KEEMIA TEATED

2 15. II. 1935. vihk 2

Põlevkivi lagundamisel tekkivate gaaside määra sõltuvusest kuumutamistemperatuurist piirkonnas kuni 400°C harilikul rõhul.

Jaan Kopvillem.

Põlevkivi kuumutamisel eraldub temast gaase võrdlemisi madalatel temperatuuridel. See asjaolu on nähtavasti põhjustanud R. Jannsen'i arvamise, et põlevkivi lagunemine algab juba 100°C temperatuuril (vt. „Märkused kukersiidi proovimeetodite kohta", E. T. S. Ajakiri nr. 15—16, 1920). P. Kogerman oletab madalamatel temperatuuridel põlevkivist eralduvatel gaasidel adsorptsiooni päritolu ja kinnitab oma väidet katsetega (vt. „The Chemical Composition of the Estonian M-Ordovician Oil-Bearing Mineral Kukersite", Acta et Comm. Universit. Dorpat., A III. 6, 1922). Kogerman kuumutas elekterahju abil 10-grammilist põlevkiviproovi destillatsioonitorukeses, temperatuuri ühe tunni kestel 180°-le tõstes; kuid seejuures ei ilmnenud mingeid destillatsiooni tunnuseid. Alles 250° temperatuuril algas nähtav gaaside tekkimine ja pärast 6-tunnilist põlevkiviproovi kuumutamist temperatuuril 250—255°C leidusid destillatsioonitoru seintel mõned tilgad värvusetut õli.

Et hankida lisa seni olemasolevale katselisele materjalile ja saada ülevaadet põlevkivi lagunemisel tekkivate gaaside määra sõltuvusest kuumutamistemperatuuri kõrgusest piirkonnas kuni 400°C-ni harilikul rõhul, viis käesoleva artikli autor läbi 17 põlevkivi lagundamise katset. Katseteks kasustati peeneksjahvatatud A-kihi põlevkivi, mis sisaldas 4,4% niiskust ja milles oli 60,4% orgaanilist ainet. Lagundamisriistana kasustati silindrilist väikest püst-raudretorti, mille kõrgus 7 sm, siseläbimõõt 3,5 sm ja mille kruvidega kinni-

tatav kaas on varustatud gaaside väljapääsu toruga ja peaaegu retordi põhjani ulatuva termomeetri umbse kestaga. Katseks võeti korraga 20 grammi põlevkivi ja retordi kuumutamine toimus elekterküttel inglis-seatina sulamivannis. Temperatuure mõõdeti retordi kestas asuva elavhõbe-termomeetri abil. Lenduvad lagundamisproduktid juhiti retordist läbi meetripikkuse Liebig'i jahutaja vedelate osiste vastuvõtjasse, kust gaasid astusid nivoo-klaasiga varustatud klaasgaasimõõtjasse, mis võimaldab gaasihulga äralugemist 0,5 kantsentimeetri täpsusega. Küttekeha temperatuuri tõusu püüti lagundamiskatsetel hoida võimalikult ühtlasena. Et värskelt täidetud külm retort asetati otse kuuma sulamisse,

Tabel 1.

Katse 10. Katseks võetud 20 g põlevkivi.

Lugemisaeg kell	Amper-meeter	Temperatuur °C		Gaasiruumala sm³		$\Delta v/\Delta t$	Märkmed
		loetud t	tõus Δt	loetud v	tõus Δv		
10·25		160		5			
·30		180		5·5			
·35	3·3	200		7			
·40	3·3	223		11			
·45	3·3	243		14			
			21		6	0·3	
·50	3·3	264		20			
			24		13	0·5	
·55	3·3	288		33			
			21		20	1·0	
11·00	3·3	309		53			Vedel destillaat
			20		50	2·5	310°C temperatuuril.
·05	3·3	329		103			
			17		63	3·7	
·10	3·4	346		166			
			20		124	6·2	
·15	3·4	366		290			Elav destillatsioon
			13		135	10·4	375°C temperatuuril.
·20	3·4	379		425			
			16		188	11·7	
·25	3·4	395		613			
			13		147	11·3	
·30	2·4	408		760			

Tabel 2.

Katse 13. Katseks võetud 20 g põlevkivi.

Lugemisaeg kell	Ampermeeter	Temperatuur °C		Gaasiruumala sm³		△v/△t	Märkmed
		loetud t	tõus △t	loetud v	tõus △v		
11·55	3·6	150		13			
12·00	3·6	225		14			
			36		7	0·2	
·05	3·6	261		21			
			38		19	0·5	
·10	3·6	299		40			
			35		50	1·4	310° temperatuuril ilmusid piimased tilgad jahutaja ülemises osas.
·15	3·6	334		90			
			26		80	3·1	
·20	3·6	360		170			360° temperat. elav õlideks kondenseerumine jahutajas.
			27		170	6·3	
·25	3·6	387		340			
			31		310	10·0	
·30	3·6	418		650			
			22		205	9·3	
·35	3·6	440		855			
			12		85	5·7	
·40	0	452		940			

pidi temperatuuri tõus retordis katse algul olema kiirem pärastisest. Termomeetri ja gaşomeetri lugemised tehti iga viie minuti takka ning arvutati iga viieminutilise ajavahemiku kohta gaasi ruumala juurdekasv (△v) kui ka temperatuuri juurdekasv (△t) ning nende suhe △v/△t, s. o. gaasiruumala juurdekasv igale temperatuuri tõusu kraadile viie minuti kestel. Ühtlasi tähendati üles ka küttevoolu ampermeetri lugemid. Sellel teel saadi tabelid, milledest käesolevas artiklis ruumi kokkuhoiu mõttes on ära trükitud ainult neli ja nimelt tabelid katsetelt 10, 13, 16 ja 17.

Tabelite andmeid kujutavad joonised 1 ja 2. Mõlemas joonises on horitsontaalsele teljele kantud kuumutamistemperatuurid t. Püsttelg joonises 1 väljendab loetud gaasiruumalasid v. Püsttelg joonises 2 väljendab kahe äralugemise vahel (viie minuti kestel) toimunud gaasiruumala juur-

Tabel 3.

Katse 16. Katseks võetud 20 g põlevkivi.

Lugemisaeg kell	Ampermeeter	Temperatuur °C		Gaasiruumala sm³		△v/△t	Märkmed
		loetud t	tõus △t	loetud v	tõus △v		
13·55	3·6	150		5			
14·00	3·6	204		8			
			49		8	0·2	
·05	3·6	253		16			
			37		17	0·5	
·10	3·6	290		33			310° temp. ilmusid piimased tilgad jahutaja ülemises osas.
			31		37	1·2	
·15	3·6	321		70			
			27		83	3·1	
·20	3·6	348		153			330° temp. nähtav õlideks kondenseerumine jahutaja ülemises osas.
			23		137	6·0	
·25	3·6	371		290			
			17		160	9·4	358° temp. elav õlideks kondenseerumine jahutajas.
·30	3·6	388		450			
			19		220	11·6	
·35	3·6	407		670			

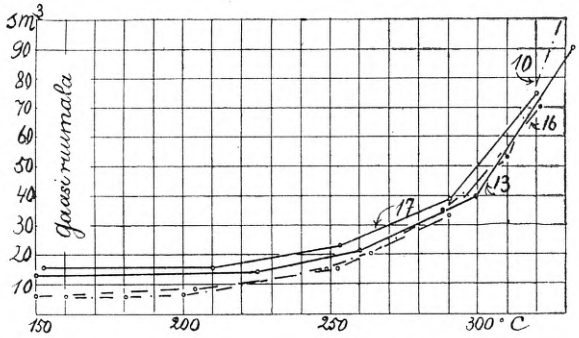
Tabel 4.

Katse 17. Katseks võetud 20 g põlevkivi.

Lugemisaeg kell	Ampermeeter	Temperatuur °C		Gaasiruumala sm³		△v/△t	Märkmed
		loetud t	tõus △t	loetud v	tõus △v		
17·35	3·6	153		15			
·40	3·6	210		15·5			
·45	3·6	253		23			
			37		17	0·5	
·50	3·6	290		40			310° temp. ilmusid piimased tilgad jahutaja ülemises osas.
			30		35	1·2	
·55	3·6	320		75			
			27		88	3·3	
18·00	3·6	347		163			340° temp. õlideks kondenseerumine jahutaja ülemises osas.
			25		142	5·7	
·05	3·6	372		305			
			25		260	10·4	360° elav õlideks kondenseerumine jahutajas.
·10	3·6	397		565			
			8		105	13·1	
·12		405		670			

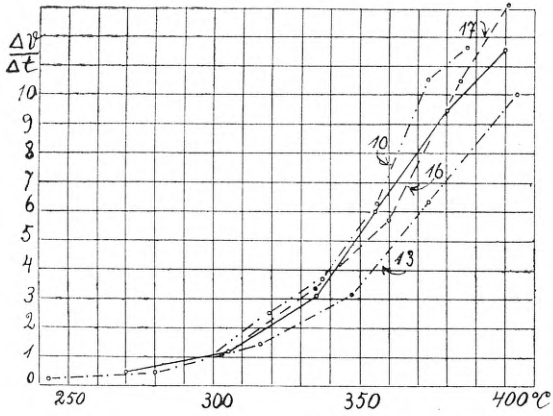
dekasvusid temperatuuri vastava tõusu ühelt kraadilt, s. o. $\triangle v/\triangle t$.

Kõverad jooniseil on märgitud katsete numbritega.



Kuumutamise temperatuur

Joonis 1.



Kuumutamise temperatuur

Joonis 2.

Katsete tulemused.

1. Tabelitest ja nende alusel koostatud joonisest 1 nähtub, et kõne all olevate katsete tingimustel eraldus 20-grammilisest põlevkiviproovist kuumutamisel kuni 150°-ni 5—15 kantsentimeetrit gaase. Kuumutamise jätkamine kuni 200°C-ni ei toonud enesega kaasa uut gaasi ruumala kasvamist.

Märgatav gaasi juurdekasv algas 210°C või isegi alles 220°C temperatuuril ja suurenes kiiresti temperatuuri tõusmisega.

2. 310° temperatuuril kondenseerusid jahutaja ülemises osas piimased tilgad. Sellest võib järeldada põlevkivi kerogeeni lagunemisel vedelikuks kondenseeruvate aurude tekkimist sellel temperatuuril. Ühe teise töö puhul, nimelt põlevkivi lagunemise endo- ja eksotermiliste piirkondade määramisel, millel põlevkivi lagundamine toimus lahtistes kvarts-katseklaasides, ilmus tüüpiline kerogeeni lagunemisega kaasas käiv lõhn juba 305° temperatuuril. Selle piirkonna iseloomustuseks on gaaside tekkimise määra suurenemine. See väljendub joonisel 2 kõverate märgatava pöörakuga tõusu poole.

3. Temperatuuril 330—340°C on jahutajas kondenseeruvate aurude tekkimise tegelik algus. Selles piirkonnas saavad gaaside tekkimismäära väljendavad kõverad joonises 2 uue pööraku tõusu poole.

4. Joonis 2 näitab, et gaaside tekkimise intensiivsus omab tendentsi väheneda 380° piirkonnas (meie katsete tingimustel). Autori varemad põlevkivi lagundamise katsed (vt. „Põlevkivi termaalsest lagunemisest", Tehnika Ajakiri, nov. 1931) näitavad, et see piirkond on eriti soodus kerogeeni vedelaineteks lagundamiseks, millega on seletatav gaaside tekkimismäära vähenemine siin.

On the Relation between the Rate of Gas Formation in the Process of Decomposition of Oil Shale and the Heating Temperature up to 400°C, at Ordinary Pressure.

Pulverised 20 gr oil shale samples have been thermally treated in a small iron retort by means of an electrically heated molten lead-tin-bath, the evolved volatile parts being cooled and the uncondensable gases collected in a glass gasometer. The heating was conducted at an approximate rate 5°C rise per minute as uniformly as possible. Every 5 minutes the readings of the temperatures t and of the corresponding gas volumes v were taken and the increases of the temperature $\triangle t$ and of the gas volumes $\triangle v$ as well as the relation $\triangle v/\triangle t$ were calculated.

The Results of the Experiments.

1. In the process of heating the oil shale samples up to a temperature of 150°C, 5—15 cc uncondensable gases evolved. Practically no evolution of gases was noted between 150—200°C. At 210—230°C there reappeared a new growth of the gas volume, which increased rapidly with the increasing temperature.

2. At 310°C in the higher part of the cooler a formation of milky drops as a sign of the presence of condensable vapours was observed. Fig. 2 shows an increase of the rate of gas formation as well at this temperature.

3. 330—340°C was practically the beginning of the formation of condensable vapours. A new increase in the rate of gas formation was also observed at this temperature. (See fig. 2.)

4. At 380°C a deflection in the rate of gas formation was observed. (Fig. 2.) As the temperature 380—390°C is the most favourable for the formation of liquid decomposition products, the formation of gases is obviously less violent.

Tartu Ülikool,
Tehnoloogia laboratoorium.
30. 11. 1934.

Vesiniku isotoobid ja deuteeriumoksüüd ehk raske vesi.

P. Prosovits.

Harilik vesinik, mida peeti kaua aega puhtaks elemendiks, on uuemate uurimistööde tulemusil osutunud isotoopide seguks. Nende isotoopide uurimine on võtnud eriti hoogsa käigu, sest meil on siin tegemist erandjuhuga, kus masside erinevus on võrreldes teiste elementide isotoopidega väga suur. Siiani on avastatud vesinikule kolm isotoopi, vastavalt massidega üks, kaks ja kolm. Kasutan ameeriklaste Urey, Murphy ja Brickwedde[1]) poolt ettepandud nimetusi üksikuile vesiniku isotoopidele vastavalt — prootium, deuteerium ja triteerium (inglased nim. viimaseid — diplogeeniks, triplogeeniks). Vastavalt nimetusile on antud neile sümbolid: H, D, T. Tavaliselt nimetatakse deuteeriumi ka raskeks vesinikuks ja prootiumi — kergeks vesinikuks. Selline populaarne nimetus on aga teatud määral ebasobiv, tuues esile raskusi kolmanda vesiniku isotoobi — triteeriumi eraldamisel deuteeriumist, sest ka triteerium osutub raskeks vesinikuks. Selles töös on raske vesiniku all mõeldud ainult deuteeriumi — vastavalt raske vee all — D_2O-d.

Ajaloolisest arenemisest on selles ajakirjas juba varemalt antud ülevaade deuteeriumi ja deuteeriumoksüüdi (raske vee) kohta dr. A. Parts'i[2]) poolt. Antud juhul lisan vaid täiendavaid andmeid hilisemate uurimuste üle deuteeriumi ja ta ühendite kohta. Peatun aga vaid paari sõnaga ka veel triteeriumi avastamisel. Esmakordselt ennus-

---

1) Phys. Rev. [2] 39, 164; 40, 1 (1932).

2) Keemia Teated — 1, 129 (1933.

tasid ameeriklased Latimer ja Young [3]) Allisson'i magneto-optilise effektiga triteeriumi olemasolu raskes vesinikus. Hiljemini leidsid Olifant, Harteck ja Rutherford [4]), et kui deuteeriumi ühendeid kunstlikult bombardeerida deutronitega *), siis tekib prootium ja triteerium. Alles hiljuti tõestati ka triteeriumi olemasolu deuteeriumigaasis massspektrograafiga [5]). Looduslikes vesinikühendeis oleks antud isotoopide vahekord H:D:T = $1:2\cdot10^{-4}:10^{-9}$ massspektrograafiliste määramiste põhjal [5]). Sellest vahekorrast on näha, et deuteerium võrreldes triteeriumiga looduslikes vesinikühendeis suuremal hulgal esineb. Triteeriumi vähesuse tõttu harilikus vesinikus ja vesinikühendeis polegi teda saadud veel isoleerida, küll aga on puhast deuteeriumgaasi valmistatud Herz'i poolt diffusioonimeetodiga [6]) (spektroskoobiga polnud võimalik näidata saadud puhtas deuteerium-gaasis prootiumi olemasolu).

