiooni (e. k. 0,878), mis sisaldas 85⁰/₀ allüülalkoholi ja mis oli vaba allüülformiaadist. Saagis — 80⁰/₀ teor.

Nagu ülaltoodud andmeist näha, tarvitati 1 mooli glütseriini kohta 1,76—1,97 mooli 88%-list sipelghapet. Termolüüs kestis 93—125 min. Allüülalkoholi saadi 78—80% teor. Jääk moodustas ca. 10% glütseriini kaalust. Selle kasustamisel tõuseb saagis kuni 86% teor.

Ülalkirjeldatud viisil saadud allüülalkoholist valmistati allüülkloriid ja -bromiid. Saadud ühendite puhtus oli palju parem kui Kamm ja Marveli järgi teostatud sünteesi korral.

Lõpuks tuleb mainida veel seda, et saagise suurus oleneb teataval määral diformiini hulgast reaktsiooni segus: mida rohkem diformiini, seda suurem ka saagis. Järgnevas tabelis on selle kohta mõningad andmed esitatud.

Tabel.

Katse	Reaktsiooni algsegu		Diformiini hulk reaktsiooni segus mool % ca	Allüülalkoholi saagis	
	Glütseriini	Sipelghapet (88%-line)		Võetud glütseriini suhtes	Reageerunud glütseriini suhtes
1	1000 g (9,3 m [*])	650 g (12,4 m)	19	53	91
2	930 g (9,9 m)	810 g (15,5 m)	33	60	89
3	965 g (10,0 m)	920 g (17,6 m)	43	67	91

Käesoleva töö läbiviimise võimaldamise eest avaldan suurimat tänu orgaanilise keemia laboratooriumi juhatajale hra prof. P. Kogerman'ile.

On the Preparation of Allyl Alcohol.

The synthesis of allyl alcohol by the method of Kamm and Marvel has been modified and improved by the author.

By providing the reaction flask with a Vigreux column, about 60 cm in length, the time of thermolysis is considerably reduced and the yield increased up to 80% of the theory. On complete utilisation of the glycerol the yield could be increased up to 86%.

From allyl alcohol prepared by this improved method an exceptionally pure allyl chloride and allyl bromide were produced.

It had been shown that the richer the mixture in diformin contents, the higher is the yield of allyl alcohol; e. g. a mixture containing ca 43% of diformin yields 67% of allyl alcohol.

Tartu Ülikool

Orgaanilise keemia laboratoorium

2. 11. 32.

Eesti põlevkivi bensiinide, määrdeõlide ja fenoolide spektrofotomeetrilisest uurimisest.

Jaan Kranig.

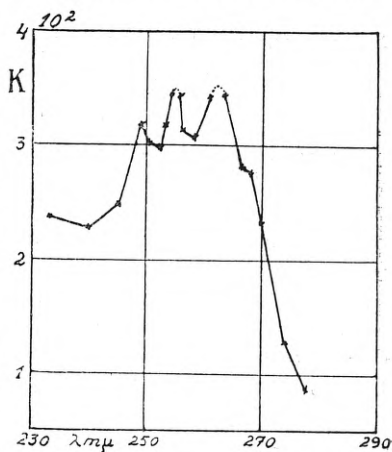
Uurimised on näidanud, et orgaaniliste aineste koosseisu või vähemalt ainestest esinevaid tüübilisi rühmi võib üsna suure täpsusega määratella nende absorptsioonspektrite põhjal. Ümberpöörduvalt, tuntud koosseisuga orgaanilise ainese absorptsioonspektrit lubavad ette näha temas esinevad rühmad. Tänu spektrokeemiliste uurimismeetodite täienemisele, eriti just spektrofotomeetria, on suudetud tungida süsivesinikkude konstitutsiooni, neid liigitades mitmesse rühma ultravioletsete absorptsioonspektrite põhjal. On selgunud, et teatud rühmal süsivesinikkudel puuduvad absorptsioon-

*) 85⁰/₀-line glütseriin.

vöödid spektri ultravioletses osas. Absorptsioon on pidev ja suureneb lühikeste lainete suunas. Sesse rühma kuuluvad parafiin- ja etüleenrea (küllastatud ja küllastamata) süsivesinikud (heptaan, heksadekaan). Teise rühma moodustavad naftenirea süsivesinikud. Nad annavad juba ühe absorptsioonivöödi. Kolmandat rühma iseloomustavad kitsad, kuid rohked absorptsioonivöödid. Siia kuuluvad bensoolirea süsivesinikud. Lõpuks võib nimetada veel värvilisi süsivesinikke (karotiin, püreen jne.), mille vähesed vöödid asetsevad ultravioletse ja nähtava spektri ($400\text{ m}\mu$) piiril.

Põhinedes mitmesuguste süsivesinikkude üldnimetatud omadustele spektri ultravioletses osas ja teades, et eesti põlevkivi bensiinid, määrdeõlid ja fenoolid sisaldavad teatud määral ka neid ühendeid, võiks loota, et absorptsioon-spektrid võimaldavad meil üldist pilku heita nende koosseisu. Et aga eesti toorõlist saadud produktid sisaldavad väga erinevaise rühmadesse kuuluvaid süsivesinikke, mille üksteisest eraldamine on võrdlemisi tülikas ja nõuab mitmekordset fraktsioonimist kitsas temperatuuri-intervallis, siis ei õnnestunud mul täielikku selgust tuua nende koosseisu praegu uurimiseks kasutada olevate proovidega.

Üldiselt peab tähendama, et eesti põlevkivi toorõli absorptsioon-spekter ei võimalda teha erilisi järeldusi tema koosseisu kohta, mis on ka loomulik, sest seal esinevad väga erinevaise absorptsioonirühmadesse kuuluvad ained, mille spektrid liituvad. Kuid lähemal vaatlusel selgub, et seal siiski esineb üks bensooli absorptsioonivööt ($\lambda 260$). Sellest võib järeldada, et kui tahetakse absorptsioon-spektrite abil mingeid tulemusi saada, siis tuleb uurimisele võtta toorõli üksikuid fraktsioone $1-5^\circ\text{C}$ ulatuses. Nii leiame, et autoklaavis puhastatud ja fenoolide vaba bensiini fraktsioon kuni 100°C annab selgesti bensooli absorptsioon-spektri. Kui aga sama bensiini kõrgemaid fraktsioone ($100-150^\circ$ ja $150-200^\circ\text{C}$) vaadelda, siis selgub, et ka seal esinevad bensooli absorptsioonivöödid, kuid juba nõrgemal kujul. Lisame aga bensiinile (näit. fr. $150-200^\circ\text{C}$) tiofeeni, siis Puhastatud bensiini fr. kuni 100°C .



muutub selle absorptsioonspekter, sest bensiini ja tiofeeni spektrid osaliselt kattuvad.

Võtame aga toorbensiini (Vaivara) fr. — 200° C, siis näeme, et bensoolile omane absorptsioonspekter on kadunud, olgugi et teda leidub selles bensiinis. See nähtus on tingitud sellest, et bensiin sisaldab rohkesti tiofeeni, mis on väga suure absorptsioonivõimega ja katab seega bensoolispektri. Isegi sellises fraktsioonis, kus fraktsioonimine toimub 5° C piires (Vaivara toorbensiin 90—95° C) ei ole jälgegi bensoolispektrist. See asjaolu veel kord tõestab, et absorptsioonspektrid võivad vaid siis meile tulemusi anda bensiini kohta, kui me oleme tast kõrvaldanud suurema absorptsioonivõimega ained nagu tiofeeni. Ka fenoolide olelus bensiinis mõjub segavalt.