Deuteeriumgaasi omadusi. Üksikud vesinikuliigid esinevad, vähemalt on see teada prootiumi ja deuteeriumi puhul, omakorda veel kahes modifikatsioonis. See erinevus on tingitud sellest, et vesiniku tuum omab teatud tuumaspinni **). See spinn on aga erinev: prootiumil on see ½, deuteeriumil aga 1. Kui suur on see aga triteeriumil, pole veel teada, aga kui arvestada analoogiat, peaks spinn esinema ka viimasel. Sellisest spinni suuruse erinevusest tingitult on erinevusi ka üksikute vesinikuliikide orto- ja paramodifikatsioonide vahekorras [7]). Nimelt kuulub prootium Bose ja deuteerium Fermi statistika alla; edasi teame, et prootiumi puhul on kõrgemail temperatuuridel tasakaal üksikute modifikatsioonide vahel normaalvesinikule (nH_2)

$$nH_2 = \tfrac{3}{4}pH_2 + \tfrac{1}{4}oH_2$$

pH_2 — paravesinik
oH_2 — ortovesinik,

3) Phys. Rev. **44**, 690 (1933).
4) Proc. Roy. Soc. London. **144** A, 692 (1934).
5) Physic. Rev. **45**, 665 (1934).
6) Naturwissensch. **21**, 844 (1933).
7) Lähemalt orto- ja paramodifikatsioonide üle: A. Farkas, Naturwissensch. **37**, 619 (1934).
*) Deutron — raskevesiniku aatomituum.
**) Spinn — aatomtuuma magneetilist omadust iseloomustav suurus.

kuna deuteeriumile on maksev seos:

$$nD_2 = \tfrac{2}{3}\,oD_2 + \tfrac{1}{3}\,pD_2.$$

Madalamate temperatuuride puhul nihkub tasakaal $pH_2 \rightleftarrows oH_2$ paraoleku kasuks — deuteeriumile aga $oD_2 \rightleftarrows pD_2$ — orto-oleku kasuks. Tasakaal ei muutu aga spontaanselt temperatuuriga, vaid jääb püsima normaal-vahekord; nagu seda nõutab ka kvantmehaanika. Alles tarvitades katalüsaatoreid (näit. aktiivsüsi) võime saavutada tasakaalu, mis vastab antud temperatuurile, kuna peame vahepeal viima antud gaasid atomaarsesse olekusse. Sellised modifikatsioonide tasakaalu muutmise katsed deuteeriumiga on läbi viidud F a r k a s'i [8]) poolt ja on leitud selles suhtes analoogia prootiumiga.

Peatudes allpool üksikute vesinikuliikide füüsikalistel konstantidel ongi arvestatud vastavate modifikatsioonide tasakaale, kuna üksikute modifikatsioonide (orto- ja para-) konstandid on ka omakorda erinevad.

Deuteeriumi tähtsamaid füüsikalisi konstante. Alljärgnevas on ülevaate saamiseks toodud võrdlused prootiumiga.

Tabel 1.

	nD_2	nH_2
Karakteristiline temperatuur	100	91
Nullpunkt energia	3486,6 cal	6175,5 cal
Auramis-soojus 0° K. juures	276 cal	183 cal
Sulamissoojus	53 cal	28 cal
Ioniseerimispinge	Ep + 84,5 cal	Ep cal
Rydberg'i konst.	109707,56 cm^{-1}	109677,76 cm^{-1}

Aururõhk T °K	nD_2	nH_2	Märkusi
23,5	760 mm Hg	170 mm Hg	nD_2-keemistäpp
20,38	275 „	760 „	nH_2- „
18,58	121 „	429 „	nD_2-sulamistäpp
13,92	5 „	54 „	nH_2- „

Sellest on näha, et normaaldeuteerium (nD_2) omab normaalvesiniku (nH_2) keemistäpis 485 mm Hg madalamat aururõhku. Seda omadust kasutasid U r e y, B r i c k-

8) Proc. Roy. Soc. London, **144 A**, 481, (1934).

wedde, Murphy[9]) vesiniku rikastamiseks deuteeriumi suhtes, aurutades vedelat vesinikku, kusjuures neil õnnestus saavutada aurutusjäägis D_2 kontsentratsioon, milles oli spektroskoopiliselt tõestatav D_2 olemasolu.

Fraktsioneerivalt destillides vedelat vesinikku on Keesom[10]) suutnud tõsta D_2 sisaldust isegi 1,5%-ni.

Tekib veel küsimus, kuidas määrata D_2 kontsentratsiooni harilikus vesinikus. Siiani on selleks välja töötatud kaks meetodit. Üks on Bleakney[11]) massspektrograafi meetod, kuna teise, mikrosoojusjuhtivusemeetodi, mis osutub kättesaadavamaks ning tihti mugavamaks käsitella, on esitanud A. ja L. Farkas[12]); teame ju, et üksikute molekulite soojusjuhtivused suhtuvad järgmiselt:

$$C_{H_2} : C_{HD} : C_{D_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{1}{\sqrt{3}} : \frac{1}{\sqrt{4}}$$

Deuteeriumi on kasutatud indikaatorina fotokeemiliste lagunemiste puhul, andes võimalusi selgitada puhtreaktsioonilis-kineetilisi küsimusi ja tuua selgust reaktsiooni mehhanismide kohta. Edasi võime kasutada deuteeriumi orgaaniliste ühendite struktuuride uurimisel nagu keto- ja enoolkuju määramisel. Seejuures peatume pisut veel raske vee omaduste käsitlusel.

Tähtsamaid, vähemalt siiani, ja huvitavamaid tulemusi on andnud aga deuteerium elementide transmutatsiooni uurimisel. Vaadeldes üksikuid masse alljärgneval tabelil, tab. nr. 2 on näha, et juhul, kui deuteeriumi tuum ise peaks olema üles ehitatud prootonist ja neutronist, nende sideenergia peab olema väike, sest masside defekt on väga väike, kui toimuks reaktsioon

$$_1H^1 + {}_0n^1 \rightarrow {}_1D^2 + \triangle E$$

$(1{,}007775) + (1{,}0080) = (2{,}01363) + (0{,}00212)$. $\triangle m = 0{,}00212$ gr. mooli,

---

9) Phys. Rev. [2] **39**, 164—65; **40**, 1—15 (1932).

10) Proc. Acad. Sci. Amsterdam. **36**, 248 (1933).

11) Phys. Rev. **41**, 32 (1932); **45**, **281** (1934).

12) Proc. Roy. Soc. Lond. **144 A**, 16, 467 (1934); Z. Phys. Chem. B. **22**, 344 (1933).

mis vastaks energiale $2 \cdot 10^6$eV (elektronvolti). Katseliselt on Lea [13] saanudki selle reaktsiooni teostada, bombardeerides berüllium ${}_0n$-kiirgusega parafiini või vedelat vesinikku, kusjuures tekkis D^+ kiirgus ja tugev γ-kiirgus. Sama reaktsiooni vastassuunas

$$ {}_1D^2 + h\nu \rightarrow {}_1H^1 + {}_0n^1, $$

on läbi viinud aga Chadwick ja Goldhaber [14]), toimides D_2 gaasi või viimase ühendeisse toorium C'' γ-kiirgusega. Seega oleks meil õnnestunud ka aatomite purustamine kiirguse toimel ja võiksime isegi kirjutada antud reaktsiooni pöörduvana

$$ {}_1D^2 + h\nu \rightleftarrows {}_1H^1 + {}_0n^1. $$

Edasi said Oliphant, Harteck ja Rutherford [15]) D^+ kiirgusega deuteeriumühendeid ND_4Cl, $(ND_4)_2SO_4$, ja D_2O-d bombardeerides järgmisi reaktsioone:

$$ (1) \quad {}_1D^2 + {}_1D^2 \rightarrow {}_1H^1 + {}_1T^3 $$
$$ (2) \quad {}_1D^2 + {}_1D^2 \rightarrow {}_2He^3 + {}_0n^1. $$

Nende reaktsioonide kohta võiks niipalju öelda, et reaktsioon (1), toimudes suure sagedusega, võimaldab triteeriumi sisaldust deuteeriumoksüüdis D_2O-s kunstlikult tõsta $1:5 \cdot 10^{-6}$-elt $2 \cdot 10^{-4}$-le. Viimane (2) reaktsioon osutub praegu tugevamaks ${}_0n$-kiirguse allikaks.

Crockoft ja Walton'i [16]) poolt on D^+ kiirgusega saadud veel järgmisi reaktsioone:

$$ {}_3Li^6 + {}_1D^2 \rightarrow {}_3Li^7 + {}_1H^1 $$
$$ {}_3Li^6 + {}_1D^2 \rightarrow 2\,{}_2He^4 $$
$$ {}_6C^{12} + {}_1D^2 \rightarrow {}_6C^{13} + {}_1H^1 $$
$$ {}_5B^{10} + {}_1D^2 \rightarrow 3\,{}_2He^4 $$
$$ {}_5B^{10} + {}_1D^2 \rightarrow {}_5B^{11} + {}_1H^1 + h\nu $$
$$ {}_8O^{16} + {}_1D^2 \rightarrow {}_8O^{17} + {}_1H^1. $$

---

13) Nature (London), **133**, 24 (1934).
14) „ „ **134**, 237 (1934).
15) Proc. Roy. Soc. London. **144 A**, 692 (1934).
16) „ „ „ „ „ 704 (1934).

Tabel 2.

Sümbol		Mass
e	(elektron)	0,00055
$_0n^1$	(neutron)	1,0080
$_1H^+$	(prooton)	*1,007225*
$_1H^1$	(prootium)	*1,007775*
$_1D^+$	(deutron)	*2,01308*
$_1D^2$	(deuteerium)	*2,01363*
$_1T^3$	(triteerium)	3,0151
$_8O^{16}$		16,00000
$_1H_2^1$	(prootiumgaas)	2,01555
H^1D^2	(isovesinik)	*3,02142*
$_1D_2^2$	(divesinik)	*4,02723*

Kursiiviga trükitud andmed on katseliselt määratud. Katsete täpsus masside määramisel 1:20000. Määranud Bainbridge[17].

Deuteeriumi ühendeid. Võttes vaatlusele deuteeriumi ühendeid peatuksin peamiselt raske vee — deuteeriumoksüüdi juures. See ühend, omades muuseas teatud ajaloolist väärtust, osutudes esimeseks suuremal määral saadud isotoopühendiks, on ka praegu teiste deuteeriumühendite lähteaineks. Kui viime kerge vesiniku ühendid kontakti raske veega, tekib tihti tasakaalureaktsioon prootiumi ja deuteeriumi vahel. Sellise aseldus-tasakaalu juurde tuleme veel hiljemini. Sel teel on valmistatud terve rida ühendeid, nagu ND_3 — deuteerium-ammoniak, CH_3COOD — deuteeriumäädikhape, C_6D_6 — deuteerium-bensool, C_2D_2 — deuteeriumatsetüleen — CD_3COCD_3 — deuteerium-atsetoon.

Küsimuse lahendamiseks, kuidas on raske vesi jaotunud looduses, on tehtud terve rida erisugustelt kohtadelt saadud vee deuteeriumoksüüdi sisalduse määramisi. Esitan sellekohased andmed tabelina. Tabelis on aluseks võetud vihmavesi, milles H:D suhe on määratud massspektrograafiga. Erinevus üksikutes vetes D_2O kontsentratsioonide vahel ($\triangle k$) on väike ja ulatub vaid miljonendikkudesse osadesse:

17) Phys. Rev. **42**, 1 (1932); **44**, 57, 6123 (1933).

Tabel 3.

	$\frac{D}{H}=\frac{\triangle K \cdot 10^6}{5000}$	
Princenton'i vihmavesi		Bleakney ja Gould [18]).
Pinnavesi meres London'i Wales'i ja Sumatra lähedal	0	Briscoe [19]).
Vesi Surnumerest	+3,0	Briscoe [19]).
Merevesi 3000 m sügavusest	+2,3	Gilfillan [20]).
Vesi inimese verest	+1,5	
„ „ piimast	+3,0	—
„ „ uriinist	0	
Vesi leinapaju mahlast	+2,8	Washburn [21]).
„ „ kiududest	+5,4	*W*ashburn [22]).
„ puuviljadest	+0 kuni 5,0	Briscoe [19]).
„ meest	+4,0	Dole [22]).
Mitmesuguste mineraalide kristallvesi	+3,0 kuni 7,5	Briscoe [19]).

Deuteeriumoksüüdi kontsentratsiooni määramiseks on praegu kasutusel peamiselt kolm meetodit: 1) massspektrograafiline, 2) erikaalude differentsi ja 3) murdumisnäitaja differentsi meetod. L e w i s [23]) näitas, et erikaalude differentsi (võrreldud puhta vihmaveega) ja D_2O sisalduse vahel on maksev seos:

$$X_{D_2O} = 9{,}579\triangle t - 1{,}03(\triangle t)^2;$$

X_{D_2O} = D_2O hulga suhe H_2O hulgale.

$\triangle t$ — erikaalude differents.

Tutvumiseks tähtsamate füüsikaliste konstantidega [24]) on antud alljärgnev tabel, kusjuures on võrdluseks toodud samad konstandid harilikule veele.

---

18) Phys. Rev. **44**, 225 (1933); **45**, 281 (1934).
19) J. Chem. Soc. Lond. (1934).
20) J. Am. Chem. Soc. **56**, 406 (1934).
21) J. Bur. Stand. **12**, 305 (1934).
22) J. Am. Chem. Soc. **56**, 999 (1934).
23) „ „ „ „ **55**, 5065 (1933).
24) Tabel võetud: Naturwiss. **37**, 622 (1934).

Tabel 4.

	D_2O	H_2O
Jää võrekonstandid	a — 4,505	4,525 Å
sulamistäpi läheduses	c — 7,36	7,39 „
Ühik-kuubi ruumala	$128 \cdot 10^{-24}$	$131 \cdot 10^{-24}$ cm³
Tihedus 20°C temperatuuril	1,1056	0,9982
Suhteline ruumala	1,0037	1
Sulamistäpp	+3,82°	0°C.
Keemistäpp	101,42°	100°C.
Maksimaalne tihedus	11,6°	4°C. juures
Auramissoojus	L —259	L
Dielektriline jääv	80,5	82
Viskoossus 20°C juures	12,6	10,09
Pindpinevus	67,8	72,75
Magnetiline sustseptiiblus	$-0{,}65 \cdot 10^{-6}$	$-0{,}72 \cdot 10^{-6}$
Murdumisnäitaja n_{20}^{D}	1,32844	1,33300
Liikumiskiirus ioonidele: 1) $K^{\cdot}$	54,5	64,2
2) $Cl^{'}$	55,3	65,2
3) $H^{\cdot}$ ja $D^{\cdot}$	213,7	315,2
Soolade lahustuvusi	NaCl 0,305	0,359
g/g vees 25°C juures:	$BaCl_2$ 0,289	0,357

Rasket vett on siiani eraldatud harilikust veest elektrolüüsiga. Eraldamisprotsessi käik pole veel täielikult selge, kuid üldjoontes on see sõltuv

1) $H^{\cdot}$- ja $D^{\cdot}$-ioonide purgemiskiirusest katoodil,
2) H ja D aatomite rekonstruktsiooni kiirusest molekulaarseks H_2 ja D_2-eks katoodi metalli pinnal ja
3) tasakaalust:

$$(H_2O)_{\text{vedelik}} + HD_{\text{gaas}} \rightleftarrows (HOD)_{\text{vedelik}} + H_{2\text{gaas}}$$

Peenmehhanism on aga kindlasti keerulisem ja, nagu mainitud, teoreetiliselt alles seletamata. Praktiliselt võib toimetada elektrolüüsi kahesuguses keskkonnas: leelises või happelises. Happelises keskkonnas töötamine on seotud puhttehniliste raskustega, sest et peaksime kasutama metalle, mis antud tingimusil oleksid happele vastupidavad. Proovitud on seepärast töötada H_2SO_4 ja pliielektroodega. Happelisest lahusest eraldamisel peatume veel alamal põhjalikumalt.

Leeliseses lahuses on elektrolüüsitavale veele lisatud elektrolüüdiks kas NaOH või KOH 10%. Et siin võib tarvitada odavat elektroodide materjale, nagu rauda, kuigi parem on nikkel, seepärast on viimane viis tööstuslikus ulatuses eelistatavam. Mõlemail juhul on saagis ühesugune ja näib olevat keskkonnast sõltumatu. Samuti ei avalda saagisele kuigi olulist mõju elektroodide materjal.

Käesoleva aasta kevadel oli mul võimalus katsestada raske vee isoleerimist happelisest lahusest elektrolüüsiga. Katsed viisin läbi koos stud. chem. A. Pantalon'iga füüsikalise keemia laboratooriumis dr. A. Parts'i lahkel juhatusel. Meie katse tingimused olid järgmised. Elektrolüüsiti 11 liitrit vett, kuni jäi järele 0,6 ml. Elektrolüüs viidi läbi neljas järgus, kusjuures D_2O-sisaldust üksikutel järkudel jälgiti järelejääva vee tiheduse määramisega. Tiheduse määramiseks tarvitasime Lewis'i poolt antud ujukmeetodit. Katoodiks oli pliitoru; seda jahutati veega, mille temperatuur 8°C. Anoodiks pliiplaat. Aparatuur koosnes I järgus neljast järjestikku lülitatud üheliitrilisest klaaspurgist, mis olid kaetud pritsimise ärahoidmiseks tselloloidkaantega. Jahutusvee juurdevool toimus klaastorudega, mis ühendatud kummijätkudega; viimased olid kaetud atsetoonlakiga, sest et elektrolüüsil vabanev ozoon teeb kummi võrdlemisi lühikese ajaga rabedaks. Voolu tugevus oli 50 amp. ja tihedus 0,5 amp. pro cm^2. Elektrolüüdiks lisati katse alul 2,5% väävelhapet, mille kontsentratsioon elektrolüüsijärgu lõpul tõusis 10%-ni. Temperatuur oli lahusel 18—20°C. Esimese astme lõpul neutraliseeriti väävelhape naatriumhüdroksüüdiga, indikaatoriks metüüloranž. Järelejääv vesi destilleeriti R-klaasist aparatuuris. Jääv naatriumsulfat kuumutati samas aparatuuris kuni 200°C-ni, et võimalikult naatriumsulfati juurde jäävat vett kätte saada. Siit saadud destillaat veel kord üledestilleeritud, tehti destillaadile kvalitatiivne analüüs $Na^{\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$, $SO_4^{''}$ ja $CO_3^{''}$ peale, milliste ioonide olemasolu osutus negatiivseks. Siit määrati eespool-antud meetodil tihedus ja arvutati D_2O% seose põhjal: $X_D = 9{,}579\triangle t - 1{,}03(\triangle t)^2$,

kus $\triangle t$ on erikaalu differents võrreldult hariliku veega.

$$\triangle t = 0{,}00015. \quad D_2O\% = 0{,}14.$$

Teisel astmel toimiti samuti analoogselt, ainult selle vahega, et elektrolüüs viidi läbi kahepurgilise aparatuuriga ja vedeliku lõpul oli ruumala 500 ml (igas purgis 250 ml).

$$\triangle t = 0{,}00089. \quad D_2O\% = 0{,}85.$$

Järgmise vedeliku ruumala koondamine viidi läbi Pt-elektroodidega vähemates klaaspurkides. Voolutugevus 6 amp. ja tihedus 0,12 amp. pro cm^2. Jahutus toimus elektroodide vahele asetatud klaasspiraaliga, milles voolas külm vesi. Elektrolüüsitava vee temperatuur 25°C. Juurdelisatud väävelhappe kontsentratsioon samane. Vedeliku lõppmaht 50 ml.

$$\triangle t = 0{,}00725. \quad D_2O\% = 6{,}94.$$

Viimase astme läbiviimine toimus erilises väikeses elektrolüüsiaparaadis. Elektroodideks Pt spiraalid. Voolutugevus 3 amp. ja voolutihedus 0,2 amp. pro cm^2. Temperatuur 40°C. Kogu elektrolüüsiaparatuuri jahutati väljastpoolt ja eralduv paukgaas põletati uuesti veeks Pt-katalüsaatoriga, sest et eralduv gaas sisaldab antud juhul rohkemal määral deuteeriumi. Aparatuur oli Jeena klaasist ja konstrueeritud nii, et selles võis väävelhappe neutraliseerida naatriumhüdroksüüdiga ja üle destilleerida uude mikrodestillatsiooniaparaati, milles toimus teiskordne destillatsioon. Saadud destillaat viidi üle väiksesse kalibreeritud püknomeetrisse, milles määrati erikaal.

$$\triangle t = 0{,}0251. \quad D_2O\% = 24{,}8.$$

Teatavasti on ka pikemat aega töötanud akumulaatorite hape rikastunud deuteeriumvee suhtes. Teoreetiliselt arvutades võib $D_2O\%$ elektrolüüsil ja kui võtta eraldusfaktoriks (f) 5,5 tõusta juhul, kui lahuse ruumala jääb muutumatuks, 0,1-ni. Et selles selgusele jõuda, määrasime vanast füüsikainstituudi akumulaatoripurgist võetud happest saadud vee tiheduse ja leidsime, et antud vesi sisaldas deuteeriumoksüüdi 0,12%. Võrreldes hariliku vee deuteeriumi sisaldusega on vesi rikastunud ca viiekordselt. Antud akumulaatoripurk olevat töötanud 40 aastat!

Katsed näitavad, et raskel veel on teatav toimivus organismidesse. Seda bioloogilist toimet on seletatud sellega, et raske vee ja kudede vahel toimub kerge vesiniku asetamine raskega, nagu see sünnib lihtsamate orgaaniliste ühendite puhul, mida näeme tabel nr. 5-dal.

Tabel 5.

Vesinikaatomite asetus orgaaniliste ühendite ja raske vee vahel [25]).

Ühend	Reaktsioon
Bensool	ei ühtegi asetust
CH_3COONa	„ „ „
Atseetaldehüüd	lühikese ajaga aeglane asetus
CH_3COCH_3 neutraalne	väga aeglane asetus
„ leelisene	kiirem asetus
Roosuhkur, Glükoos, Tselluloos	hüdroksüülrühmade vesiniku asetus
Munavalge	vähemalt kõik lämmastikuga ühendatud vesinikaatomid asetuvad

Bioloogilisel alal on aga tänini veel vähe uurimusi tehtud, kuigi just siin on oodata huvitavaid tulemusi.

Hydrogen Isotopes and Deuterium-Oxyde or Heavy Water.

The paper gives a survey of the hydrogen-isotopes. The author describes in detail properties of deuterium and deuterium-oxyde and then dwells on the extraction of heavy water from acid solution.

Tartu Ülikool,
Füüsikalise keemia laboratoorium.
7. 12. 1934.

25) Andmed võetud: Naturwiss. 38, 643 (1934).

Vedelikkude kompressiiblusest.

August Paris.

Aine kompressiiblust iseloomustab tema kompressiibluskoeffitsient, mille arvulise väärtuse leiame aine ruumala vähenemisest, mis tuleb 1 ccm peale, kui välisrõhku tõsta ühe atmosfääri võrra. Kompressiibluskoeffitsienti võime määrata kas jääval temperatuuril ehk isotermiliselt või jälle adiabaatiliselt, s. t. ära hoides soojusvahetust ainet ümbritseva keskkonnaga. Toimides nii või teisiti, saame kas isotermilise või adiabaatilise kompressiibluskoeffitsiendi. Et aine komprimeerimisel tekib soojust, mille mõjul aine püüab paisuda ja sellega vastu töötada komprimeerimisele, siis on arusaadav, et adiabaatiline kompressiibluskoeffitsient on arvuliselt väiksem kui vastav isotermiline koeffitsient.

Selle kirjutise ülesandeks on ära märkida seda, et nimetatud koeffitsientide differents jagatud paisumise temperatuurkoeffitsiendiga ruudus näib olevat ainetele iseloomustavaks suuruseks (B). Vedelikkude puhul, nagu seda on süsivesinikud, on

$$\frac{\beta t - \beta q}{(dv/dt)^2} = B \qquad (1)$$

konstantne kogu homoloogses reas. Selle väite kinnitamiseks olgu allpool esitatud mõned andmed.

Kahes esimeses tabelis on kasustatud E. B. Freyer, J. C. Hubbard ja D. H. Andrews'i[1]) andmeid nii kompressiibluskoeffitsientide kui ka dv/dt jaoks. Need autorid on otseselt mõõtnud vaid adiabaatilise kompressiibluskoeffitsiendi, lähtudes helikiirusest, määrates viimast vastava

1) J. Amer. Chem. Soc. **51**, 759 (1929).

kvarts-ostsillaatori kaudu. Teatavasti võime helikiiruse kaudu seda koeffitsienti järgmiselt leida

$$\beta q = \frac{1}{V^2 \delta}, \qquad (2)$$

kus V tähendab helikiirust ja δ — tihedust.

Saadud adiabaatilise kompressiibluskoeffitsiendi suuruse kaudu võime arvutada isotermilise koeffitsiendi järgmiste termodünaamiliste võrrandite kaudu:

$$\beta t = \beta q + \frac{(dv/dt)^2 \delta T}{J\, Cp} \qquad (3)$$

või

$$\beta t = \frac{Cp}{Cv} \beta q, \qquad (4)$$

kus T tähendab temperatuuri absoluutses mõõdustikus, J — mehhaanilist soojusekvivalenti ja Cp — erisoojust jääval rõhul.

Tabel 1.

Bensool.

t°C	dv/dt	$\beta t \cdot 10^6$	$\beta q \cdot 10^6$	B
10°	0·00134	87·5	60·3	15,2
20°	0·00138	94·9	65·8	15,3
30°	0·00142	102·5	71·5	15,4
40°	0·00146	111·0	78·0	15,5
50°	0·00151	119·9	85·4	15,1

Tabel 2.

Toluool.

t°C	dv/dt	$\beta t \cdot 10^6$	$\beta q \cdot 10^6$	B
0	0·00124	80·8	57·3	15,3
10	0·00125	85·5	61·6	15,3
20	0·00126	90·6	66·4	15,2
30	0·00127	96·2	71·8	15,5
40	0·00129	102·7	77·6	15,4
50	0·00132	110·4	84·2	15,4

Kasustades H. Shiba[2]) poolt otseselt mõõdetud adiabaatilise ja isotermilise kompressiibluskoeffitsientide väärtusi saame järgmisi B-väärtusi.

2) Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo) **16**, 205 (1931).

Tabel 3.

	t°C	d	α	$\beta t - \beta q \cdot 10^6$	B
Bensool	25°	0·8737	0·001223	29,1	14,9
„	30°	0·8685	0·001233	30,0	14,9
„	35°	0·8630	0·001244	30,8	14,8
Toluool	25°	0·8610	0·001085	22,6	14,2
„	30°	0·8563	0·001096	23,0	14,3
m-Ksülool	20°	0·8647	0·000984	18,3	14,2
„	25°	0·8595	0·000994	19,2	14,4

B-väärtused on siin väiksemad, mis loomulikult on tingitud nende autorite erinevaist kompressiibluskoeffitsientide väärtustest.

Kuidas on lugu alifaatsete süsivesinikkudega, seda näitab meile järgmine tabel, kus on kasustatud Graham Edgar ja George Calingaert'i [3]) andmeid (20°C).

Tabel 4.

	$\beta t \cdot 10^6$	$\beta q \cdot 10^6$	dv/dt *)	B
n — heksaan	142·37	111·4	0·00179	9,7
2 — metüülheksaan	152·20	119·05	185	9,4
3 — metüülheksaan	145·62	114·45	179	9,8
3 — etüülpentaan	136·46	106·15	175	9,9
2, 2 — dimetüülpentaan	162·79	128·90	188	9,6
2, 3 — dimetüülpentaan	140·68	110·70	176	9,7
2, 4 — dimetüülpentaan	161·85	128·00	188	9,6
3, 3 — dimetüülpentaan	145·13	114·55	181	9,8
2, 2, 3 — trimetüülbutaan	151·44	121·05	176	9,8

Selles tabelis esitatud adiabaatilise kompressiibluskoeffitsiendi väärtused on määratud helikiiruse kaudu, kuna isotermiline koeffitsient on arvutatud võrrandi (3) järgi, võttes kõikidele ühenditele ühe ja sama Cp-väärtuse 0,50 kal.

Tabeleist 1, 2 ja 4 näeme, et aromaatsete süsivesinikkude B-väärtus on keskmiselt 15,3, alifaatsete oma aga 9,7. Bensooli ning toluooli puhul näib ta praktiliselt temperatuurist sõltumatu olevat. Arvata on, et ta on seda ka alifaatsete süsivesinikkude puhul, ehk küll seda praegu ei saa näidata vastavate andmete puudumisel. Säärased ained aga nagu alkoholid, kus ilmselt tuleb arvestada assotsiatsiooni, mis ju

3) J. Amer. Chem. Soc. **51**, 1540 (1929).

*) Arvutatud paisumiskoeffitsiendi ja tiheduse väärtustest.

kahtlemata muutub temperatuuriga, võime näha ka selget temperatuurkäiku. Seda illustreerivad tabelid 5 ja 6.

Tabel 5. Metüülalkohol.

t°C	dv/dt	$\beta t \cdot 10^6$	$\beta q \cdot 10^6$	B
0°	0·001468	109·2	88·8	9,5
10°	1505	116·0	95·1	9,2
20°	1554	123·4	101·9	8,8
30°	1609	131·5	109·6	8,5
40°	1670	140·0	117·7	8,0
50°	1741	149·6	126·8	7,5

Tabel 6. Etüülalkohol.

t°C	dv/dt	$\beta t \cdot 10^6$	$\beta q \cdot 10^6$	B
0°	0·001286	97·6	81·5	9,7
10°	1325	104·4	87·6	9,6
20°	1370	111·3	94·1	9,2
30°	1420	119·6	101·0	9,2
40°	1475	127·8	108·2	9,0
50°	1550	137·8	116·6	8,8

Mil määral B üksikuid aineid iseloomustab, selle kohta olgu toodud tabelis 7 mõned andmed.

Tabel 7.

	t°C	dv/dt	$\beta t - \beta q \cdot 10^6$	B
Kloroform	40°	0·000917	39·1 *)	46,5
Tetrakloorsüsinik	40°	0·000805	37·8 *)	58,3
Väävelsüsinik	40°	0·001036	41.5 *)	38,7
Bensool	30°	0·00142	30·8 *)	15,4
Kloorbensool	30°	0·000895	20·0 *)	25,0
Broombensool	30°	0·000603	17·2 **)	47,3
Nitrobensool	25°	0·000682	11·1 **)	23,9

Nende andmete ligemal vaatlemisel on eriti silmapaistev halogeenide suur mõju B-väärtusesse. Näib koguni, et on tegemist teatud määral additiivsusega. Piisab vaid vähe peatuda $CHCl_3$ ja CCl_4 juures, et selles veenduda. Lähtudes alifaatse süsivesiniku B-väärtusest 9,7, pole raske leida, et ühe klooriaatomi peale tuleb B-väärtusest ligikaudu 11,2.

*) E. B. Freyer, J. C. Hubbard ja D. H. Andrews: J. Amer. Chem. Soc., **51**, 759 (1929).

) H. Shiba: Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo), **16, 205 (1931).

On the Compressibilities of Liquids.

It is shown that the difference between the isothermal and adiabatic compressibility divided by the square of the volume-temperature coefficient is nearly constant (B) for hydrocarbons (benzene, toluene). The B-values of such substances as alcohols change with temperature. Probably, this may be explained by the change of the association with temperature. Finally, some B-values for different substances are given.

Tartu Ülikool,
Anorgaanilise keemia laboratoorium.
23. 12. 1934.

Die Entwicklung der chemischen Kenntnisse vom Schilddrüsenhormon.

Georg Barkan.

Auch in nicht medizinischen Kreisen ist es bekannt, dass die Schilddrüse (Glandula thyreoidea) ein ausserordentlich wichtiges und unentbehrliches Organ ist. Von seiner ordnungsgemässen Funktion ist in sehr mannigfaltiger Weise der gesamte Stoffwechsel abhängig. Eine Fülle chemischer Umsetzungen im Organismus des Menschen und der meisten Tiere wird in quantitativer und qualitativer Hinsicht von der Schilddrüse beeinflusst. Die Thyreoidea ist eine Drüse mit innerer Sekretion (endokrine Drüse), die ihr wirksames Produkt unmittelbar in die Blutbahn abgibt (Inkret), von wo aus es seine Aufgabe als Hormon erfüllt.

Über- und Unterfunktion der Schilddrüse führen zu charakteristischen Abweichungen vom Gesundheitszustand. Bei ausgesprochener Überfunktion (Hyperthyreoidismus) kommt es zu dem als Basedow'sche Krankheit auch dem Laien bekannten Bilde. Hierbei ist der Stoffwechsel wesentlich über die Norm gesteigert, die Herzaktion beschleunigt, die Schweissproduktion in der Regel vermehrt, es findet sich starke nervöse Unruhe, und als Ausdruck einer vermehrten Einschmelzung von Körpersubstanz ist eine Abnahme des Körpergewichts feststellbar. Unterfunktion der Schilddrüse (Hyperthyreoidismus) führt in ausgesprochenen Fällen zum Bilde des sogenannten Myxödems. Hierbei findet man genau das Umgekehrte wie beim Hyperthyreoidismus. Vor allen Dingen ist der Stoffwechsel herabgesetzt, die Haut trocken, und in geistiger Hinsicht eine mehr oder weniger ausgesprochene Verminderung der Leistungsfähigkeit bis zur vollständigen Verblödung zu beobachten (Kretinismus).

Welches ist nun der Stoff, der in so charakteristischer Weise für das normale Geschehen im menschlichen und tierischen Organismus verantwortlich ist? Dass es sich tatsächlich um einen hochwirksamen Stoff handeln musste, das zeigte die ärztliche Erfahrung. Kranke, denen man zu einer Zeit, als man von der Lebenswichtigkeit des Organs noch nichts wusste, die kropfig entartete Schilddrüse vollständig operativ entfernte, zeigten sehr bald die Erscheinungen, die oben unter dem Bilde des Myxödems skizziert wurden. Versuchstiere, denen die Schilddrüse exstirpiert wurde, zeigten ähnliches. In allen diesen Fällen, bei Mensch und Tier, und ebenso beim angeborenen menschlichen Kretinismus brachte nicht nur die künstliche Verpflanzung tierischer Schilddrüsen in den erkrankten Organismus, sondern auch die Verfütterung frischer oder getrockneter Schilddrüsen deutliche Besserung der Krankheitssymptome.

Die ersten erfolgreichen Versuche zur Isolierung des wirksamen Schilddrüsenstoffes stammen von Baumann und Roos[1], die für diesen Zweck im Jahre 1895 im Laufe weniger Monate weit über 1000 Hammelschilddrüsen verarbeiteten.