Mis puutub aga raffineeritud määrdeõlide absorptsioonspektritesse, siis ei anna nad (fr. 25° C piires) iseloomustavaid absorptsioonivööte, mille tõttu puudub võimalus nende koosseisu üldistki pilku heita. Ka siin on tarvilik fraktsioonimine kitsamais temperatuuri-intervalles.

Lõpuks fenoolide absorptsioonspektreid vaadeldes nähtub, et ka nemad ei anna iseloomustavaid absorptsioonivööte. Absorptsioon on pidev ilma nimetamisvääriliste maksimumideta ja kasvab lühemate lainete suunas. Nõrgalt esinevad tõusud λ 275—280 piires võib kirjutada fenoclis leiduvate kresoolide arvele. Täpsamate resultaate saamiseks tuleks opereerida kitsamas temperatuurivahemikus saadud fraktsioonidega.

Kokkuvõttes peab tähendama, et põlevkivist saadud produktide uurimine spektrofotomeetriliselt võib vaid siis kõne alla tulla, kui meil on kasustada hästiraffineeritud ja kitsais temperatuurivahemikes saadud fraktsioonid.

Töö katseline osa on läbi viidud prof. Vlès'i laboratooriumis Strassburgi ülikoolis.

Sur l'étude spectrophotométrique des essences, des huiles et des phénols provenant du chiste bitumineux de l'Estonie.

Dans cette étude nous avons examiné les spectres d'absorption ultra-violetes entre λ 220 $m\mu$ et λ 320 $m\mu$ d'huiles brutes de chiste bitumineux et de la série de leurs divers produits de séparation et de raffinage, fournis par le laboratoire de recherche du chiste bitumineux à Tartu. Les corps ont été examinés en solution dans le chloroforme. La technique spectrophotométrique a été celle utilisée au laboratoire de Mr. Vlès à Strassbourg. On a pu constater que:

- 1) les différentes fractions des essences, jusqu'à 200° C, purifiées et*

dépourvues du thiophène donnent des bandes d'absorption du benzène, mais en manquent quand la même fraction contient du thiophène; 2) les bandes caractéristiques, au moins celles des fractions étudiées, manquent dans les spectres d'absorption des huiles de graissage et des phénols, et c'est pour cette raison qu'on ne peut pas tirer des conclusions sur la nature des composés se trouvant dans les huiles; les faibles contreforts dans les spectres d'absorption des phénols peuvent être attribués aux bandes des crésols; 3) pour l'étude des spectres d'absorption des huiles et des phénols il faut opérer avec les échantillons fractionnés dans un intervalle de température assez limité, parce que dans une fraction à la limite de 20° C et plus, les bandes de spectres des corps sont pour la plupart partiellement superposées.

La partie expérimentale des recherches présentées dans ce mémoire a été effectuée au laboratoire de M. le Professeur Vlès, à la Faculté des Sciences de Strassbourg.

Tartu Ülikool
Keemia Instituut.

18. 10. 32.

Põlevkivi oksüdatsiooni ja õlisaagise sõltuvusest.

Karl Luts.

Põlevkivi oksüdeerumise selgemaks tunnuseks on õlisaagise vähenemine. Vesiniku kahanemine elementaaranaaliüsis ja ka temaga kaasas käiv põlemissoojuse vähenemine ei toimu mitte nii kiiresti kui õlisaagise vähenemine. Seda näeme järgnevast tabelist, kus kõrvutatud vesiniku, õlisaagise ja põlemissoojuse vastavad väärtused mitmesugusel oksüdatsiooni-astmel oleva põlevkivi kohta, kusjuures on arvestatud tuha- ja veevaba kukersiiti.

Tabel. I.

Vesiniku-%	Õlisaagise-%	Põlemissoojus cal.
9,2	66 $\sim$ 100%	8900 100%
8,9	58,2 $\sim$ 88,3%	8600 96,6%
8,7	51,4 $\sim$ 78,0%	8400 94,4%
8,2	47,6 $\sim$ 72,1%	7900 88,7%
7,6	35,0 $\sim$ 53,1%	7300 82,0%
5,8	18,4 $\sim$ 27,9%	
5,1	10,4 $\sim$ 15,7%	

Nagu tabel näitab, langeb oksüdeerumisel kõige aeglasemalt põlemissoojus, siis vesinikuprotsent ja kõige kiiremini õlisaagis. Millest see oleneb? Miks mõjustab samasuur ve-

sinikuprotsendi kahanemine õlisaagist palju enam kui põlemissoojust?

Esimesel pilgul näib väga kohane olevat seletus, see nähtus tulevat sellest, et hapnik kukersiidimolekuli tungides kõigepealt atakeerib just neid puhta kukersiidi osi, mis õli annavad, neid hävitades. Kuid siiski ei ole see nii. Õlisaagise kiire langemise põhjused on hoopis mujal. Nad on energeetilised. Kolm tegevast komponenti: puhas kukersiit, lenduvad (õli ühes gaasiga) ja uttekoks on omavahel nii seotud, et soojushulk Q_0 , mis on puhtas kukersiidis, võrdub soojushulgaga lenduvais — Q_1 , ja koksis — Q_2 pluss miinus mingi reaktsiooni soojus. Reaktsiooni soojust ei ole kukersiidi kohta eksperimentaalselt määratud, kuid Strache ja teiste tööde järgi otsustades, kes on seda teinud puu, pruunsöe ja kivisöe kohta, peaks ta suurema veata nulli ümber olema. Nii jäävad siis valemisse vaid kolm suurust:

$$Q_0 = Q_1 + Q_2.$$

Võttes utmiseks 100 g puhast kukersiiti, nimetame temast saadavat lenduvate hulka x grammiga, siis jääb koksil $(100-x)$ grammi. Märkides edasi iga ühe grammi kukersiidi, lenduvate ja koksi põlemissoojuse vastavalt q_0 , q_1 ja q_2 , võib märkida järgmise võrrandi:

$$100q_0 = xq_1 + (100-x)q_2.$$

Seda x suhtes lahendades saame otsitava lenduvate hulga

$$x = \frac{(q_0 - q_2) 100}{q_1 - q_2}. \quad (a)$$

Puhta oksüdeerimata kukersiidi põlemissoojus on teatavasti 8900 cal/g. Aluminiümaparaadi koksil meie määramiste kohaselt 7660 cal., õlil erikaaluga 0,91 on ta ligi 10 000 cal. Asetades need arvud valemisse (a), saame lenduvate normaalsaagiseks kukersiidist 73%. Kui nüüd valemisse edasi asetame puhta kukersiidi põlemissoojuse asemele rea kahanevaid arve, mis on omased oksüdeerunud põlevkivile, siis leiame kiiresti kahaneva õlisaagiste rea. Teoreetiline rida kahaneb isegi kiiremini kui eksperimentaalne.

Tabel II.

Vesniku-%	Arvutatud lenduvate hulk %	Õli hulk eksperimentaalselt leitud %
9,2	73 ~ 100%	66 ~ 100%
8,7	57 ~ 78%	51 ~ 78%
8,2	40 ~ 55%	48 ~ 72%
7,7	24 ~ 33%	36 ~ 54%
7,2	7 ~ 9,6%	31 ~ 45%

Kui aga veel meelde tuletada, et valem annab meile lenduvate summa, s. o. õli ja gaasi summa, millest õli hulga leidmiseks on veel vaja maha arvata gaas, ja et viimase hulk oksüdeerumistasmega kasvab, siis näitab energeetiline õlisaagise arvutamine veelgi kiiremat õlisaagise kahanemist.

Vahe eksperimentaalandmete ja teoreetilise eelkalkulatsiooni vahel tuleb sellest, et teoreetiliseks arvutuseks oli uttekoksi põlemissoojus 7660 cal. kõigil oksüdatsiooni-astmeil võetud ühesuurusena, kuna tegelikult see arv oksüdeerumisel kahaneb, mis ka võimaldab õli ilmumist suurendatud määral.

Õlisaagise kiiret kahanemist vesiniku vähenedes võib veel teisel teel tõestada. Olgu H_0 , H_1 ja H_2 vesinikuprotsendid kukersiidis, lenduvais ja koksis. Eelmisele arutusele analoogiliselt koostame valemi õlisaagise kohta

$$x = \frac{(H_0 - H_2) 100}{H_1 - H_2}.$$

Asetades siia alalised suurused H_1 ja H_2 jaoks ja järjest kahanevad väärtused H_0 , s. o. kukersiidi jaoks, saame jällegi kiiresti langeva õlisaagise rea.¹⁾

Nii siis ei tule oksüdeerunud põlevkivi õlisaagise kiire langemise põhjust mitte selles otsida, et õhuhapnik atakeeriks temale meeldivaid kukersiidi õliandvaid osi, vaid põhjused on puht-energeetilised ja olenevad neist suhetest, mis valitsevad kukersiidi, lenduvate ja koksi põlemissoojuse vahel.

Über die Beziehung zwischen der Oxydation des Brennschiefers und der Ölausbeute.

Es wird experimentell festgestellt, dass bei der Oxydation des Brennschiefers die Ölausbeute, auf die organische Substanz bezogen, fast zweimal so schnell sinkt wie der Wasserstoffgehalt oder die Verbrennungswärme. Dieser Sachverhalt wird durch die Verhältnisse der Verbrennungswärmen der Reinsubstanz, des gewonnen Öles und des Destillationsrückstandes gedeutet.

Riigi Põlevkivi Tööstus.

17. 10. 32.

1) Õlis erikaaluga 0,91 on vesinikku ligikaudselt 11⁰/₀, uttekoksis 4—6⁰/₀ ja normaalkukersiidis 9,2⁰/₀.

Kutsealalt.

Mõni sõna „Tehnika eriteadlaste kutseõiguste” ja „Tehnikakoja” seaduse kohta.

O. Kõsk.

„Keemikuile rohkem töövõimalusi!” Selle pealkirja all puudutab V. Pettai „Keemia teadete” esimeses numbris keemikuile, eriti nooremale õige valusat küsimust — tööpuudust. Samas numbris M. Kreela süüdistab keemikuid loiduses. Ta nähtavasti loodab, et keemikute seisukord „Tehnika eriteadlaste kutseõiguste ja „Tehnikakoja” seaduse vastuvõtmisega Riigikogu poolt tunduvalt paraneb. Kas see on tegelikult nii, või annavad need seadused kas õige väheseid või koguni ainult negatiivseid tulemusi, selle kohta tahaksin avaldada oma arvamust.

Eriti puudutab noori keemikuid § 10. Selle paragrahviga tehakse noorel keemikul töö leidmine oma erialal peaaegu võimatuks. Noor keemik pannakse kolmeks aastaks koja üksiku liikme kontrolli alla. Põhjenduseks tuuakse ette, et ka advokaat alguses ei saa iseseisvalt töötada. Kuid advokaatide ja keemikute töötamise tingimused on niivõrt erinevad, et keemikul eeskuju võtmine advokaatidest oleks täiesti ekslik samm. Advokaadid on vabakutselised, kuna keemikud enamuses kõik teenivad palgalistena. Kui noorilt keemikult nõutakse kolmeaastast praktikat ja koguni koja liikme juhatuse ja vastutuse all, siis võib olukord kujuneda õige täbaraks. Näiteks: tööstuses teenib juba keemik — koja liige. Omanik teist keemikut juurde ei võta. Teise tööstuse omanik, kus veel keemikut ei ole, võtaks sind küll ametisse, kuid seadus ei luba: puudub koja liige — sinu vastutaja. Oletada, et koja liige teisest tööstusest hakkab ilma tasuta vastutama noore keemiku eest, on raske, seda enam, et seadus nõuab temalt ka noore keemiku töö juhatamist, mis on võimatu, kui koja liige ise koha peal ei viibi. Noorel keemikul jääb ainult minna mõne tööstuse omaniku juurde, kus juba teenib koja liige, ja paluda, et tal lubataks töötada 3 aastat tööstuses ilma palgata. Kolm aastat on pikk aeg ja selle aja jooksul juurde maksta 50—80 kr. kuus käib peaaegu kõigil üle jõu. Ja kuidas mõeldakse toimida sel juhul, kui noor keemik on rahaliselt kindlustatud ning tahaks avada kas analüütilist laboratooriumi või mõnda muud keemilist tööstust? Seaduse järgi ta ise ennast usaldada ei tohi ja peab palkama endale juhatajaks koja liikme — kas see on meie kitsastes oludes läbiviidav ja kas see ei halvaks noore keemiku algatusvõimet ja töötahet?

„Tehnika koja” seaduses on küll ette nähtud, et kaaluvatel põhjustel koja liikmeks vastuvõtmine (s. t. ka võimalus iseseisva koha peal teenida) võib toimuda ka ilma kolmeaastase praktikata. Kuid erandite lubamine võib põhjustada nii mõnegi soovimatu nähtuse.

Meil on ainult mõni üksik tööstus, mille etteotsa lasta alles nüüdsama ülikooli lõpetanud keemikut oleks ehk hädaohtlik. See suguste kohtadele pääsemiseks võiks ju nõuda mõneaastast praktikat, kuid täitsa teistel alustel, mitte sidudes seda Tehnikakojaga ja tema liikmetega. Tööstuse omanikul peaks ikkagi jääma täieline vabadus, kas ta palkab mõnd vanemat või nooremat keemikut.

Ma ei väida, et keemikute kutseala õiguslik kord on korraldamata, kuid need kaks seadust muudavad olukorra igatahes veelgi halvemaks, võttes nooremailt keemikult peaaegu igasuguse

töötamisvõimaluse. Kas siis tõesti A. K. S. ja E. K. S. ei suuda kaitsta keemikute huve? Usun siiski, et paremini kui Tehnikakoda kavatsatud kujul.

Akadeemilise Keemia Seltsi märgukiri „Farmatsöidiliste vabrikute ja laboratooriumide seaduse” kavandi asjus.

(Esitati k. a. kevadel.)