Für die Art des Vorgehens war die Erkenntnis wichtig, dass man die Schilddrüsen mit Säure behandeln konnte, ohne dass die charakteristische Wirkung verloren ging. Werden die Schilddrüsen längere Zeit mit 10%-iger Schwefelsäure gekocht, so scheidet sich der wirksame Bestandteil „aus der abgekühlten braunen Flüssigkeit in Form eines feinflockigen Niederschlages, der im kalten Wasser und in Säuren fast unlöslich ist, ab und wird durch Filtration von den gelösten Produkten getrennt. Dem noch feuchten Niederschlag wird durch wiederholtes Auskochen mit Weingeist (von ca 85%) die wirksame Substanz entzogen. Aus dem Rückstande der alkoholischen Lösung werden durch geeignete Behandlung mit Petroläther noch anhaftende Fette nebst Fettsäuren entfernt. Die bei dieser Behandlung ungelöste Substanz wird in 1%-iger Natronlauge gelöst und aus der filtrierten braunen Lösung durch verdünnte Schwefelsäure wieder abgeschieden, wobei sie in graubraunen Flocken ausfällt. Nach dem Trocknen des wieder filtrierten und ausgewaschenen Niederschlages erhält man ein braunes Produkt von unansehnlicher Beschaffenheit, dessen Gewicht 2—5 Zehntel Prozent von demjenigen der frischen Drüse ausmacht." Mit diesen Worten schildert E. Baumann die erste Darstellung des wirksamen Bestandteils der Schilddrüse. Die erhaltene Substanz ist in

---

1) E. Baumann u. E. Roos: Hoppe-Seylers Z. **21**, S. 19, 319, 481 (1895/96).

verdünntem Alkali leicht löslich und wird aus der Lösung durch Säuren wieder ausgefällt.

Als grundlegende Entdeckung muss die Erkenntnis Baumann's angesprochen werden, dass die gewonnene wirksame Schilddrüsensubstanz „eine Jodverbindung ist, welche das Jod in relativ beträchtlicher Menge und in sehr fester Bindung enthält". Die Substanz, die dann von den Farbenfabriken vormals F. R. Bayer und Co. in Elberfeld nach verbesserten Methoden im grossen dargestellt wurde, erhielt den Namen Thyrojodin.

Die Entdeckung vom Jodgehalt der Schilddrüse warf neues Licht auf eine Lehre, die Ad. Chatin schon um die Mitte des vorigen Jahrhunderts aufgestellt hatte. In einer grossen Reihe von Arbeiten aus der Pariser Akademie der Wissenschaften etwa beginnend mit dem Jahre 1850 beschäftigte sich Chatin mit den Beziehungen von Jod und Schilddrüse. So glaubte er, festgestellt zu haben, dass das Jod normalerweise in fast allen Naturprodukten vorhanden ist, dass Kretinismus und Kropf in solchen Gegenden auftreten, wo das Trinkwasser zu wenig Jod enthalte, und dass der endemische Kropf durch fortgesetzte Einnahme kleiner Jodmengen verhütet werden könnte [2].

Chatin's Lehre von der Beziehung des Jodes zur Schilddrüse, die anfänglich grosse Beachtung fand, galt aber als widerlegt und fiel für etwa 30 Jahre der Vergessenheit anheim. Später, kurz vor den Baumann'schen Arbeiten, lenkte der Chirurg Th. Kocher [3] die Aufmerksamkeit darauf, dass Kröpfe nicht nur nach Eingabe von Schilddrüsen, sondern auch durch perorale Jodbehandlung eine deutliche Verkleinerung erfuhren. Die von Kocher geäusserte Vermutung, dass die normale Schilddrüse Jod enthalte, schien sich aber in missglückten Versuchen von Tschirch nicht zu bestätigen [3], und so blieb es erst Baumann und Roos vorbehalten, das Jod auch unmittelbar in der Schilddrüse nachzuweisen und in Drüsen-Material verschiedener Herkunft quantitativ zu bestimmen. Hierbei zeigte sich bei verschiedenen Tierarten und beim menschlichen Material je nach der Herkunft aus verschiedenen Gegenden und abhängig vom Alter und von sonstigen äusseren Einflüssen ein verschiedener Jodgehalt. Ohne an dieser Stelle auf die quantitativen Verhältnisse einzugehen, sei jedoch erwähnt, dass sich das Jod wesentlich in dem von den Schilddrüsenzellen produzierten Kolloid findet und ferner, dass Zufuhr von Jod einen Anstieg der Jodwerte in der Schilddrüse bewirkt. Die Schilddrüse speichert also dem Organismus einverleibtes und ihr mit dem Blutstrom zugeführtes Jod, das sie offenbar für die Zubereitung ihres charakteristischen Inkretes verwertet.

Das von Baumann und Roos gewonnene Thyrojodin, das später ebenso häufig als Jodothyrin bezeich-

---

2) Literaturangaben vgl. bei E. Bürgi Heffter's Handb. d. exp. Pharmakol. III, 1, S. 323 (1927).

3) vgl. E. Baumann: Hoppe Seylers Z. 21, 326 (1895/96).

net wurde, und das eine grosse Reihe der pharmakologischen Schilddrüsenwirkungen zeigt, stellt ein Abbauprodukt eines jodhaltigen Eiweisskörpers dar. Schon Baumann und Roos war es klar, dass jedenfalls der wesentlichste Teil ihres Thyrojodins in der Schilddrüse an Eiweiss gebunden sein müsse. Dass das Thyrojodin nicht in der Schilddrüse präformiert vorhanden sein kann, geht beispielsweise daraus hervor, dass das Thyrojodin alkohollöslich ist, während es nicht gelingt, aus der nicht hydrolysierten Schilddrüse Thyrojodin mit Alkohol zu extrahieren.

Die jodhaltigen Eiweisskörper der Schilddrüse können, soweit es sich um frisches Material handelt, durch Wasser oder phsiologische Kochsalzlösung bei Anwendung genügender Flüssigkeitsmengen fast vollständig extrahiert werden. Aus getrockneter Schilddrüse gelingt infolge Veränderung der Eiweisskörper eine solche Extraktion aber nicht mehr.

Oswald[4] gewann aus der Schilddrüse einen zur Gruppe der Globuline gehörigen wirksamen Eiweisskörper. Dieses als Thyreoglobulin bezeichnete Produkt erhält man als schneeweisse Masse, wenn man den wässrigen Auszug der zerkleinerten Drüsensubstanz mit dem gleichen Volumen gesättigter Ammonsulfat-Lösung versetzt. Der mit halb gesättigter Ammonsulfat-Lösung gewaschene Niederschlag wird wieder gelöst, durch Umfällen mit Alkohol oder Essigsäure gereinigt und von den Salzen befreit. Die Menge des aus den verschiedenen Schilddrüsen zu erhaltenden Thyreoglobulins ist, wie Oswald und spätere Untersucher zeigten, starken Schwankungen unterworfen. Hinsichtlich Zusammensetzung und Eigenschaften stehen die aus Schilddrüsen und Kröpfen verschiedener tierischer und menschlicher Herkunft gewonnenen Präparate einander nahe; nur im Jodgehalt zeigen sich ziemlich grosse Unterschiede. Er kann, je nach der Herkunft der Schilddrüsen, zwischen Spuren und über 1% schwanken. Der Gehalt an C, H, N und S ist dagegen einigermassen konstant.

4) Ad. Oswald: Hoppe-Seylers Z. 27, 14 (1899).

Für die Auffassung vom Wesen der wirksamen Jodverbindung war der Hinweis Oswald's wichtig, dass das Jod in der Schilddrüse nur in organisch gebundener Form, nicht dagegen als Jodid vorkomme, was im wesentlichen den Tatsachen entspricht.

Durch Behandeln von Thyreoglobulin mit Säure gelingt es, in derselben Weise wie nach Baumann's Vorgehen an der frischen Schilddrüse, biologisch wirksames Thyrojodin zu erhalten. Bei der Darstellung des Thyrojodins aus Thyreoglobulin erhält man je nach dem Ausgangsmaterial jodreichere oder jodärmere Präparate.

Da es sich beim Jodothyrin um ein Spaltprodukt des Jodeiweisses handelt, bei dem das Eiweiss als solches im wesentlichen entfernt ist, ist es begreiflich, dass der Jodgehalt des Jodothyrins bedeutend höher ist als der des Thyreoglobulins. Es wurden Präparate mit einem Jodgehalt zwischen rund 3 und über 14% gewonnen. Die Mehrzahl der erhaltenen Präparate enthielt um 10% Jod.

Aus dem Bisherigen und besonders aus dem schwankenden Jodgehalt geht hervor, dass es sich weder beim Thyreoglobulin noch beim Thyrojodin um einen einheitlichen chemischen Körper handeln kann. Daher waren die Bemühungen der weiteren Forschung darauf gerichtet, durch geeignete Methoden diejenige organische Jodverbindung zu erfassen, der die charakteristischen Wirkungen der Schilddrüse zukommen, und die auch im Thyreoglobulin und im Thyrojodin mit enthalten sein muss. Aber erst in den Jahren 1914—1919 gelang es Kendall[5] durch Alkali-Hydrolyse der Schilddrüse ein chemisch reines kristallinisches Jodprodukt mit typischer Schilddrüsenwirkung zu erhalten. Freilich missglückte der Versuch zur Aufklärung der chemischen Konstitution der erhaltenen Verbindung. Kendall und Osterberg[6] waren der Ansicht, dass die kristallinische Substanz ein Indolpropionsäure-Derivat sei. Sie fassten die Substanz als eine Trihydro-trijod-oxy-β-indolpro-

5) E. C. Kendall: J. of Biol. Chem. **39**, 125 (1919).

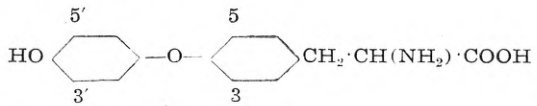
6) E. C. Kendall u. A. E. Osterberg: J. of Biol. Chem. **40**, 265 (1919).

pionsäure auf und gaben ihr den Namen Thyroxyindol oder abgekürzt Thyroxin. Wie sich herausstellte, ist die Formel, der das Thyroxin seinen Namen verdankt, irrtümlich.

Kendall's Ausbeute an Thyroxin war sehr gering. Aus 3000 kg frischer Schilddrüse wurden nur 33 g Thyroxin erhalten. Später gelang es Harington[7], durch Modifikation des Darstellungsverfahrens die Ausbeute wesentlich zu verbessern. Im Gegensatz zu Kendall, der die anfängliche Hydrolyse mit kochender Natronlauge vornahm, wählte Harington hierfür eine 10%-ige Lösung von Bariumhydroxyd. Er erhielt aus 1 kg Schilddrüse bis zu 1,3 g Thyroxin.

Das reine Thyroxin ist eine weisse Substanz, die in Rosetten und feinen Nadeln kristallisiert und bei 231—233° unter Zersetzung und Jodentwicklung schmilzt. Die Substanz ist in Wasser und in den üblichen organischen Lösungsmitteln, sowie in Säure unlöslich, unter bestimmten Bedingungen dagegen in Alkalien löslich. Der Jodgehalt des Thyroxins beträgt 65,3%. Auf Grund der Elementaranalysen an der reinen Substanz kam Harington zu der empirischen Formel $C_{15}H_{11}O_4NJ_4$ anstatt $C_{11}H_{10}O_3NJ_3$, wie Kendall angegeben hatte. Die von Kendall angegebene Formel für Thyroxin wurde von Harington einer Kritik unterzogen.

Durch Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart des Palladiumhydroxyd - Calciumcarbonat - Katalysators (nach Busch und Stöve) wurde ein Desjodothyroxin von der Zusammensetzung $C_{15}H_{15}O_4N$ gewonnen.



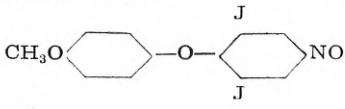
Desjodo-Thyroxin (Thyronin)

Es erwies sich als identisch mit dem p-Oxyphenylaether des Tyrosins, der nach zwei verschiedenen Methoden synthetisiert wurde. Danach war das Thyroxin als Tetrajodderivat des eben genannten Produktes aufzufassen. Für die Jodatome wurde auf Grund von Versuchen der Eintritt in den Stellungen 3, 5, 3′, 5′ angenommen. Die letztere Annahme und damit die Gesamtformel konnte von Harington

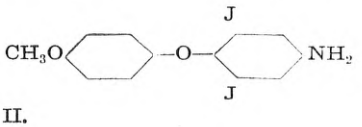
7) Ch. R. Harington: Biochemic. J. **20**, 293 u. 300 (1926).

und Barger[8] durch vollständige Synthese sichergestellt werden.

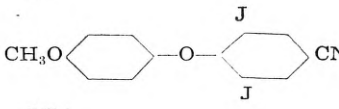
Hydrochinonmonomethylaether wurde mit 3,4,5-Trijodnitrobenzol kondensiert und gab 3,5-Dijod-4-(4'-methoxyphenoxy)nitrobenzol (I), das zur entsprechenden Anilinverbindung (II) reduziert wurde. Das daraus gewonnene Nitril (III) wurde durch Reduktion mit Zinnchlorür in 3,5-Dijod-4-(4'-methoxyphenoxy)benzaldehyd (IV) übergeführt. Der Aldehyd wurde mit Hippursäure durch Behandeln mit Natriumacetat und Acetanhydrid zum Azolacton (V) kondensiert. Letzteres liess sich in den entsprechenden α-Benzoylaminozimtsäureester (VI) aufspalten. Dieser lieferte durch 1-stündiges Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phospor in 25%iger Ausbeute β-[3,5-Dijod-4-(4'-oxyphenoxy)phenyl]-α-aminopropionsäure (VII). Durch Jodierung in ammoniakalischer Lösung wird β-[3,5-Dijod-4-(3',5'-dijod-4'-oxyphenoxy)phenyl]-α-aminopropionsäure (VIII) erhalten.



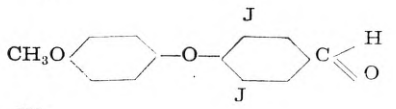
I.



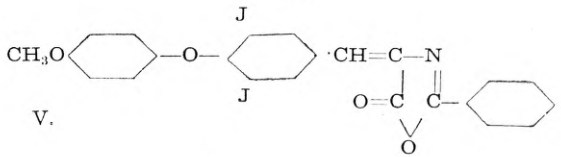
II.



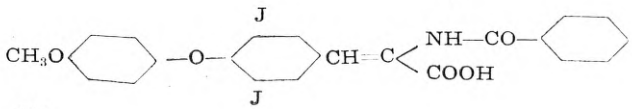
III.



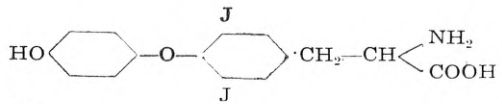
IV.



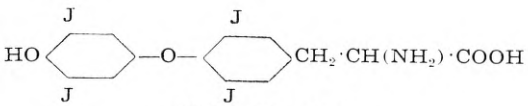
V.



VI.



VII.



VIII. (Thyroxin)

Thyroxin-Synthese nach Harington und Barger.

8) Ch. R. Harington u. G. Barger: Biochemic. J. 21, 169 (1927).

Die gewonnene Substanz erwies sich in chemischer und biologischer Hinsicht als identisch mit dem aus der Schilddrüse isolierten Thyroxin. Die Konstitution des Thyroxins kann demnach als endgültig geklärt gelten.

Eine wesentlich andere Frage ist es, ob man im Thyroxin den Wirkstoff der Schilddrüse in ursprünglicher Form vor sich hat, oder ob das erhaltene Thyroxin nur ein Teilhormon aus einem vielleicht grösseren Komplex ist, und ob es sich überhaupt um den einzigen Wirkstoff der Drüse handelt.

Aus der oben wiedergegebenen Thyroxinformel ist ersichtlich, dass die Substanz wegen des Vorhandenseins eines asymmetrischen Kolenstoffatoms in zwei optischen Isomeren auftreten muss. Sowohl bei der Isolierung aus der Schilddrüse als auch bei der Synthese entsteht optisch inaktives razemisches Thyroxin.

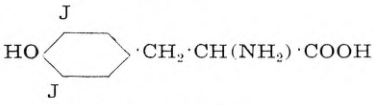
Ausgehend vom Dijodthyronin gelang es Haringtón[9], die beiden optischen Isomeren darzustellen. In der Schilddrüse ist die Substanz in der l-Form vorhanden; durch Einwirkung proteolytischer Fermente kann es in dieser Form isoliert werden[10]. Es ist von Interesse, dass das l-Thyroxin sich biologisch wesentlich stärker wirksam zeigte als sein optisches Isomeres. Man stösst hier auf die auch von anderen Hormonen her, namentlich aber bei den Alkaloiden, bekannte Erscheinung, dass sich der Organismus bei optisch aktiven, biologisch wirksamen Substanzen häufig gegenüber dem einen optischen Isomeren, und zwar meistens dem links drehenden, wesentlich empfindlicher zeigt als gegenüber dem anderen.