Rohuteadlaste poolt esitatud „Farmatsöidiliste vabrikute ja laboratooriumide seaduse” kavand käsitleb farmatsöidiliste preparaatide valmistamist ja müügi korraldust. Farmatsöidiliste preparaatide valmistamine võib sündida selle kavandi järgi vaid selleks sisseseatud vabrikutes ja laboratooriumides (§ 1), mille juhatajaks peab olema rohuteadlane (§ 4). Praegu maksvate seaduste järgi võib sääraste asutiste juhatajaks olla kõrgema haridusega keemik ja rohuteadlastest vaid rohuteaduse magistrid.

Esitatud seadusega tahetakse kitsendada keemikute õigusi, kellel praegu õigus on mitte ainult nimetatud vabrikute ja laboratooriumide, vaid ka keemia-bakterioloogiliste sanitaar- ja orgaanoterapöitiliste laboratooriumide juhatamiseks. Kavatsetav keemikute õiguste kitsendamine pole millegagi põhjendatud. Akadeemiline Keemia Selts tahaks juhtida Teie tähelepanu järgmistele asjaoludele.

1. Farmatsöidiliste preparaatide hulgas esineb rohkel arvul puht keemilisi preparaate, nagu siia juurde lisatud väljavõttest näha on. On täiesti arusaamatu, miks nende valmistamist ei võiks juhatada keemik.

2. Ka galeeniliste preparaatide alal pole midagi säärast esile ilmunud, mis õigustaks praegu maksva seaduse muutmist keemikute kahjuks.

Farmakopöas esinevate galeeniliste preparaatide valmistamine toimub üksikasjaliselt kirjeldatud eeskirjade järgi. Samuti ka nende järelkatsumine. Kuni viimase ajani valitses arvamine, et selleks pole tarvis mingit põhjalikku keemilist haridust ja seda ei nõutudki rohuteadlasilt. Ühe või teise arstimise valmistamine täpsalt kirjeldatud eeskirjade järgi näis olevat lihtne, peamiselt mehaaniline töö, milleks tarvis osata vaid kaalumist, vedelikkude mõõtmist, filtrimist ja soendamist. Kui nüüd praegu olukord on muutunud ja rohuteadlaste ettevalmistust on tüsedamaks muudetud, siis tuleb seda asja enese huvides tervitada. Kuid täiesti arusaamatu on, miks siis sellepärast keemikute õigusi kitsendada tuleb; või arvatakse, et nende ettevalmistus nüüd tagasi on läinud. Seda aga ei või ju keegi väita. Ka praegu on keemikute ettevalmistus keemilisis ja tehnilisis aineis nii teoorias kui ka praktikas rohuteadlaste omast palju tugevam. Võrreldes endisega on keemia osakonna õppekavasse juurde tulnud uusi aineid. Nii esineb sundusliku aina mikrobioloogia, eriainetes hulgas aga toiduainete keemia, kohtukeemia jne. Keemikuile võiks vahest ette heita, et nende teadmised arstimate bioloogilises kontrollis on liig väiksed. Kuid seda sama võib öelda ka rohuteadlaste kohta. Selles asjas tuleb lugeda kompetentseteks vaid arste ja igasuguste preparaatide bioloogiline kontroll sündigu ikkagi nende järelvalve all.

3. Meie farmatsöidiliste preparaatide tööstus on vähe arenenud. Suurem osa preparaatide veame meie sisse Saksamaalt. Saksamaal juhatavad nende valmistamist suuremalt jaolt keemikud ja ei või öelda, et need preparaadid alaväärtuslikud oleksid. Üldiselt on

nende kvaliteet kõrge. Ka teistes riikides on keemikuil õigus farmatsöidiliste preparaatide valmistamist juhatada.

Meie Eesti keemikute ettevalmistus pole kuidagi nõrgem Saksa ega teiste riikide keemikute omast. Ta näib olevat vahest tusedamgi, kui võrrelda õppeainete ja praktikumide ulatust. Mis asjaolu sunnib meil säärasel korral oma Eesti keemikute õigusi kitsendama, sel ajal kui tarvitame saadusi, mida meile Saksa või teiste riikide keemikud valmistavad. Kas pole see mitte oma keemikute ebaõiglane alahindamine ja seda meie rohuteadlaste kitsarinnaliste kutsehuvide kasuks.

4. Esitatud seaduse kavand pole ka mitte meie tööstuse huvides.

Meie keemiakaupade turg on väga kitsas. Sellest tingitud ka meie keemia tööstuse piiratud võimalused. Tahab tööstuse ettevõtte rentaal olla, tuleb tal valmistada mitmesuguseid preparaate ja saadusi. Tööstuse peale mõjuks takistavalt see, kui tahaksime piirata tema tegevusvälja tarvitajate liikide järgi. Ei saa sellega leppida, kui meil maksma pannakse säärane korraldus, et tööstus, mis valmistab igasuguseid keemia preparaate, hoiduks piinlikult nende valmistamisest, mida võiksid tarvitada apteegid. Tuleb ikkagi silmas pidada seda, et keemiliste protsesside puhul tekivad mitmesugused ained. Keemia tööstus on ainult siis elujõuline, kui ta kõiki aineid ära kasutab. Mõningaid keemilisi aineid saab aga vaid farmatsöidilise preparaadina ära kasutada, nagu näiteks õlikivitööstuse puhul fenoolid ja kresoolid. Siin peab tähendama, et meie vastavad Valitsuse asutised ongi juba arvestama hakanud tegeliku elu nõuetega. Nii lubas Riigi Tervishoiu Nõukogu 1. VI 1929. keemikuile juhatada arstirohu seepide valmistamist. Samasugune lugu oli ka kosmeetiliste preparaatidega. Nüüd astuks aga vahele kõne all olev seadus. Ta nõuab, et juhatajaks olgu rohuteadlane. Selle tagajärg oleks see, et tööstusel tuleks sageli mõne üksiku preparaadi pärast kõrgema kvalifikatsiooniga keemik-juhataja asendada keemilisis aineis vähema kvalifikatsiooniga rohuteadlasega, või jälle palgata omale fiktiivne juhataja rohuteadlaste hulgast, millist sammu aga täiesti hukka mõista tuleks.

Kõigil neil kaalutlustel tuleks küll „Farmatsöidiliste vabrikute ja laboratooriumide seadus“ esitatud kujul tagasi lükata või jälle seda nõnda redigeerida, et selles ka keemikute õigused tööstuse alal leiaksid täiel määral respekterimist.

Allkirjad.

Keemia teateid mujalt.

II asekütteinete kongressi (II Congrès International du Carbone-Carburant) tööst Milaanos, 1.—5. oktoobrini 1932. a.

Nagu eelmise, samuti oli 2. rahvusvahelise asekütteinete kongressi eesmärgiks käsitleda kõike teaduslikke, tehnilisi, töönduslikke, tulunduslisi ja kaubanduslikke küsimusi, mis seotud süsiniku (peamiselt puusöe) kui kütte- või jõuaine tootmise ja kasutamisega.

Põletus-süsiniku (carbone-carburant) ehk asekütteinete hulka arvatakse kõik taime- või mineraalriigist pärit olev süsinik (carbone) või tema ühendid, mida termodünaamilise energia tootmiseks võib kasutada.

Kongressi töö toimus neljas sektsioonis:

I sektsioon. Põletus-süsiniku teaduslik, tehniline ja majanduslik uurimine.

II sektsioon. Põletus-süsiniku tootmine.

III sektsioon. Asekütteinete kasutamine ja levitamine. Selle sektsiooni töö osutus kõige intensiivsemaks ja osavõtjate arv oli kõige suurem. III sektsiooni juhatajaks oli Hollandi Kütteinete Instituudi juhataja F. C. Wirtz ja sekretäriks prof. P. Kogerman Eestist.

IV sektsioon. Asekütteinete kasutamine asumail (kolooniates). Referaatide üldarv ulatus 40-ni.

Kongressi korraldamiseks oli moodustatud kolm komiteed:

1) Aukomitee; 2) üldkomitee ja 3) täidesaatev komitee (kongressi büroo).

Kongressi aukomiteesse kuulusid Itaalia põllutöö-, asumaade-, sõja- ja teedeminister, krahv Felix Goblet d'Alviella (Asekütteinete Alalise Rahvusvahelise Komitee esimees) ja mitmed fašistide erakonna juhtivad tegelased.

Kongressi asukohaks oli Touring Club Italiano. Kongressi avas prof. G. Bognetti, Touring Club'i esimees.

Avamisel tervitasid krahv Goblet d'Alviella, dr. G. Gorla (büroo juhataja), prof. Merendi. Telegraafi teel tervitasid T. K. K. Itaalia Kuningas, peaminister Mussolini, S. E. Starace (Fašistide Partei sekretär) ja S. E. Marconi.

Avakõne pidas prof. M. G. Levi: „Un decennio di attivita italiana nel campo dei combustibili”.

Osavõtjaid oli teatatud 23 maast, tegelikult jäid eemale suurriigid, näit. Inglismaa, P. A. Ühendriigid ja Nõukogude-Vene, seega jäid eemale kongressi töödest peamiselt õlitootvad riigid. Skandinaaviast ja Balti riikidest oli vaid kaks esindajat: prof. H. Kyrklund Helsingist ja allakirjutanu Tartust. Välisdelegaate oli 40 ümber, itaallastega kokku umbes 220 osavõtjat.

Üks osavõtjaist iseloomustas kõnesolevat kongressi kui „antibensiini kongressi”.

Nagu ülal tähendatud, toimus kongressi töö — koosolekute osa — neljas sektsioonis. Kongressiste paluti külastada raekoda, tehnikauilikooli ja Augusto Scaglia puusõe-generaatorite tehist. 2. oktoobril korraldati (väikese tasu eest) väljasõit Como linna ja Como järve vaatamisväärsesse kohtadesse, nagu villa Carlotta, Villa d'Este, Bellagio jt. Comos külastati A. Volta templit, mis püstitatud suure itaalia õpetlase mälestuseks ja mida sisustavad tema aparaadid ja raamatukogud.

Eesti seisukohast tähtsaks võiks osutuda alkoholi ja puusõegaasi kasutamise küsimus mootorite jõuainena.

1. Alkoholi kui jõuaine küsimus. Seda küsimust käsitlesid põhjalikult P. Dumanois' ja K. Scholleri referaadid. Viimasest referaadist selgus, et majanduslikult kütteinena võiks kõne alla tulla vaid puujäänustest valmistatud piiritus, mitte aga kartulipiiritus.

2. Puusõe-gaas. Prof. P. Schläpferi põhjalik referaat puudutas puusõe generaatorigaasi tarvitamiskõlblikkuse küsimust mootorites tehniliselt seisukohalt. Katsetest selgub, et sõidu- ja veoautomootorites puusõe-gaas on palju vähem „painduv” kui bensiin. Gaasi võimsus tuleb maksvusele vaid teatud tiirudearvu puhul, selle ületamisel langeb ta aga järsult. Iga mootoritüübi jaoks tuleks konstrueerida eri suurusega generaator.

Tavaliselt on generaatorite ehitajatel tendents restipinda vähendada, mis võimaldab ka generaatori kere vähendamist; sageli osutub aga selle tagajärjel kogu generaator kõlbmatuks.

Augusto Scaglia puusöe-generaatorite tehaste külastamisel („Dux” ja „Rex” generaatorid) ütles prof. Kyrklund Helsingist, keda peetakse paremaks puusöe-gaasi generaatorite tundjaks, et nimetatud tüüpi generaatorid pole kaugeltki veel täiuslikud ja nad esialgu autodel oma ülesannet ei täida. Meil tuleks puusöe-generaatorite soetamise puhul kahtlemata arvestada Soome kogemusi, kus kliimaatilised jm. tingimused meie tingimustega võrreldavad. (Vt. katsete kohta prof. H. Kyrklundi artikkel: „Erfahrungen mit Kraftgas aus Holz für Automobile, Gesamtbericht, Zweite Weltkraftkonferenz, Bd. VIII, Berlin, 1930.)

Sama tähtis kui tehniline on ka asja majanduslik külg. Könesse tuleks kõige pealt otstarbekohase ja odava puusöe tootmine. Milliseid raskusi sel alal ületada tuleb, selgub Helveetsia kogemustest (vt.: Bericht über Holzverkohlungsversuche, Nr. 8, Beiheft zu den Zeitschriften des schweizerischen Forstvereins, Bern, 1932).

Kongressi tööde kokkuvõtteks jõuame otsusele, et puusöe kasutamise küsimus bensiini aseainena mootorites nii tehniliselt kui ka majanduslikult ei ole veel lõplikult lahendatud.

Mõned riigid, nagu Belgia, Prantsusmaa ja Itaalia, arvestavad puusöe-gaasi tarvitusele võtmisel majanduslikkude ja tehniliste küsimuste kõrval veel poliitilisi, riigikaitse küsimusi ja need ei lase end sageli majanduslikkude kalkulatsioonidega põhjendada.

Kongressi üldkorraldus oli rahuldav ja vastuvõtmine itaalia kolleegide poolt ei jätnud midagi soovida.

P. Kogerman.

Reenium (sümb.: Re), aastal 1925 I. ja W. Noddack'i poolt ühiselt O. Berg'iga süstemaatilise otsimise tulemusena leitud metall, omab kõiki füüsikalisi ja keemilisi omadusi, mis talle ennustada võis asetuse najal perioodilises süsteemis. Keemilist iseloomu karakteriseerib homologia mangaaniga oksüüdid Re_2O_7 , Re_2O_8 , kaaliumperrenaat KReO_4 jne. Füüsikalisi omadusi iseloomustab sarnasus perioodilise süsteemi naabrite volframi ja osmiumiga; volframi suunas peegeldub sarnasus kõrges sulamistäpis 3167°C ja osmiumi suunas poolväärismetalli omadustes.

Aatomkaal: 186,31; tihedus: 20,5; elektri takistus: $0,21 \cdot 10^{-4}$ oom/cm; traadi venipidavus on ca 50 kg/mm^2 ja duktilsus = venisus 24% .

Keemiliselt on ta volframist märksa väärsem (edler), kuigi ta sellelt omaduselt plaatmetallideni ei ulatu. Reeniummetall lahustub kergesti salpeeterhappes, mitte aga sool- ja fluorhappes. Poolväärismetalli omadused lubavad oletada ta kasutatavust hüdreerimiskatalüsaatorina.

Hõõglampide tööstus on kirjeldatud füüsikaliste omaduste tõttu samuti huvitatud uuest metallist.