Noch in einer weiteren Hinsicht unterscheidet sich das chemisch reine (isolierte oder synthetisierte) Thyroxin von der in der Schilddrüse produzierten Substanz. Innerhalb der Schilddrüse findet sich nicht freies Thyroxin, sondern es ist in peptidischer Bindung in den nativen Jodeiweisskörper eingebaut[10]. Aus dieser Tatsache ergeben

9) Ch. R. Haringtón: Biochemic. J. 22, 1429 (1928).
10) Ch. R. Haringtón u. W. T. Salter: Biochemic. J. 24, 456 (1930).

sich weitere Erklärungen für gewisse klinische Unterschiede in der biologischen Wirkung von Thyreoglobulin und Schilddrüsensubstanz einerseits, reinem Thyroxin andererseits.

Schliesslich ist es von wesentlicher Bedeutung, dass das Thyroxin offenbar nicht die einzige jodhaltige Schilddrüsensubstanz ist. Haringtón hatte 14—15% des in der Schilddrüse vorhandenen Gesamtjodes in Form von Thyroxin gewonnen. Daneben wurde nach der Alkalihydrolyse des Schilddrüsengewebes von Haringtón und Randall[11] noch 3, 5-Dijodtyrosin erhalten.



3, 5-Dijodtyrosin

Auch dieses ist im Thyreoglobulin naturgemäss nicht frei enthalten, sondern wird bei der Alkalihydrolyse oder durch die Einwirkung hydrolysierender (proteolytischer) Fermente erst abgespalten. Da das 3,5-Dijodtyrosin auch im Thyroxin-Molekül selbst enthalten ist, das ja als ein Aether des 3,5-Dijodtyrosins aufzufassen ist, so erhebt sich natürlich die Frage, ob das bei der Hydrolyse bzw. bei der Verdauung freiwerdende Dijodtyrosin nicht etwa durch die Eingriffe aus dem Thyroxin-Molekül abgespalten ist. Diesbezügliche Untersuchungen von mehrerer Seite lassen aber jetzt wohl keinen Zweifel daran, dass neben dem Thyroxin tatsächlich auch Dijodtyrosin im Schilddrüseneiweiss enthalten ist. Vermutlich sind Thyroxin und Dijodtyrosin praktisch die einzigen organischen Jodverbindungen der Schilddrüse. Daneben findet sich, freilich in sehr geringer Menge, anorganisches Jod. Die Trennung von Thyroxin und Dijodtyrosin bei der Hydrolyse von Schilddrüseneiweiss beruht auf dem verschiedenen Verhalten der Löslichkeit. Di-

11) Ch. R. Haringtón u. S. St. Randall: Biochemic. J. 23, 373 (1929).

12) vgl. M. Henze: Hoppe-Seylers Z. **38**, 60 (1903) u. **51**, 64 (1907); weitere Literaturangaben in Hoppe-Seyler-Thierfelder, Hdb. d. physiol.- u. pathol.-chemischen Analyse. 9. Auflage, Springer, Berlin, 1924, S. 301.

jodtyrosin ist in Säure löslich, Thyroxin dagegen unlöslich. Durch Bestimmung des Jodes in der säurelöslichen und säureunlöslichen Jodfraktion kann man Anhaltspunkte für die in der Schilddrüse vorhandenen Mengen der beiden organischen Jodverbindungen gewinnen, deren Verhältnis aber offenbar Schwankungen unterworfen ist.

Das Vorhandensein von Dijodtyrosin in der Schilddrüse ist in mehrfacher Hinsicht von Interesse. Biochemisch hat man wohl anzunehmen, dass es in der Schilddrüse zum Aufbau des Thyroxinmoleküls verwandt wird. Freilich kann man sich zunächst noch keine Vorstellung darüber machen, in welcher Weise die Anlagerung des zweiten doppelt jodierten Benzolkerns erfolgt und woher das Dijodoxyphenyl-Radikal stammt, ob es beispielsweise selbst über das Dijodtyrosin unter Abspaltung der Seitenkette entsteht.

Bekanntlich wurde das 3,5-Dijodtyrosin, die sogenannte Jodgorgosäure, als natürlich vorkommende organische Jodverbindung zuerst bei der Zersetzung des Achsenskeletts gewisser Korallenarten (Gorgoniden) mittels Ätzbaryt erhalten. Später fand Oswald[13] auf der Suche nach der Art der Jodbindung in der Schilddrüse die Substanz bei der Aufspaltung von künstlich jodiertem Eiweiss und noch kürzlich wurde 3,5-Dijodtyrosin von Barkan und Kingisepp[14] aus dem synthetischen Jodeiweisspräparat Jodtropon analysenrein dargestellt. Durch Oswald's Arbeiten erfuhr die Frage nach den jodbindenden Gruppen im Eiweiss wenigstens in einer Richtung ihre Beantwortung.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die Schilddrüsenwirkungen, für die eine ganze Reihe von Testmethoden geschaffen wurde, mit bekannten Jodverbindungen und mit jodiertem Eiweiss sowie dessen Abbauprodukten zu reproduzieren. Hierauf wird später noch kurz eingegangen wer-

13) Ad. Oswald: Hoppe-Seylers Z. **70**, 310 (1910/11) u. **74**, 290 (1911).

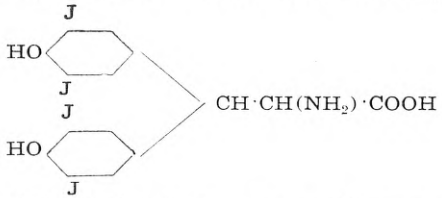
14) G. Barkan u. G. Kingisepp: Arch. f. exper. Path. u. Pharmakol. **174**, 444 (1934); vgl. auch G. Barkan u. G. Kingisepp: Hoppe-Seylers Z. **204**, 219 (1932); sowie Acrhiv f. exper. Path. u. Pharmakol. **160**, 610 (1931); ferner G. Barkan u. W. Leistner: ebenda **144**, 83 (1929).

den. Doch muss schon jetzt erwähnt werden, dass auch das Dijodtyrosin zu diesen Substanzen gehörte, und dass tatsächlich manche biologischen Effekte, die an die Schilddrüsenwirkung erinnerten, mit dieser Substanz erzielt werden konnten [15]. Andererseits gelang es Abelin [16], durch Dijodtyrosin in geeigneter Dosierung die Wirkungen des Thyroxins oder der Schilddrüsensubstanzen erheblich abzuschwächen und die Erscheinungen klinischer Hyperthyreose günstig zu beeinflussen. Abelin nimmt eine normalerweise bestehende physiologische Korrelation zwischen Dijodtyrosin und Thyroxin an. Nach der von Abelin entwickelten Hypothese hätte man ein chemisches und physiologisches Gleichgewicht zwischen den beiden Substanzen anzunehmen, ein chemisches innerhalb der Schilddrüse, ein physiologisches ausserhalb derselben in den Körperzellen des Organismus. Jedenfalls hätte man Dijodtyrosin physiologisch als einen Gegenspieler des Thyroxins aufzufassen, chemisch als eine seiner Muttersubstanzen. Dem Dijodtyrosin könnte man dann je nach den Bedingungen (z. B. Zustand des Organismus, Ernährungsform, Dosierung) zwei entgegengesetzte Wirkungen zuzuschreiben: „a) bei einem Überschuss von Thyroxin einen Ausgleich von dessen Wirkung, b) unter anderen Bedingungen, ebenfalls gewissermassen zum Ausgleich, eine leichte Anregung der Thyroxinproduktion" (Abelin [17]). Wenn diese Auffassung von der Bedeutung des Dijodtyrosins zutrifft, so würden beide Substanzen zusammen, Dijodtyrosin und Thyroxin, in physiologisch und chemisch auf einander abgestimmter Weise zum Gesamtkomplex des Schilddrüsenhormons gehören. Es scheint bedeutungsvoll, dass noch in letzter Zeit die Beziehung des Dijodtyrosins zu anderen hormonalen Drüsen (Hypophyse) sicher gestellt wurde [18]. Die pharmakolo-

---

15) Literaturangaben bei P. Trendelenburg: Die Hormone, II. Bd. Springer, Berlin, 1934, S. 43.
16) I. Abelin: Biochem. Z. **233**, 483 (1931).
17) I. Abelin: Klin. Wschr. **1931 II**, S. 2201.
18) A. Loeser: Klin. Wschr. **1935**, 1. Heft, S. 4.

gische Wirksamkeit des Dijodtyrosins verdient auch vom biochemischen Standpunkt besonderes Interesse. Tyrosin, die β-Oxyphenyl-α-aminopropionsäure gehört zu den normalen Bausteinen des Eiweissmoleküls. Wie wir sahen, tritt bei der Jodierung von Eiweiss Jod in den Kern des Tyrosins unter Bildung von 3,5-Dijodtyrosin ein. Bei der medikamentösen Verabfolgung von Jodpräparaten wird das im Organismus intermediär frei werdende Jod an den verschiedensten Stellen mit dem vorhandenen Eiweiss reagieren und damit zweifellos auch zur Bildung von Dijodtyrosin, vermutlich aber auch anderer organischer Jodverbindungen, führen [19]. Erscheint so vom Gesichtspunkt der Dijodtyrosinbildung die Jodtherapie heutzutage in einem neuen Licht, so war es nicht weniger von Interesse, eine Reihe von Verwandten des Dijodtyrosins und des Thyroxins auf ihre biologische Wirkung hin zu prüfen. Dem jodfreien Thyroxin (Desjodothyroxin, Thyronin) kommen keine Schilddrüsenwirkungen zu; 3,5-Dijodthyronin, eine Substanz, bei der der Hydrochinonring des Thyroxins jodfrei ist, ferner Dibrom- und Dichlor-Dijodthyronin, schliesslich Tetrabrom- und Tetrachlorthyronin zeigen abgeschwächte Thyroxinwirkungen. Ebenso ist das Thyroxamin, eine Substanz, bei der die Carboxylgruppe durch CO_2-Abspaltung beseitigt ist, dem Thyroxin selbst an Wirksamkeit unterlegen [20]. Schliesslich zeigt sich interessanterweise ein von Haringtон und McCartney [21] synthetisiertes Thyroxinisomeres (α-Amino-



α-Amino-$\beta\beta$-di(3,5-dijod-4-hydroxyphenyl)-propionsäure.

19) vgl. G. Barkan: Münchner Mediz. Wschr. **1932 I**, S. 621.
20) Literaturangaben über die genannten Verbindungen vgl. bei P. Trendelenburg a. a. O. S. 44.
21) Ch. R. Haringtон u. W. McCartney: J. Chem. Soc. (London) May 1929, S. 892.

$\beta\beta$-di-(3,5-dijod-4-hydroxyphenyl)-propionsäure) sowie das daraus erhaltene Amin als physiologisch unwirksam.

Aus der Reihe der Arbeiten, die sich mit Jodeiweiss beschäftigen, seien hier nur kurz einige Resultate, die in den letzten Jahren an dem schon früher genannten Jodtropon gewonnen wurden, erwähnt. Schwaibold[22] beobachtete nach vorausgegangener tryptischer Verdauung des Jodtropons schilddrüsenartige Wirkungen (Metamorphoseversuch), Mattis[23] konnte diese Wirkungen in bestimmten chemischen Fraktionen des Verdauungshydrolysates wiederfinden. Schliesslich gelang es Abelin und Florin[24] unter Anwendung der bei der Thyroxin-Isolierung an der Schilddrüse gewonnenen methodischen Erfahrungen aus Jodtropon nach erfolgter Barythydrolyse in der säureunlöslichen Fraktion jodhaltige Substanzen zu gewinnen, die eine Reihe von typischen Schilddrüsenwirkungen auslösen („Homo-Thyroxin-Verbindungen"). Kurz danach wurde in einer Arbeit aus diesem Institut von Käer[25] gezeigt, dass auch bei Verfütterung des nicht abgebauten Jodtropons sich Schilddrüsenwirkungen am Kalt- und Warmblüter erzielen lassen. Danach hätte man also anzunehmen, dass bei der Jodierung von Eiweiss unter gewissen Umständen ähnliche Jodierungsprodukte entstehen, wie sie die Schilddrüse als hierfür spezifisches Organ aufbaut. Möglicherweise wird das weitere Studium derartiger künstlicher Produkte und die Aufklärung ihrer chemischen Natur auch in der Frage nach dem bisher völlig unbekannten Chemismus der Hormonsynthese in der Schilddrüse schliesslich zu einer Antwort führen.

Tartu Ülikool,
Farmakoloogia instituut.
12. I. 1935.

---

22) J. Schwaibold: Biochem. Z. **218**, 355 (1930).
23) H. Mattis: Archiv d. Pharmazie **1931**, S. 442; vgl. auch W. Brandt, H. Mattis u. E. Nolte: Biochem. Z. **243**, 369 (1931).
24) I. Abelin u. A. Florin: Archiv f. exper. Path. u. Pharmakol. **171**, 443 (1933).
25) E. Käer: Klin. Wschr. **1934, I**, S. 11.

Anioonide süstemaatilisest tõestamisest.

E. Umblia.

Meil kasustamist leidnud kvalitatiivse keemilise analüüsi õppe- ja käsiraamatuis ei ole anioonide eraldamis- ja tõestamisreaktsioonid seatud kindlasse, süstemaatilisse järjekorda, nagu see on tarvitusel katioonide puhul. Kindla süsteemi puudus tõestamisreaktsioonide läbiviimisel raskendab suurel määral õiget orienteerumist anioonide hulgas. Eriti teravalt ilmneb see algajail analüütikuil, kel puudub täielik ülevaade kõigist anioonide omadusist ja nende omavahelisist segavaist toimeist. Aja jooksul on küll välja töötatud terve rida süstemaatilisi anioonide analüüsikäike, kuid üldist rahulolu ja heakskiitmist pole ükski neist leidnud. Viiks liiga kaugele, kõiki neid üksikasjaliselt kommenteerima hakata. Piirdun siinkohal vaid mõningate sellelaadiliste kirjutiste nimetamisega:

1. Trey: Z. analyt. Ch. 33 (1894), 533;
2. Abegg ja Herz: Z. anorg. Ch. 23 (1900), 236; 25 (1900), 405;
3. Noyes: Journ. Americ. Chem. Soc. 1912, 609;
4. Feigl: Z. analyt. Ch. 57 (1918), 135;
5. Fernandes ja Gatti: C. 1923. II, 1202;
6. Bieskey: C. 1925, II, 1700;
7. Gutzeit: Helv. Chim. Acta, 12 (1929), 829;
8. Duschak ja Sneed: C. 1931, II, 1030;
9. Djačkovski ja Isajenko: Ž. obščei chimii I (LXIII), 1931, 81;
10. Montequi: C. 1932, II, 2491;
11. Welcher ja Briscoe: C. 1932, II, 2491;
12. Heilmann: Qualitative systematische Trennung v. Anionen, Müller & Steinicke, 1932;
13. Flosdorf ja Henry: Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed. 4 (1932), 434;
14. Sconzo: C. 1933, II, 1220; Z. analyt. Ch. 96 (1934), 47;
15. Birulja: Ž. obščei chimii III (LXV), 1933, 544.

Kuigi mainitud töödes esitatud analüüsikäigud pole senini leidnud üldist tunnustamist ega rakendamist, näitavad nad ometi, et on olemas võimalusi luua süstemaatiline järjekord anioonide tõestamisreaktsioonidele.

Alamal on kirjutise autor püüdnud luua süstemaatilise järjekorra neile orientatsioon- ja erireaktsioonele, mis on kasustamist leidnud anioonide tõestamiseks meie ülikooli kvalitatiivse analüüsi laboratooriumis.

Enne süstemaatilise anioonide analüüsikäigu kirjeldamist olgu siinkohal toodud anioonide rühmitamisviis:

I rühm: Alglahuses (-aines) tõestatavad anioonid: CO_3''; CH_3COO'; CrO_4''; MnO_4'; ühtlasi on tarvilik alglahuses orienteeruda järgmiste anioonide olemasolus: NO_2'; S''; S_2O_3''; $Fe(CN)_6'''$ ja $Fe(CN)_6''''$.

II rühm: $Ba^{\cdot\cdot}$ toimel sadestuvad anioonid:

a. mineraalhapus keskkonnas: SO_4'' ja SiF_6''.

b. äädikhapus keskkonnas: JO_3'; C_2O_4''; SO_3''; F'; osaliselt S_2O_3'' ja BrO_3';

c. neutraalses keskkonnas: PO_4'''; AsO_4'''; AsO_3'''; SiO_3''; $C_4H_4O_6''$; BO_2'.

III rühm: $Zn^{\cdot\cdot}$ toimel äädikhapus keskkonnas sadestuvad anioonid: S''; $Fe(CN)_6'''$ ja $Fe(CN)_6''''$.

IV rühm: $Ag^{\cdot}$ toimel mineraalhapus keskkonnas sadestuvad anioonid: J'; Br'; Cl'; CN'; CNS'; JO_3'; osaliselt ka BrO_3'.