Kuigi reeniumi sisaldus uuritud mineralides üle $0,001\%$ ei tõuse, on asutud tema tehnilisele valmistamisele molübdeenmaakide jätetest, nõnda et ta hind on langenud 36 000 kroonist pro gramm aastal 1928 umbes plaatina hinna tasemeni, ning sellega võimaldunud ta kasutamine tehnikavallas.

L. T.

Optiliselt aktiivse ühendi, mis ei sisalda süsinikuaatomeid, on valmistanud F. G. Mann Cambridge'is. Esimese sellise ühendi kirjeldas Werner 1914. a. Mann'i ühend on naatrium-di-aquo-roodium-disulfamiid koosseisuga $\text{Na}[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Rh}(\text{HNSO}_2\text{NH})_2]$. Sulfamiidi jääk täidab kaks koordineerimis kohta. Ühend on di-isomeerne ja

isomeer veemolekulidega 1,2 ehk cis seisus on disümmeetriline. Sünteetilisele tekkiiva ratseemilise ühendi lõhkus Mann alkaloididega laevonja dekstro-rooteerivaks ühendiks. A. Parts.

Seleen katalüsaatorina lämmastiku määramisel Kjeldahl'i järel. Määramise võimalikuks lühendamiseks otsis H. C. Messman (Cer. Chem. IX, nr. 4 (1932); Mühlenlaboratorium nr. 13/1932.) eriti mõjusat katalüsaatorit. Rea katsete tulemusena osutus kõige mõjukamaks järgmine segu: 90 osa Na_2SO_4 , 7 osa HgSO_4 , 1,5 osa CuSO_4 , 1,5 osa pulbrikshõõrutud metallilist seleeni. 20 cm^3 H_2SO_4 ja 8 g seda segu 1 g aine kohta lõhkusid aine 15–20 minutiga, nii et kogu määramiseks ei kulunud ühte tundigi. A. L.

Painduv klaas. Ühel tuntud saksa klaasivabrikul õnnestus erilise soojusmenetluse teel valmistada painduvat klaasi, mille elastus sarnaneb terase omaga. Kui uue klaasi üllatavalt suurt löögipidavust ületada, puruneb ta vastandina harilikule klaasile peenteks nürinurkseteks kildudeks (nagu näit. põldkivi), millega raske on vigastuda. Nende omaduste tõttu töötab ta suurt tähtsust omandada söidukite juures, vältides lõik-haavamisi. Senituntud „purunematu klaas“ autodel koosnes kahest klaasplaadist, mille vahel tselluloid.

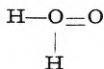
Uue klaasi nimeks on „Sekurit“.

L. T.

Lihne abinõu lugemiseks büretil. Võetakse umbes 2 cm pikune klaastoru säärase läbimõõduga, et ta antud büretil võib vabalt liikuda. Toru ülemisele osale tõmmatakse ringi peenike joon, selle alla 1 mm kaugusele poole ringi ulatuses lai must kriips. Esiküljele tehakse otsekohe ringjoone alla 10 jaotust, mis vastavad üheksale jaotusele büretil. Lõpuks kleebitakse torukese tagumisele küljele poolläbipaistev pabeririba. Büretil hoidub see seade vedrukese abil. (Selle ülesannet täidab aga päris hästi ka lihtsalt büreti ümber pandud tükk peenikest traati. Ref.) — Kirjeldatud torukese abil vaadelduna paistab menisk terava joonena, kuna ringjoon ja noonius silma paraja kõrguse ja lugemistäpsuse 0,01 cm^3 kindlustavad. (A. I. Schattenstein, Z. anal. Ch. 88, 435–36 (1932). Huvitav kokkusaatmine: ülaloodud ettepanek on tehtud Moskvast; paar päeva hiljem saabus tsit. ajakirja toimetusele veel teine, täpsalt samasisuline ettepanek Budapestist.) A. L.

94⁰/₀-list vesinikülihapendit saadakse J. H. Walton'i ja G. W. Filson'i järel hüdrasobensooli autoksüdatsioonil bensoollahuses 0°C juures hapniku rõhuga 370 naela ruuttolli peale. Saagis hüdrasobensooli suhtes on 97⁰/₀. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1932, lhk. 3228.) A. L.

Vesinikülihapendi uus teisend. Mõjude atomaarse vesinikuga õige madala temperatuuri juures hapniku peale, said Geib ja Hardeck (Berl. Ber. 65, 1551 (1932) aine, milles H ja O vahekord 1:1, nagu vesinikülihapendilgi, kuid mis sellest siiski mitmeti erineb. —115° juures laguneb ta osalt ja muutub normaalseks H_2O_2 -ks. Autorid peavad saadud ainet H_2O_2 uueks teisendiks. Kui harilikku vesinikülihapendit kujutada valemiga HO—OH, siis annavad nad uuele ainele valemiks



A. L.

Krüptonkloriidi ja bromiidi arvavad Antropoff, Weil ja Fraunhof valmistanud olevat.

Tsirkulatsioonipumba abil juhiti 1 kuni 5 mm elavhõbeda rõhu all asuv krüpton suletud ringaparaadis esiteks läbi toru, milles ta allus väga suure tihedusega elektri purgemisele, ning edasi läbi mõne vedela õhuga jahutatud külmutusnõu. Kui krüptonisse juhiti enne purgemistoru kloori, langes krüptoni rõhk ringaparaadis ning tahke klooriga kondenseerus külmutusnõudes tumepunane aine. Nimetatud aine on tunduvalt lenduvam kloorist, nii et teda fraktsioneerimisega kerge on viimast eraldada. Seda tumepunast ainet peavad A. W. ja F. krüptoni ja kloori ühendiks. Harilikult temperatuuri juures on ta gaas. Ühend on ka kaunis püsiv, sest mitmepäevane hoidmine hariliku temperatuuri juures ei muuda teda. Kaltsiumiga kuumutades toimub äge reaktsioon ja järele jääb puhas krüpton. Edaspidised katsed peavad selgitama ühendi koosseisu.

Broomiga annab krüpton analoogse ühendi.

A. Parts.

Mitmesugust.

Senni Eestis ilmunud kirjandus „tulekindlate“ savide kohta.

1. Tulekindlate savide otsimine ja uurimine. Kaubandus-tööstusministeeriumi Mäeosakond. Tallinnas, 1929. Kaubandus-tööstusministeeriumi väljaanne.

Sisus: Mäeosakonna ülesandel toimetatud savide uurimine suvel 1926. a. A. Öpik. Lk. 3—10. — Aruanne savide uurimisest Võrumaal suvel 1928. a. A. Öpik ja E. Krusenbergi. Lk. 10—21.

2. „Tulekindlad“ savid Eestis. E. Krusenberg. Loodusevaatleja 1932. a. Nr. 2, lk. 55—58; Nr. 3, lk. 80—83; Nr. 4, lk. 108—112.

Peale ülalmainitute on ilmunud üksikuid artikleid ajalehtedes osalt reklaami mõttes, osalt aga ka üldiselt asja tutvustamiseks. Need pole siinkohal ära toodud.

Patendi teateid.

Nr. 1691 — 23. XII. 31. a. Riigi Põlevkivi Tööstuse Juhatus, Tallinnas — „Talitusviis väävlil kõrvaldamiseks orgaanilistest ühenditest.”