V rühm: Anioonid, mis ülalmainitud reaktiivide toimel ei sadestu: ClO_4'; ClO_3'; NO_3'; ühtlasi tuleb sel kohal kontrollida veel BrO_3' ja NO_2'.

Allpool-järgneva süstemaatilise analüüsikäigu juures on püütud kas hoopis ära jätta või võimalikult kokkusuruda kvalitatiivse analüüsi õpperaamatuis leiduvate reaktsioonide tehnilise läbiviimise kirjeldusi.

Anioonide analüüsikäik.

A. Eelkatseline osa.

I. Katsed alglahusega (-ainega):

1. **Kuumutamiskatse.**

2. **Katse väävelhappe abil:**
   tõestada CH_3COO';
   CO_3'';
   proovida NO_2'; S'';
   S_2O_3''; $Fe(CN)_6''''$ peale.

3. **CrO_4'' ja MnO_4' taandamine** alkoholi abil nende olemasolu korral.

4. **Anioonide lahuse valmistamine.**

   (Vt. täiendavad märkused 1—6, lk. 56 ja 57.

II. Katsed anioonide lahusega:

1. **Katse hapendava toimega anioonele:**
   a) väävelhapu indigolahuse abil;
   b) väävelhapu KJ-lahuse abil.

2. **Katse taandava toimega anioonele:**
   a) väävelhapu $KMnO_4$-lahuse abil.
   b) Joodilahuse abil neutraalses keskkonnas.

3. **Orientatsioonkatsed anioonide rühmareaktiivega:**
   a) $BaCl_2$-lahuse abil soolhapus, äädikhapus ja neutraalses keskkonnas;
   b) $AgNO_3$-lahuse abil salpeeterhapus keskkonnas.

   (Vt. täiendavad märkused 7 ja 8, lk. 57.)

B. Süstemaa

Ühest anioonide lahuse osast tõestatakse süstemaatiliselt

II rühma

Äädikhapule anioonide lahusele lisandada sama ruumala

Sade I võib sisaldada: $BaSO_4$; $BaSiF_6$; BaJ_2O_6; BaC_2O_4; $BaSO_3$; BaF_2; (vähesel määral BaS_2O_3; $BaBr_2O_6$).

Pestud sade digereerida portselankausis k ü l m a l t lahja HNO_3-ga; filtrida.

Sade II võib sisaldada $BaSO_4$ ja $BaSiF_6$.

1. **Ühe osa** sademega korraldada h e p a r p r o o v.

2. **Teisele osale** sademele lisandada konts. H_2SO_4·SiF_6'' juuresolekul on oodata SiF_4 ja HF eraldumist (terav lõhn, märjal klaaspulgal valge sade).

Filtraat II võib sisaldada BaJ_2O_6; BaC_2O_4; $BaSO_3$; BaF_2; (vähesel määral BaS_2O_3; $BaBr_2O_6$).

Väikeses lahuse osas proovida V o t o č e k'i[1]) reaktiivi abil SO_3'' peale.

Ülejäänud filtraat soendada keemiseni; filtrida.

Sademes III on $BaSO_4$+S. $BaSO_4$ tõestab, et lahus sisaldas SO_3'', kuid ainult juhul, kui puudub S_2O_3''. Vastasel korral tuleb lisaks SO_3'' erireaktsioonile Votoček järgi teha veel SO_3'' ja S_2O_3'' eraldamine A u t e n r i e t h - W i n d a u s'i[2]) järgi e s i a l g s e s anioonide lahuses.

Filtraadis III võib olla: BaJ_2O_6; BaC_2O_4; BaF_2; ($BaBr_2O_6$);

a) **C_2O_4'' tõestamiseks** võib salpeeterhaput lahust loksutada korduvalt e e t r i g a[3]). $H_2C_2O_4$ on eetris lahustuv. Eetriekstrakti kuivaksaurutamisel jäägis on võimalik tõestada C_2O_4'' tavaliste erireaktsioonide abil. Kogu $H_2C_2O_4$ eetriga välja ekstraktida on tülikas; nii tuleb C_2O_4'' olemasolu arvestada edaspidi F' tõestamise puhul.

b) **JO_3' tõestamiseks** lahusele lisandada Zn tükikesi ja soendada. JO_3' taandub J_2-ks ja J'-ks; tõestada harilikus korras (seejuures BrO_3' taandub Br'-ks).

c) **Lahus kesendada** $Ba(OH)_2$ abil, lisandada $CaCl_2$-lahust, soendada ja filtrida. Sademes võib olla CaC_2O_4 ja CaF_2.

Osa sadet lahustada lahj. H_2SO_4-s (tekkiv $BaSO_4$ ei lahustu — filtrida) ja katsuda $KMnO_4$ abil C_2O_4'' peale.

Ülejäänud sademesse toimida konts. H_2SO_4-ga. F' juuresolekul on oodata HF eraldumist (lõhn, märjal klaaspulgal valge sade).

---

1) V o t o č e k : B. B. 40 (1907), 414.

2) A u t e n r i e t h ja W i n d a u s : Z. analyt. Ch. 37 (1898), 295.

3) A r n a u d ja F l i n t : Analyst 55 (1930), 322, 501.

tiline osa.

anioonide II rühm ja teisest osast — III, IV ja V rühm.

anioonide tõestamine.

$BaCl_2$-lahust, soendada keemiseni; jahtunult filtrida.

Filtraat I võib sisaldada kõiki ülejäänud anioone.

Lahusele lisandada $Ba(OH)_2$-lahust nõrga leelisese reaktsioonini, soendada keemiseni, jahtunult filtrida.

Sade IV võib sisaldada:

$Ba_3(PO_4)_2$;
$Ba_3(AsO_4)_2$;
$Ba_3(AsO_3)_2$;
$BaC_4H_4O_6$;
$BaSiO_3$;
$Ba(BrO_3)_2$;
$Ba(BO_2)_2$ (vähesel määral BaS_2O_3; $BaCO_3$, kui lahus sisaldas CNO'-d; $BaMoO_4$; $BaWO_4$; BaV_2O_6). Pestud sade lahustada lahj. HCl-is; saadud lahus jagada 3-e ossa.

Filtraat IV võib sisaldada neid anioone, millede puudumist Ba-sademe mitteilmumine küllalt usaldusväärselt ei tõesta, s. o. S_2O_3''; AsO_3'''; SiO_3''; $C_4H_4O_6''$; BO_2'; BrO_3'; F'. Nende kontrollimiseks lahus jagada 4-a ossa:

I osas kontrollida S_2O_3''; AsO_3''' ja SiO_3''. Selleks vastav lahuse osa eeskätt hapustada HCl-i abil ja soendada. S_2O_3'' juuresolekul ilmub valge sade — $BaSO_4 + S$ — ja eraldub SO_2 lõhn; filtrida. Filtraat küllastada H_2S-ga. AsO_3''' juuresolekul tekib kollane As_2S_3-sade; filtrida. Filtraadist H_2S täielikult väljakeeta ja katsuda $(NH_4)_2MoO_4$-lahuse abil SiO_3'' peale.

II-s lahuse osas kontrollida $C_4H_4O_6''$ ja BO_2', III-s — BrO_3' ja IV-s — F' olemasolu tavaliste reaktsioonide abil.

Esimeses osas tõestada AsO_4'''; AsO_3'''; PO_4''' ja SiO_3''. Selleks see lahuse osa küllastada eeskätt H_2S-ga. AsO_4''' või AsO_3''' juuresolekul ilmub kollane As-sulfiidi sade. Lahjades lahustes tekib see alles pikemal seismisel, peale seda kui lahus on H_2S abil küllastatud ja läbi keedetud. As väärisuse kindlakstegemiseks tuleb 1) arvestada anioonide lahuse suhtumist joodilahusesse ja 2) seda, et As''' juuresolekul on võimalik alati saada positiivset As-reaktsiooni filtraadis IV. As-sulfiidi sade välja filtrida ja filtraadist H_2S täielikult välja keeta. Filtraadile lisandada konts. HNO_3 ja liiaga $(NH_4)_2MoO_4$-lahust, keeta ja jätta seisma. PO_4''' juuresolekul tekib kollane fosformolübdadi sade.

SiO_3'' olemasolus võib enam-vähem kindel olla, kui lahus peale fosformolübdadi lõplikku väljasadestumist säilitab kollase värvuse ja annab hästi intensiivse molübdeensinise reaktsiooni.

Teine lahuse osa aurutada ettevaatlikult kuivaks ja katsuda eeskätt resortsiinväävelhappe abil $C_4H_4O_6''$ peale [4]). Hiljemini lisandada veel konts. H_2SO_4 ja alkoholi ning teha leekreaktsioon BO_2' peale.

Lahuse kolmandas osas katsuda BrO_3' peale Guareschi järgi [5]) Schiffi reaktiivi abil kas otsekohe või peale BrO_3' taandamise Zn abil.

---

4) Vt. veel Stadlin, W.: Die störenden Einflüsse auf d. Eintreten analytischer Reaktionen, Georg Thieme 1921 lk. 45.

5) Guareschi: Z. analyt. Ch. 52 (1913) 45)1, 538, 607.

III rühma anioonide eraldamine ja tõestamine.

Selle rühma anioonide väljasadestamist $ZnSO_4$ abil tuleb ette võtta vaid sel juhul, kui eelkatselises osas on kindlaks tehtud mõne selle rühma aniooni olemasolu. Vastasel korral asuda otsekohe IV rühma väljasadestamisele.

III rühma eraldamiseks äädikhapule anioonide lahusele lisandada $ZnSO_4$-lahust, soendada keemiseni ja jätta seisma, kuni sade setib. Zn-raudtsüaniidide sade on raskesti filtruv ja sellepärast on otstarbekohane sademe peal olev selge vedelik enne ära kallata ja jääk korduvalt filtrida. Filtrimise hõlbustamiseks võib sademele lisandada peenendatud asbesti.

Sademes võib olla ZnS; $Zn_2Fe(CN)_6$; $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ — (kollane) ja erijuhtudel vähe ZnC_2O_4 või $Zn_2P_2O_7$. Soovi korral võib sademe lahustada konts. HCl- või NaOH-s ja kontrollida vastavate erireaktsioonide abil ülalmainitud ioonide olemasolu.

IV rühma anioonide tõestamine.

Eelmise rühma filtraat või selle rühma anioonide puudumisel esialgne anioonide lahus hapustada tublisti H_2SO_4 abil, soendada keemiseni (S_2O_3'' juuresolekul keeta, kuni see on täielikult lagunenud; filtrida) ja lisandada Ag_2SO_4-lahust, kuni veel sadet tekib; filtrida. Filtraat läheb V rühma anioonide tõestamiseks.

Sademes võib olla AgJ; AgBr; AgCl; AgCN; AgCNS; $AgJO_3$ (vähe ka $AgBrO_3$).

Pestud sade suspendeerida lahj. H_2SO_4-s, lisandada metallilise Zn tükikesi, loksutada ja soendada; hiljemini filtrida.

Saadud filtraadis võib olla koos $Zn^{\cdot\cdot}$-ga J′, Br′, Cl′, CN′ CNS′; siin võib tõestada:

Cl′ — kromüülkloriidreaktsiooni abil.
J′ — lahuse loksutamisel KNO_2 + bensooliga;
Br′ — Guareschi järgi kroomhappe ja Schiff'i reaktiiviga;
CNS′ — $FeCl_3$ abil;
CN′ — berliinisinise reaktsiooniga;

Haloiidide eraldamiseks üksteisest võib veel kasustada kas permanganat- või fraktsioonitud sadestamismeetodit (vt. veel lk. 57).

J′ olemasolu viimases lahuses võib olla tingitud analüüsitavas aines olevast J′-st või JO_3'-st. Vahet teha pole raske. Kui analüüsitav aine sisaldab J′, siis on esialgne Ag-sade kollane ja lahustumatu NH_4OH-s.

JO_3' tõestamine sünnib juba II anioonide rühmas. Sel puhul võib märgata metallilise Zn toimel Ag-sademesse vaba J_2 eraldumist (lõhn, lahuse loksutamine bensooliga).

Br′ olemasolu viimases lahuses võib harukordadel tingitud olla ka BrO_3' olemasolust analüüsitavas aines (kui sadestamisel keskkond pole küllalt hapu või kui $AgBrO_3$ okkludeerus teiste Ag-sademete poolt).

BrO_3' tõestamine on ette nähtud II anioonide rühmas. Et kõrvaldada viimaseid kahtlusi Br′ olemasolus, võib Ag-sadet enne ümbertöötamist Zn-ga loksutada NH_4OH-ga, kusjuures $AgBrO_3$ täielikult lahustub, kuna AgBr jääb suuremalt osalt lahustumatuks.

V rühma anioonide tõestamine.

Siinkohal jääb tõestada ClO_4'; ClO_3'; NO_3' ($C_6H_5O_7'''$; $HCOO'$; CNO'); ja võib veel teha kontrollreaktsioone NO_2' ja BrO_3' peale.

NO_2' juuresolekul tuleb see eeskätt kõrvaldada tavaliste meetodite abil (NH_4-sulfat, karbamiid, Na-aziid).

Peale selle lisandada lahusele niisama suur ruumala $FeSO_4$-lahust.

$FeSO_4$ toimel hapus keskkonnas ClO_3' ja BrO_3' taanduvad Cl-ks ja Br'-ks, kuna ClO_4' märgatavalt ei taandu. Kui on tegemist eelmise rühma filtraadiga, tekib sel puhul AgCl- või AgBr-sade.

Osa lahusest tarbekorral filtrida ja teha pruuniringi reaktsioon NO_3' tõestamiseks, lisandades filtraadile ettevaatlikult konts. H_2SO_4.

Ülejäänud lahusele lisandada veel $FeSO_4$, soendada. ClO_3' ja BrO_3' taanduvad täielikult Cl'-ks ja Br'-ks. Nüüd lisandada Ag_2SO_4-lahust ja filtrida.

Sademes võib olla AgCl ja AgBr. Sade identifitseerida IV rühma juures kirjeldatud viisil.

Filtraat aurutada kuivaks ja kuumutada. Seejuures ClO_4' muutub Cl'-ks. Kuumutamisjääk ekstraktida lahja NH_4OH abil. Saadud ekstrakt hapustada HNO_3 abil ja lisandada mõni tilk $AgNO_3$-lahust. ClO_4' olemasolu korral tekib valge AgCl-suspensioon või — sade.

Täiendavaid märkusi anioonide süstemaatilise analüüsikäigu kohta.

1. **CH_3COO' ja CO_3'' tõestamiseks** edaspidisel analüüsikäigul enam reaktsioone teha ei saa, sest anioonide lahuse valmistamisel tarvitatakse Na_2CO_3- ja CH_3COOH-lahuseid. Nende eraldumist maskeerida võivate gaaside (NO_2, SO_2, H_2S) juuresolekul tuleb analüüsitavasse ainesse toimida eeskätt H_2O_2-ga leelises keskkonnas. Selle tagajärjel hapenduvad mainitud gaaside eraldumist põhjustavad anioonid (NO_2'; SO_3''; S_2O_3''; S'') püsivamaiks ühendeiks ja ei sega enam CH_3COOH ega CO_2 kindlakstegemist.

2. **NO_2' tõestamiseks** võib veel teha erireaktsioone Griess'i reaktiivi[6]) või merkuurisalitsüülhappe[7]) abil.

3. **S'' ja S_2O_3'' tõestamisvõimalus** avaneb veel ka süstemaatilise analüüsikäigu puhul, kuid seal pole tõestamistingimused sugugi soodsamad. Liiatigi võib S'' puudumine süstemaatilist käiku lühendada III-a rühma võrra ja etteteades S_2O_3'' olemasolu a) on võimalik pöörata erilist tähelepanu SO_3'' tõestamisele süstemaatilisel käigul ning b) hoolitseda tema täieliku halgastamise eest enne IV rühma väljasadestamist.

4. **$Fe(CN)_6'''$ ja $Fe(CN)_6''''$ olemasolu** kindlakstegemine osutub tarvilikuks juba katioonide analüüsil (komplekstsüaniidid). Nende erireaktsioone on võimalik läbi viia alglahusega. Nende puudumine võib lühendada anioonide süstemaatilist analüüsikäiku III-a rühma võrra.

---

6) Griess: B. B. 12 (1879), 427.
7) Paris: Keemia Teated I (1932), lk. 14.

5. **CrO_4'' ja MnO_4' olemasolu** äratundmine alglahuses ei tekita raskusi, sest juba nende anioonide iseloomulik värvus ja selle muutumine H_2S toimel osutab nende olemasolule. Need anioonid segavad tunduvalt anioonide süstemaatilist analüüsikäiku ja tulevad seepärast enne anioonidelahuse valmistamist alkoholi abil väävelhapus keskkonnas taandada.

6. **Anioonidelahuse valmistamine** toimub tavalisesti, keetmisel soodalahusega. Peale raskete metallide väljasadestamist tuleb filtraat hapustada CH_3COOH abil ja keeta, kuni kogu CO_2 on lendunud.