Nr. 2112 — 8. XII. 31. a. Friedrich Megert Ulrich, Tallinnas ja Ed. Kurik Jõgeval — „Talitusviis ja sissesead piimades ja teistes toiduainetes kahjulikkude bakterite hävitamiseks ultraviolet kiirtega.”

Nr. 2114 — 14. XII. 31. a. Dipl. ins. Arved Kristall, Nõmmel — „Resti all asuv lõikes U-kujuline karpseadis õhujuurevoolu suurendamiseks põlemise ajal”.

Nr. 2116 — 16. XII. 31. a. Balti Puuvilla Ketramise ja Kudumise Vabrik A/S, Tallinnas — „Talitusviis silikaatkivide valmistamiseks ilma lubja või liiva segu esialgse kustutamiset silodes ja kustutamistruumlites”.

Nr. 2132 — 4. II. 1932. a. Joh. Rüttnik, Tallinnas — „Talitusviis ja sissesead kunstikivide kõvendamiseks”.

Nr. 2141 — 20. II. 1932. a. Esimene Eesti Kunstsarve Vabrik O. Kerison & Ko, Tallinnas — „Vorm plaatide väljapressimiseks kunstsarvest ja sarnastest plastilistest materjalidest”.

Nr. 2142 — 25. II. 32. a. New Consolidated Gold Fields Limited Eesti osakond Tallinnas — „Talitusviis bensini ja teiste vedelkütteainete puhastamiseks väävlilist”.

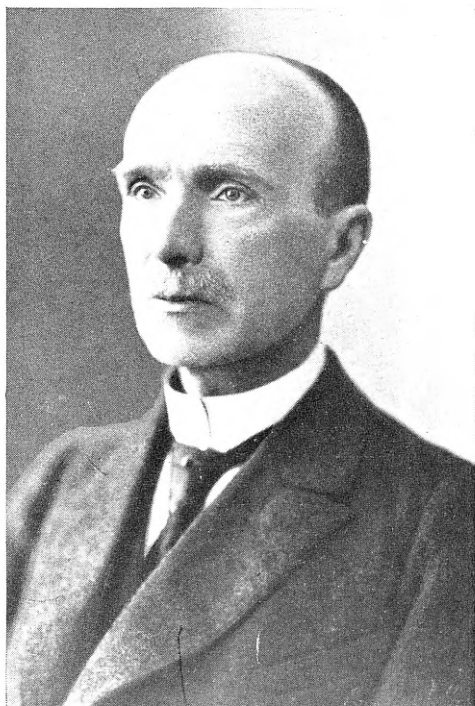
- Nr. 1735 — 8. IV. 32. a. Mag. chem. Sossi, Tallinnas — „Talitasviis: gaase ja aure absorbeeriva riide, vildi ja muude sarnaste materjalide impregneerimiseks ja gaasi ning auruga küllastatud riide, vildi ja muude sarnaste materjalide regeneerimiseks”.
- Nr. 1743 — 29. IV. 32. a. Joh. Leppik, Tallinnas — „Isoleermaterjal ja talitusviis selle isoleerimiseks”.
- Nr. 2145 — 9. III. 32. a. F. Siimon, Jõhvis — „Reduktaasiprooviaparaat”.
- Nr. 2147 — 16. III. 32. a. Martin Julius Mürman, Tallinnas — „Seadis väärmetallide sulatamiseks”.
- Nr. 2151 — 23. III. 32. a. F. Siimon, Jõhvis — „Abinõu vedeliku mustuseproovi võtmiseks”.
- Nr. 2162 — 21. IV. 32. a. Ins. Mstislav Koulshinsky, Tallinnas — „Kaalalitega ahi kuivdestilleerimiseks ebatäieliku põlemisega ja põiksihis liikuvate uhtgaasidega”.

Akadeemilise Keemia Seltsi liikmete nimestik 1932. a.

1. Anso, Jaan, stud. chem. — Audru.
2. Arenberg, Mihkel, dipl. keem. — Pärnumaa, Tori, Niimeste postk.
3. Arro, Heinrich, mag. chem., *laekur* — Tartu Ülikool, Keemia Instituut.
4. Arvilo, Otto, dipl. keem. — Valk, Tolliamet.
5. Arvisto, Maks, mag. chem. — Tallinn, Graef & Jürgens'i lakkivabrik.
6. Beckmann, Siegfried, dr. phil. — Soome, Helsinki, Ruoholahdenkatu 6 A, 14.
7. Eisenschmidt, Hermann, dipl. keem. — Paide, Saksagümnaasium.
8. Elbrei, Alfred, stud. chem. — Raasiku, Haljava algkool.
9. Erma, Eleonore, mag. chem. — Tartu, Narva t. 117.
10. Erma, Otto, mag. chem. techn. — Tartu, Narva t. 117.
11. Gross, Martin, dr. agr., dots. — Tartu, Ülikool.
12. Hain, Hildegard, mag. chem. — Tartu, Veski t. 53.
13. Hallik, Osvald, mag. chem. — Tartu, Ülikool, Agrikultuurkeemia Katsejaam.
14. Haugas, Erich, mag. chem. — Rapla, Kuusiku Põllutöö Katsejaam.
15. Ivask, Karl, mag. chem. — Pärnu, A/S. Linatööstus.
16. Jaanhold, August, stud. chem. — Tartu, Võru tän. 62/1.
17. Jõul, Johannes, stud. chem. — Tatra Jaam, maja nr. 6.
18. Jürgenson, Johannes, dipl. keem. — Tartu, Tallinna t. 9—1.
19. Kaalep, August, mag. chem. — Tartumaa Koolivalitsus.
20. Kahro, Samuel, dipl. keem. — Kohtla Gold Fields'i Põlevkivitööstus.
21. Kamm, Johanna, stud. chem. — Paide.
22. Kand, Martin, cand. chem. — Tõrva, Gümnaasium.
23. Kangro, Viktor, mag. chem. — Tallinn, Maakri t. 19/21, „Union” saapavabrik.
24. Kangus, Aleksander, stud. chem. — Petseri.
25. Kauko, Yrjö, dr. ing., prof. — Soome, Helsinki, Yliopisto.
26. Kedis, Aleksander, dipl. keem. — Tartumaal, Kavastu asundus.
27. Kiiman, Valentin, stud. chem. — Tartu, Liiva t. 17—9.
28. Kiisk, Osvald, dipl. keem. — Tartu, Jaama t. 7—2.
29. Koern, Tõnis, mag. chem. — Kohtla-Järve, Riigi Põlevkivitööstus.