7. **Eelkatse $BaCl_2$-lahusega** on soovitav teostada järgmiselt: eeskätt anioonide lahusele lisandada veidi konts. HCl-i ja niisama suur ruumala $BaCl_2$-lahust. Ilmuv sade osutab SO_4'' või SiF_6'' olemasolu; filtrida. Filtraadile lisandada konts. CH_3COONa-lahust või tahket CH_3COONa, et summutada HCl-i happesust; soendada. Kui ilmub sade, siis on lahuses anioone, milliste Ba-soolad on lahustumatud äädikhappes; filtrida. Filtraadile lisandada $Ba(OH)_2$-lahust nõrga leelisese reaktsioonini ja soendada. Ilmuv sade osutab niisuguste anioonide olemasolule, mille Ba-soolad lahustuvad kõigis hapetes, ei lahustu aga vees.

Ba-sademete tekkimise tõenäosuse kohta võib ütelda järgmist: kui ei ole tegemist liiga lahjade lahustega, võib Ba-sademe mitteilmumist võtta kui usaldusväärset tõendust II rühma anioonide puudumise kohta, välja arvatud AsO_3'''; F'; $C_4H_4O_6''$; S_2O_3''; BrO_3' ja BO_2'. Mainitud anioonide Ba-sademete mitteilmumise põhjusteks võib olla vst. Ba-ühendite lahustuvus

a) vees, näit. $Ba(BO_2)_2$, $Ba(BrO_3)_2$, BaF_2 ja BaS_2O_3 puhul; ülejäänute lahustuvus vees on vähem.

b) $BaCl_2$-lahuse liias, näit. $(Ba(BO_2)_2$, $BaC_4H_4O_6$ ja ülikülllastatud lahuste moodustamise kalduvus, näit. $Ba(BrO_3)_2$ ja BaS_2O_3.

8. **Enne katset $AgNO_3$ abil** tuleb S'', $Fe(CN)_6'''$ ja $Fe(CN)_6''''$ välja sadestada $ZnSO_4$ abil äädikhapus keskkonnas. Samuti tuleb keetmise teel ära lõhkuda S_2O_3'', vastasel korral tekib must Ag_2S sade.

Ag-sademe tekkimise korral tähele panna selle värvust ja kontrollida sademe lahustuvust NH_4OH-is. NH_4OH-is lahustumatuks võib pidada Ag_2S ja AgJ. Ülejäänud on kõik suuremal või vähemal määral lahustuvad. Kui loksutada Ag-sadet n/64 NH_4OH-ga ja filtraadi hapustamisel HNO_3 abil selles tekib suspensioon või sade, siis võib kindel olla AgCN, AgCNS, AgCl või $AgJO_3$ olemasolus [CN', CNS' ja JO_3' puudumise korral võib seda katset võtta kui Cl' tõestusreaktsiooni; seda talitusviisi on rakendatud ka Cl' tõestamiseks Br' ja J' juuresolekul [8])].

8) G. Babkin: Žurn. obščei chimii III (LXV) 1933, 34.

On the Systematic Detection of Anions.

A systematic succession to bring about the usual qualitative detective reactions of anions is given.

To this purpose the anions are divided into 5 groups: —

The first group contains anions the detection of which is necessary and possible in the primitive solution of anions: CO_3''; CH_3COO'; CrO_4''; MnO_4'; NO_2'; S''; S_2O_3''; $Fe(CN)_6''''$ *and* $Fe(CN)_6''''$.

The second group contains anions the Ba-salts of which are insoluble in water:

a. Ba-salts are insoluble in mineralic acids: SO_4'' *and* SiF_6''.

b. Ba-salts are insoluble in CH_3COOH: JO_3'; C_2O_4''; SO_3''; F'; *partially* S_2O_3'' *and* BrO_3'.

c Ba-salts are insoluble in water: PO_4'''; AsO_4'''; AsO_3'''; SiO_3''; $C_4H_4O_6''$; BO_2'.

The third group contains anions the Zn-Salts of which are insoluble in CH_3COOH; S''; $Fe(CN)_6''''$ *and* $Fe(CN)_6''''$.

The fourth group contains anions the Ag-salts of which are insoluble in mineralic acids: J'; Br'; Cl'; CN'; CNS'; JO_3'; *partially also* BrO_3'.

The fifth group contains anions, which do not precipitate by the above mentioned reagents: ClO_4'; ClO_3'; NO_3'.

The systematic detection of anions should be brought about in two special parts of primitive solution of anions. In one part should be detected the anions of the second group and in another part — succesively the anions of the 3-rd, 4-th, and 5-th group. The anions of the first group should be detected in primitive substance.

Tartu Ülikool,
Anorgaanilise keemia laboratoorium.
28. 9. 34.

Dipoolortoeffektist.

L. Tiganik.

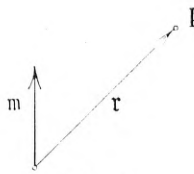
Juba ajal, mil eksperimentaalne materjal dipoolmomentide alal veel mainimisväärtki ei olnud, väitis Thomson [1]), et dipoolmomendid on vektoriaalse iseloomuga suurused. Eriti soodsa objekti selle lause proovimiseks pakkus bensool tema substitutsiooni saadustes, ja alates Williams'iga leidis suur rida autoreid selle kaunis hästi tõestatud olevat. Kuid mõõtmisviiside täpsuse tõustes polnud varsti enam kahtlust, et vektoriaalne liitmine annab ainult ligikaudselt õigeid tulemusi. Lahkuminek arvutussaaduse ja eksperimentaalse vahel oli kõige suurem orto-asendis; seda pandi erilise, esiotsa väga mitmeti seletatud nähtuse arvele ja hüüti seepärast orto-effektiks. Esialgsed mõõtmised andsid kaunis järjekindlusetuid väärtusi, kuid pedantiliselt süstemaatne töö näitas, et me seisame siin vägagi korrapärase effekti ees [2]). Alljärgnevad read on katseks seda dipoolortoeffekti kvantitatiivselt haarata ja osaltki interpreteerida. Olemasoleva materjaliga lähemaks tutvumiseks soovitan näit. H. A. Stuart, Molekülstruktur, Berlin 1934 ja Transactions of the Faraday Society 1934. a. dipoolvihku.

I.

Kuigi dipoolmoment on vaid mõõduks elektrilisele asümmeetriale vaadeldava molekuli teatavas rajoonis, olles mõjuavaldav ja mõjualune selle rajooni lähemas ümbruses, võime ometi, nagu näitab katsematerjal, teatud keemilisele rühmale omistada konkreetse dipoolmomendi, kindla väärtuse ja suunaga. See moment on seni rühmale iseloomusta-

[1]) J. J. Thomson, Phil. Mag. **46**, 513 (1923).
[2]) vta L. Tiganik, Keemia Teated **1**, 44 (1932).

vaks, kuni tema lähem ümbrus põhjalikult ei muutu. Sellest seisukohast võime oma probleemile läheneda, katsudes matemaatiliselt väljendada, kuidas muutuvad elektrilised olukorrad, kui me teadlikult muudame dipoolmomendi lähemat ümbrust. Selleks teeme oletuse, et dipoolmoment on dimensioonilt geomeetriline täpp, ja rakendame klassilised elektrostaatika seadused.



Joon. 1.

Dipoolmomendi potentsiaal on kohafunktsiooni gradiendi negatiivne skalaarne korrutis momendi enesega [3]). Kui mõni täpp P dipoolmomendi ümbruses määratakse kohavektori $\mathfrak{r}$ kaudu, mille absoluutväärtus on r, siis on, kasutades klassilist retsiprookset kaugust, dipoolpotentsiaal selles täpis:

$$V = -\mathfrak{m} \cdot \nabla \frac{1}{r} ,$$

ehk

$$= -\mathfrak{m} \cdot \left(\mathfrak{i} \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} + \mathfrak{j} \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y} + \mathfrak{k} \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z}\right), \qquad (1)$$

kus $\mathfrak{i}$, $\mathfrak{j}$, $\mathfrak{k}$ tähistavad ühikvektoreid telgede x, y, z suunas ja täpp · märgib skalaarset korrutist. Väljaarvutatult:

$$V = \frac{\mathfrak{m} \cdot \mathfrak{r}}{r^3} = \frac{m \cos(\mathfrak{m}, \mathfrak{r})}{r^2} \qquad (2)$$

m tähistab $\mathfrak{m}$ absoluutväärtust.

Arvutuse hõlbustuseks kirjutame sedasama ka Cartesius'e teljestikus; olgu $\mathfrak{m}$ projektsioonid telgedele m_x, m_y, m_z, täpp P (x, y, z) ja asugu $\mathfrak{m}$ täpis (a, b, c), siis

$$V = \frac{m_x(x-a) + m_y(y-b) + m_z(z-c)}{[(x-a)^2 + (y-b)^2 + (z-c)^2]^{3/2}} \qquad (2')$$

---

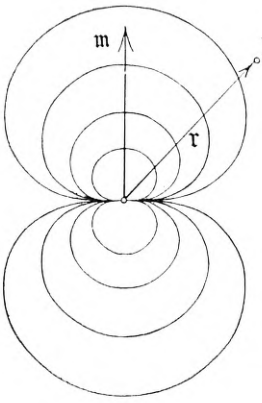
[3]) Seda võib tõestada lähetise

$$V = \frac{+e}{r_+} + \frac{-e}{r_-}$$

kaudu, kus r_+ on distants laengu +e ja täpi P, ja r_- on kaugus laengu —e ja koha P vahel, üle minnes piirile, kus r_+ ja r_- ühte langevad; siis on

$$\frac{1}{r_+} = \frac{1}{r_-} - d\mathfrak{s} \cdot \nabla \frac{1}{r} ,$$

kus $d\mathfrak{s}$ tähistab infinitesimaalset, —e asukohast +e-sse viivat vektorit.



Joon. 2.

Siit järgneb, et dipoolmomendi potentsiaaliväli on tsentro- ja dipooltelje suhtes rotatsioon-sümmeetriline. Ekvipotentsiaalpindade kuju kajastab kõrvalolev joonis ja nende võrrand on

$$r = \sqrt{km \cdot r} \qquad (3)$$

k on konstant piki ühte suletud kõverat.

Momendi elektrostaatiline väljatugevus on potentsiaali negatiivne gradient:

$$\mathfrak{E} = -\nabla V = -(i\frac{\partial V}{\partial x} + j\frac{\partial V}{\partial y} + f\frac{\partial V}{\partial z}) \qquad (4)$$

See vektor on normaalne juurdekuuluvale V-tasemepinnale ja võrdub

$$\mathfrak{E} = -\frac{m}{r^3}\{t - 3(t\cdot s)s\} \qquad (5)$$
$$= -\frac{r^2 m - 3(m\cdot r)r}{r^5}$$

kus t märgib m ja s märgib r ühikvektorit. Väljatugevuse absoluutväärtus on:

$$|\mathfrak{E}| = \frac{m}{r^3}\sqrt{1+3(t\cdot s)^2} \qquad (6)$$

Dipoolmomendi ümber valitseva elektrivälja iseloomustuseks võiks veel üles märkida, et väljatugevuse ühikvektor

$$n = \frac{\mathfrak{E}}{|\mathfrak{E}|} = -\frac{t - 3(t\cdot s)s}{\sqrt{1+3(t\cdot s)^2}},$$

et sihikoosinused on $i\cdot n$, $j\cdot n$ ja $f\cdot n$, et väljatugevuse komponendid telgede suhtes on

$$\mathfrak{E}_x = \mathfrak{E}\cdot i\,; \quad \mathfrak{E}_y = \mathfrak{E}\cdot j\,; \quad \mathfrak{E}_z = \mathfrak{E}\cdot f \qquad (7)$$

jne. Detailsemalt, väljatugevuse komponent mingis suunas t_1 on potentsiaali negatiivse gradiendi projektsioon sellele suunale

$$\mathfrak{E}_{t_1} = t_1\cdot\mathfrak{E} = -\frac{m}{r^3}\{t_1\cdot t - 3(t\cdot s)(t_1\cdot s)\} \qquad (8)$$

See avaldis on —3-as üldine kerafunktsioon „nähtavate poolustega".

Nende ülevaatlikkude avaldiste kõrvale kirjutame praktilise arvutuse huvides veel täisnurkses teljestikus väljatugevuse komponendid:

$$\mathfrak{E}_x = -\frac{\partial V}{\partial x} = -\frac{m_x}{r^3} + \frac{3[m_x(x-a)+m_y(y-b)+m_z(z-c)](x-a)}{r^5}$$

$$\mathfrak{E}_y = -\frac{\partial V}{\partial y} = -\frac{m_y}{r^3} + \frac{3[m_x(x-a)+m_y(y-b)+m_z(z-c)](y-b)}{r^5}$$

$$\mathfrak{E}_z = -\frac{\partial V}{\partial z} = -\frac{m_z}{r^3} + \frac{3[m_x(x-a)+m_y(y-b)+m_z(z-c)](z-c)}{r^5} \qquad (7')$$

ja väljatugevuse absoluutväärtuse:

$$|\mathfrak{E}| = \frac{1}{r^3}\sqrt{m^2+3\left[\frac{m_x(x-a)+m_y(y-b)+m_z(z-c)}{r}\right]^2}$$

$$= \frac{m}{r^3}\sqrt{1+3\cos^2(m,\,r)} \qquad (6')$$

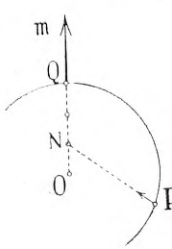
kus r tähistab $\sqrt{(x-a)^2+(y-b)^2+(z-c)^2}$ ja teised sümbolid ühtivad võrrand (2')-ga.

Sellega oleme dipoolmomendi ümber valitsevat elektrivälja füüsikaliselt jätkuvalt kirjeldanud, reservatsiooniga, et lähteoletused on vastuvõetavad. Lisada võiks veel, et kahe dipooli potentsiaalne energia väljendub analoogiliselt (8)-le

$$E = \frac{m_1 m_2}{r^3}\left\{t_1 \cdot t_2 - 3(t_1 \cdot s)(t_2 \cdot s)\right\},$$

kus t_1 tähistab m_1-he ja t_2 m_2-he ühikvektorit [4]).

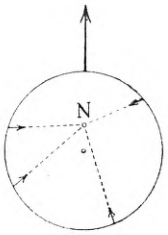
Molekulstruktuuri arutlustel dipoolmomentide seisukohalt tuleb tegelda eeskätt momendi ja siis tema välja gradiendiga; sellepärast oleks hõlpus, kui meil ka mõni graafiline abinõu selleks käepärast oleks. Esitan siin mõne.



Joon. 3.

Võrrand (5) najal leiame kergesti kõrvaloleva gradiendi suuna konstruktsiooni (joon. 3). Momendi m pikendusel leiame täpi O nõnda, et siit, keskkohana, saaks läbi P ja momendi asukoha Q ringi joo-

[4]) Võrdle C. P. Smyth, R. W. Dornte and E. Bright Wilson jr., Journ. Amer. chem. Soc. 53, 4242 (1931).

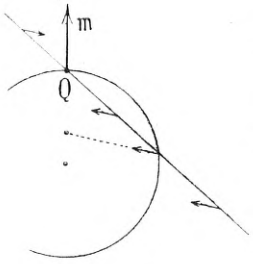


Joon. 4.

nistada. Gradient suundub täppi N, $^1/_3$ raadiuse kaugusel tsentrumist.

Selle ringi kõigi täppide gradiendid on suunatud samasse kohta N (joon. 4). Läbi Q mineva sirge kõik täpid omavad paralleelseid gradiente (joon. 5).

Gradiendi väärtused leiaksime $1/r^3$ funktsiooni graafikust.



Joon. 5.

Kui elektriväljas asub mõni polariseeruv täpp, siis temas indutseerub proportsionaalselt väljatugevusele moment

$$\mathfrak{m}_{ind} = \gamma \mathfrak{E}, \tag{9}$$

kus γ märgib täpi polariseeruvust, ehk võrrand (5) abil

$$\mathfrak{m}_{ind} = -\frac{m\gamma}{r^3}\left\{\mathfrak{t} - 3(\mathfrak{t}\cdot\mathfrak{s})\mathfrak{s}\right\} \tag{9'}$$

Nii siis, kui meil esineks järgmine agregaat: täpis Q dipoolmoment $\mathfrak{m}$ ja tema naabruses kohas P polariseeruv täpp, leiaksime „eksperimentaalse" momendi

$$\mu = |\mathfrak{m} + \mathfrak{m}_{ind}| \tag{10}$$

Ei teeks mingit printsipiaalset raskust, tundes teatud kindla konfiguratsiooniga primaarsete dipoolmomentidega ja polariseeruvustega varustatud täppide süsteemi, üles kirjutada tema eksperimentaalset momenti

$$\mu = |\Sigma\mathfrak{m} + \Sigma\Sigma\mathfrak{m}_{ind}| \tag{11}$$

$\Sigma\,\Sigma$ tuleks mõista võetult üle kõikide indutseerivate $\mathfrak{m}$ ja polariseeruvate P.