30. Kogerman, Paul, M. Sc., prof. — Tartu, Ülikool.
31. Kompus, Nikolai, stud. chem. — Elva, „Pajatare“.
32. Konts, Harry, dipl. keem. — Tartu, Puiestee t. 69-a. — 7.
33. Koppel, Karl, cand. chem. — Tartu, Kauba pank.
34. Kopvillem, Jaan, dr. phil., dots. — Tartu, Ülikool.
35. Kramer-Kirschfeld, Ethel, stud. chem. — Tartu, Tolstoi t. 8—1.
36. Kranig, Jaan, dr. ès. sc., eradotsent, — Tartu, Ülikool, Mine-
raloogia kab.
37. Krusenberg, Edgar, stud. chem. — Tartu, Lõuna t. 7—1.
38. Kukk, Osvald, stud. chem. — Tartu, Tähe t. 84—1.
39. Kuus, Peeter, dipl. keem. — Palupera.
40. Käer-Kingisepp, Elise, drnd. med. — Tartu, Ülikool, Farma-
koloogia inst.
41. Laagus-Huik, Hilja, mag. chem. — Keava, Kehtna Kõrgem
Maajapidamise Kool.
42. Landesen, Georg, dr., prof. emer. — Tartu, Ülikool.
43. Laur, Ants, dr. ing., eradotsent, *abiesimees* — Tartu, Ülikool.
44. Liima, Edgar, stud. chem. — Tartu, Vaksali t. 27—1.
45. Lindquist, Boris, dipl. keem. — Tallinn.
46. Loskit, Juhan, dipl. keem. — Tartu, Savi t. 1.
47. Loskit, Karl, dr. chem. — Tartu, Savi t. 1.
48. Luht, Roman, stud. chem. — Kiviõli Põlevkivitööstus.
49. Maramaa, Jaan, mag. chem. — Tartu, Kommertsgümnaasium.
50. Mark, Reinhold, I. j. kaub. ins., dots. — Tartu, Ülikool.
51. Maasing, Nikolai, dipl. keem. — Tartu, Ülikool, Zootehnika
Katsejaam.
52. Meder, Verner, mag. chem. — Kuressaar.
53. Mihkelstein, Marie, stud. chem. — Tartu, Vabriku t. 3—30.
54. Miller, Hans, dipl. keem. — Tartu, Maavalitsus.
55. Mirka, Fromhold, dipl. keem. — Tallinn, Tervishoiu Osakond.
56. Narzissoff, Boris, dipl. keem. — Kaitseväes.
57. Nieländer, August, dipl. keem. — Harku, Turbatööstus.
58. Nõu, Madis, mag. chem. — Tallinn, Maksudevalitsus.
59. Ohtla, Ella, mag. chem. — Viljandi, Ühigümnaasium.
60. Ora, Voldemar, dipl. keem. — Tartu, Vallikraavi t. 17—3.
61. Pandalon, Anna, mag. chem. — Valk, Veski t. 4.
62. Paris, August, dr. phil. nat., prof., *esimees* — Tartu, Ülikool.
63. Parts, Adolf, dr. phil. nat., eradotsent — Tartu, Ülikool.
64. Paulovits, Peeter, mag. chem. — Tartu, Livonia Õlletehas.
65. Perlitz, Harald, dr. phil. nat., dots. — Tartu, Ülikool.
66. Pervik, Johannes, dipl. keem. — V-Maarja, Ühigümnaasium.
67. Pettai, Salme, dipl. keem. — Tartu, Aleksandri t. 53.
68. Pettai, Villem, dipl. keem. — Tartu, Tähtvere m., Riiklik See-
rumi Instituut.
69. Ploom, Adelheid, dipl. keem. — Tallinn, Filterveevärk.
70. Prosovit, Paul, stud. chem. — Tartu, Näituse t. 6—2.
71. Puksov, Artur, dr. phil. nat., — Tallinn, Gaasivabrik.
72. Pääro, Karl-Voldemar, dipl. keem. — Tartu, Agrikultuurkee-
mia Kabinet.
73. Pääsuke, Leonhard, mag. chem. — Kohtla, New Consolidated
Gold Fields, Ltd.
74. Põdra, Leida, dipl. keem. — Tallinn, Johanson Paberivabrik.
75. Põlluman, Johannes, mag. chem. — Tartu, Ülikool, Keemia
Instituut.
76. Raba, Adalbert, stud. chem. — Tartu, Postimehe toimetis.
77. Raudsepp, Hugo, mag. chem. — Tartu, Ülikool, Keemia Instituut.

78. Raup, Elmar, dipl. keem. — Tartu, Tähe t. 27.
79. Ritsland, Erich, stud. chem. — Tartu, Narva t. 119—2.
80. Root, Imant, mag. chem. — Jäneda, Põllutöö Keskkool.
81. Rube, Karl, mag. chem. tehn. — Tallinn, Riiklik Katsekoda.
82. Ruubel, Nikolai, mag. chem. — Tartu, Tiigi t. 24—3.
83. Rägo, Natalie, mag. chem. — Tartu, Tallinna t. 63.
84. Rätsepp, Rudolf, stud. chem. — Tartu, Näituse t. 6—2.
85. Saukas, Valentin, stud. chem. — Tartu, Õne t. 37—1.
86. Schmidt, Aleksandra, dipl. keem. — Tartu, Kivi t. 56.
87. Sepp, Liina, dipl. keem. — Tallinn, Välisministeerium.
88. Sikkar, Albert, mag. chem. — Tallinn, Riigi Viinatehas.
89. Sinka, Aleksander, mag. chem., *kirjatoimetaja* — Tatra Ülikool, Keemia Instituut.
90. Sossi, Ants, mag. chem. — Tallinn, Maakri t. 19/21, „Unioon” saapavabrik.
91. Tamm, Heinrich, mag. chem. techn. — Tartu, Ülikool, Agrikultuurkeem. Katsejaam.
92. Teiss, Aleksander, stud. chem. — Tartu, 2. Diviisi Staap.
93. Tiganik, Leonhard, dr. phil. nat. — Tartu, Ülikool, Keemia Instituut.
94. Tiik, Richard, dipl. keem. — Tallinn, Peatolliamet.
95. Tilzen, Maks, mag. chem. techn. — Tallinn, Kaitseministeerium.
96. Tols, Arnold, dipl. keem. — Tallinn, Või Väljaveo Kontrolljaam.
97. Treimann, Karl, stud. chem. — Tartu, Kastani t. 95—3.
98. Uehendrik, Andres, stud. chem. — Tartu, Aleksandri t. 46.
99. Umbli, Elmar, dipl. keem. — Tartu, Ülikool, Keemia Instituut.
100. Usk, Joosep, mag. chem. — Kohtla, New Consolidated Gold Fields, Ltd.
101. Vals, Amanda, dipl. keem. — Tallinn, Saani t.
102. Valter, Erna, mag. chem. techn. — Tartu, A le Coq'i Õllevabrik.
103. Varik, Karl, stud. chem. — Tallinn, Ekstraktor.
104. Veiderpass, Nikolai, dr. pharm., eradotsent — Tartu, Ülikool.
105. Veshnakov, Sergei, Chile, Concepcion, Universidad, Inst. Fisiol.
106. Veske, Karl, dipl. keem. — Tartu, Ülikool, Õlikivide Uurim. Laboratoorium.
107. Veski, Alfred, stud. chem. — Tartu, Näituse t. 14—1.
108. Verhoustinsky, Andrei, mag. chem. — Tartu, Kastani t. 41—1.
109. Vilde, Christel, dipl. keem. — Tartu, Karlova t. 15.
110. Vilpert, Arno, mag. chem. — Tartu, Ülikool, Agrikultuurkeemia Katsejaam.
111. Vittlich, Felix, mag. chem. — Tartu, Tiigi t. 56—2.
112. Vittlich, Mihael, ing. techn., prof. emer. — Tartu, Ülikool.
113. Volmer, Konstantin, dipl. keem. — Tartu, Ülikool, Bakterioloogia Instituut.
114. Vähner, Arved, mag. chem. — Sindi, Kalevivabrik.
115. Õpik, Armin, dr. phil. nat., prof. — Tartu, Ülikool.



Mr. Wittich