See targutus oleks õige, kui vadeldav täppide süsteem oleks jäik. Molekulis on arvatavad olukorrad siiski teised; klassilis-elektrostaatiliste külgetõmbe- ja äratõuke-jõudude kõrval asuvad tegevusse veel teised deformeerivad jõud, ja nende tasakaalutingimustega ei oska me seni kaugeltki toime tulla. Kuid täiesti lootuseta ei ole eelolevaid mõtteid rakendada, sest õnneks on valentsjõudude suunad molekulis vä-

gagi stabiilsed, nagu orgaanilise keemia hiiglamaterjal seda kaudselt tõestab. Katsume siis seda arutlust dipoolortoeffekti seletamiseks ära kasutada.

Olgu mainitud, et ortoeffekti on seni seletatud sellega, et naabruses olevad rühmad mõjustuvad elektrostaatiliselt nõnda, et nad oma „normaalsetest" asenditest välja paindu-vad või ostsillatsioonid ümber tasakaalu asendi tõkestuvad; on ka väidetud, et vaid elektronid nihkuvad ja tuumad oma asendi säilitavad; see ühtiks sisuliselt indutseeritud momentide seletusega. Väite, ortoeffekt tulevat sellest, et aatomid orto-asendis oma suuruse tõttu normaalselt ära ei mahu, lükkas Magat [5]) ümber.

Smallwood ja Herzfeld [6]) said väga tähelepandavaid tulemusi [7]) induktsioon-effekti arvestamisel, ja mulle näib, et selles käsitluses peitub väga terve tuum ja vastavate modifikatsioonidega võib veel paremaid tulemusi saada. Nagu lugeja allpool võib veenduda, ma selles ei eksinud.

Teeme järgmised oletused: bensooli tuum on tasapinnaline ja valentsid asuvad ühtlaselt jaotatult kuuekümnekraadilisi nurgi selles tasapinnas. Vesinikud ja substitueerivad rühmad omavad permanentseid, esiotsa tundmatuid momente, mis asuvad täpikujuliselt kuskil valentsi suunal süsinikaatomi keskuse ja kõnelusel oleva substituendi tsentrumi vahel. Asugu väljastpoolt indutseeritud moment samas kohas, kus primaarnegi, kuid tema suund olgu samane vastava gradiendiga ja tema väärtust polariseeruvuse suhtes määraku oktettrefraktsioon (vaata võrrand 20).

Kirjutame (7) ja (7′) veel kord üles:

$$\mathfrak{E}_x = \frac{\mathfrak{m}}{r^3}\{-\cos(\mathfrak{m}, x) + 3\cos(\mathfrak{m}, r)\cos(x, r)\} \qquad (7'')$$

$$\mathfrak{E}_y = \frac{\mathfrak{m}}{r^3}\{-\cos(\mathfrak{m}, y) + 3\cos(\mathfrak{m}, r)\cos(y, r)\}$$

ja laseme momendil $\mathfrak{m}$ asuda x-teljel kaugusel ϱ_1 bensooli tuuma keskkohast, kus asub ka teljestiku algus; kui orto-

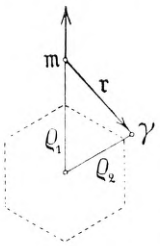
---

[5]) M. Magat, Z. physikal. Ch. B **16**, 1 (1932).

[6]) H. M. Smallwood and K. F. Herzfeld, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 1919 (1930).

[7]) L. Tiganik, Z. physikal. Ch. B **13**, 425 (1931).

asendis oleva rühma polariseeruvuse täpp asub kaugusel ϱ_2 tsentrumist, siis on



Joon. 6.

$$r = \sqrt{\varrho_1^2 + \varrho_2^2 - \varrho_1\varrho_2}$$

$$\mathfrak{E}_x^{(12)} = \frac{m}{r^3}\left\{-1 + \frac{3(2\varrho_1-\varrho_2)^2}{4r^2}\right\} \qquad (12)$$

$$\mathfrak{E}_y^{(12)} = \frac{m}{r^3}\left\{-\frac{3\sqrt{3}(2\varrho_1-\varrho_2)\varrho_2}{4r^2}\right\}$$

Ülemised indeksid tuletavad meelde mõjustust asendist 1 asendisse 2. Nimetame indutseeritud momendi komponente telgede suhtes X ja Y, ja olgu rühma nimeks A, kust moment $\mathfrak{m}$ pärit (m_A), ja rühma nimeks B, kus lokaliseerub polariseeruvus (γ_B), s. o. kus moment indutseeritakse, siis on võrrand (9) alusel

$$X_{AB}^{(12)} = \mathfrak{E}_x^{(12)}\gamma_B \qquad (13)$$
$$Y_{AB}^{(12)} = \mathfrak{E}_y^{(12)}\gamma_B$$

Võiks arvata, et nende valemite abil võidaks ilma pikemata igasuguse orto-diderivaadi indutseeritud momentide komponente üles kirjutada, ära jättes meta- ja para-asendisse indutseeritud momentide omad. Kuid moment asendis 1 indutseerib ka kohas 6 momendi, moment kohas 2 indutseerib kohas 1 ja kohas 3 momendi jne. Neid funktsioone ei ole tarvis üksikult arvutada. Me leiame nad kergesti valemitest (13) koordinaatide transformatsiooni teel; kui hetkeks ära jätta alumised indeksid, on:

$$\begin{cases} X^{12} = X^{16} = -X^{43} = -X^{45} = X \\ Y^{12} = -Y^{16} = Y^{43} = -Y^{45} = Y \end{cases} \qquad (14)$$

$$\begin{cases} X^{23} = -X^{32} = -X^{56} = X^{65} = \frac{1}{2}X - \frac{\sqrt{3}}{2}Y \\ Y^{23} = Y^{32} = -Y^{56} = -Y^{65} = \frac{\sqrt{3}}{2}X + \frac{1}{2}Y \end{cases}$$

$$\begin{cases} X^{21} = -X^{34} = -X^{54} = X^{61} = \frac{1}{2}X + \frac{\sqrt{3}}{2}Y \\ Y^{21} = Y^{34} = -Y^{54} = -Y^{61} = \frac{\sqrt{3}}{2}X - \frac{1}{2}Y \end{cases}$$

Molekuli kogumomendi üleskirjutusel on otstarbekohasem defineerida suurusi x ja y valemitega

$$X = mx \quad \text{ja} \quad Y = my;$$

siis on

$$x_{AB} = \frac{\gamma_B}{r^3_{AB}} \left\{ -1 + \frac{3}{4} \frac{(2\varrho_A - \varrho_B)^2}{r^2_{AB}} \right\}$$

$$y_{AB} = \frac{\gamma_B}{r^3_{AB}} \left\{ -\frac{3\sqrt{3}}{4} \frac{(2\varrho_A - \varrho_B)\varrho_B}{r^2_{AB}} \right\} \qquad (15)$$

Suurused x ja y on rühma A (kohas 1) poolt rühmas B (kohas 2, polariseeruvusega γ_B) indutseeritud momendi komponendid juhul, kui rühmas A asuv moment on 1. x ja y on iga keemilise rühmapaari A ja B jaoks isesugused, kusjuures

$$x_{AB} = x_{BA} \quad \text{ja} \quad y_{AB} = y_{BA}$$

Kirjutame nüüd ühe **monosubstitueeritud bensoolderivaadi** momendi üles. Kui valime x-telje sihiks momendi m sihi, hääbuvad vastamisi y-telje suunalised komponendid ja kogu eksperimentaalne moment μ võrdub x-telje komponendiga.

Meil on

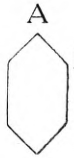
$$\mu_A = m_A[1 + x^{12}_{AH} + x^{16}_{AH}] +$$
$$m_H[\cos 60^0 + x^{23}_{HH} + x^{21}_{HA} + \cos 120^0 + x^{34}_{HH} + x^{32}_{HH}$$
$$+ \cos 180^0 + x^{45}_{HH} + x^{43}_{HH} + \cos 240^0 + x^{56}_{HH} + x^{54}_{HH}$$
$$+ \cos 300^0 + x^{61}_{HA} + x^{65}_{HH}]$$

Kui arvestada seost (14), lihtsustub eelolev avaldis:

$$\mu_A = m_A[1 + 2x_{AH}] + \qquad (16)$$
$$m_H[-1 + x_{HA} + 1{,}732\, y_{HA} - 3x_{HH} - 1{,}732\, y_{HH}]$$

Järgnegu veel mõnede bensoolderivaatide momentide avaldised.

A, B-ortoderivaadi puhul olgu x ja y-telgede suhtes μ komponendid μ_x ja μ_y :



$$\mu_x = m_A\ [1 + x_{AB} + x_{AH}] +$$
$$m_B\ [0{,}500 + 0{,}500x_{BH} - 0{,}866y_{BH} + 0{,}500x_{BA} + 0{,}866y_{BA}] +$$
$$m_H\ [-1{,}500 - 0{,}500x_{HB} + 0{,}866y_{HB} + 0{,}500x_{HA} + 0{,}866y_{HA} - 3x_{HH} - 1{,}732y_{HH}]$$

$$\mu_y = m_A\ [y_{AB} - y_{AH}] +$$
$$m_B\ [0{,}866 + 0{,}866x_{BH} + 0{,}500y_{BH} + 0{,}866x_{BA} - 0{,}500y_{BA}] +$$
$$m_H\ [-0{,}866 + 0{,}866x_{HB} + 0{,}500y_{HB} - 0{,}866x_{HA} + 0{,}500y_{HA} - 1{,}732x_{HH} - y_{HH}]$$

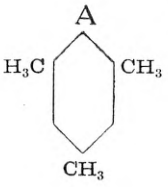
$$\mu_{AB} = \sqrt{\mu^2_x + \mu^2_y} \qquad (17)$$

A,A-ortoderivaadi korral võiksime muidugi kasustada võrrandit (17), kuid võib ka lihtsamat. Nimelt igal juhul, kui molekul omab mõnd sümmeetria-telge, on võimalik kogu momenti väljendada lineaarselt x ja y suhtes.

Meie juhul oleks:

$$\mu_{AA} = m_A\ [1{,}732 + 1{,}732x_{AA} + y_{AA} + 1{,}732x_{AH} - y_{AH}] +$$
$$m_H\ [-1{,}732 + 2y_{HA} - 3{,}464x_{HH} - 2y_{HH}] \qquad (18)$$

Mono-mesitüleenderivaadi korral on moment:



$$\mu_{A\,mes} = m_A\ [1 + 2x_{A,CH_3}] +$$
$$m_{CH_3}[x_{CH_3,A} + 1{,}732y_{CH_3,A} - x_{CH_3,H} - 1{,}732\,y_{CH_3,H}] +$$
$$m_H\ [-1 - 2x_{H,CH_3}] \qquad (19)$$

Asume nüüd neid avaldusi rakendama mõõtmissaaduste kallal.

II.

Kõigepealt seame kokku vastava tabeli dipoolmomentide eksperimentaalväärtustest. Need arvud on kõik pärit minu enda mõõtmistest [8]); selle valikuga on tagatud nende „homogeensus". Ei saa nimelt salata, et mitmesuguste autorite andmete vahel valitseb veel teatud ühtlusetus, tingitud osalt n. n. nihkepolarisatsiooni arvestamisviisist, osalt kalibreerimisaluste valikust. Ortoeffekt esineb ka meta- ja paraderivaatide puhul, kuid, nagu öeldud, on ta kõige märgatavam vaid ortoderivaatide puhul; sellepärast valime arutlusobjektideks ainult orto-asendatud derivaadid.

Tabel 1.

	μ		μ
Fluorbensool	1·47	o — kloortoluool	1·43
Kloorbensool	1·56	mono-kloormesitüleen	1·45
Broombensool	1·53		
Joodbensool	1·38	o — dibroombensool	2·11
Nitrobensool	3·97	o — broomjoodbensool	1·95
Toluool	0·39	o — broomnitrobensool	4·20
		o — broomtoluool	1·44
o — difluorbensool	2·44	mono-broommesitüleen	1·53
o — fluorkloorbensool	2·39		
o — fluorbroombensool	2·27	o — dijoodbensool	1·69
o — fluorjoodbensool	2·09	o — joodnitrobensool	3·99
o — fluornitrobensool	4·55	o — joodtoluool	1·31
o — fluortoluool	1·28	mono-joodmesitüleen	1·47
mono-fluormesitüleen	1·31		
		o — dinitrobensool	5·98
o — dikloorbensool	2·33	o — nitrotoluool	3·69
o — kloorbroombensool	2·19	mono-nitromesitüleen	3·66
o — kloorjoodbensool	2·01		
o — kloornitrobensool	4·33	o — ksüülool	0·58

Substitueerivate rühmade polariseeruvuse mõõdu aluseks valime Smallwood-Herzfeld'i eeskujul oktettrefraktsiooni lõpmata pikkade lainete jaoks

$$R_{oct} = R\infty + \tfrac{1}{4}R_c$$

ja arvutame

$$\gamma = \frac{3\,R_{oct}}{4\pi N}, \qquad (20)$$

[8]) L. Tiganik, Z. physikal. Ch. B 13, 425 (1931); Keemia Teated 1, 44 (1932). Osa arve on avaldamata; mõõtmised nende kohta ilmuvad lähemal ajal Z. physikal. Ch. B. Esmakordselt valmistatud aine on F-mesitüleen. F-bensooli moment on korrigeeritud.

kus N on Loschmidt'i arv. Uuematest väärtustest oleks siin mainida fluori aatomrefraktsiooni lõpmata pikkade lainete jaoks, mis Schiemann'i[9]) järgi on 0·950.

Polariseeruvused on kokku võetud tabelis 3, teises lahtris.

Et väikest pilti saada ortoeffekti suurusest, valime tabel 1-st mõned väärtused ja kõrvutame nad tabelis 2 mitmeti arvutatud teoreetiliste suurustega.

Tabel 2.

aine	eksper.	Thomson	S. H. I	S. H. II
o — F, F	2·44	2·55	2·56	2·37
o — Cl, Cl	2·33	2·70	2·35	2·13
o — Br, Br	2·11	2·65	2·14	1·92
o — J, J	1·69	2·39	1·72	1·53
o — F, CH_3	1·28	1·32	1·40	1·36
o — Cl, CH_3	1·43	1·41	1·80	1·66
o — Br, CH_3	1·44	1·38	2·01	1·79
o — J, CH_3	1·31	1·23	2·34	1·96

S. H. I tähistab Smallwood-Herzfeld I-st ja S. H. II nende II-st valemit. Kui dipoolmomentide vektoriaalne liitmine oleks kehtiv ilma pikemata, peaksid arvud lahtris 2 ja 3 ühtima. On silmatorkav, et tabeli ülemises osas, kus molekulis esineb kaks ühesuunalist momenti, on lahkuminek suur; tabeli alumises osas, kus molekulis esineb kaks vastassuunalist momenti, on ühtesattumine kaunis hea.

Aritmeetilist differentsi $\mu_{\text{Eksper.}} - \mu_{\text{Thomson}}$ võiks pidada ortoeffekti mõõduks ja öelda: tabeli ülemises osas on ortoeffekt suur, alumises väike. Kuid see definitsioon, kuigi paljudel juhustel päris hea, ei peaks kriitikale vastu; õige oleks ka ortoeffekti vektoriks pidada ja defineerida

$$\vec{\mu}_{\text{eksper.}} = \vec{\mu}_{\text{Thomson}} + \vec{\mu}_{\text{ort.eff.}};$$

siis selguks aga, et saades mõõtmisel vaid absoluutväärtusi, ei tohiks me arvamust avaldada ka tabeli alumise osa orto-

[9]) G. Schiemann, Z. physikal. Ch. A. **156**, 397 (1931); võrdle ka E. Bergmann, L. Engel u. St. Sándor, Z. physikal. Ch. B. **10**, 106 (1930).

effekti puudumise või suuruse kohta. Sellepärast on parem ortoeffektist lahus momendist mitte rääkida, vaid mõjustatud momenti käsitleda koos tema mõjustusega. Nõnda tegid seda ka Smallwood ja Herzfeld.

Võrreldes lahtreid 2 ja 3 võime vaid ütelda: üleval on kooskõla halb, all rahuldav. Kui võrrelda lahtrit 4 või 5 lahter 2-ga, ilmneb ümberpöördud nähtus. Tabeli ülemises osas on arvutuse ja katse saadused võrratult paremas vahekorras kui all. See pole nõnda ainult esitatud näidete puhul, vaid on tüüpiline; igal juhul, kus on tegemist samasuunaliste momentidega, on S. H. arvutus parem Thomsoni omast; igal juhul, kus esinevad vastassuunalised momendid, annab Thomsoni arvutus katsele lähemaid väärtusi.

Tekib küsimus, kuidas on võimalik, et induktsiooni arvestavad valemid annavad ühel juhul häid, teisel aga koguni halbu väärtusi. Kuna indutseeritud moment oleneb vahetult indutseeriva momendi absoluutväärtusest, mitte aga selle (molekuli mingi kaugemas osas asuva momendiga) kompenseeritud väärtusest, saaksime juhul vesiniku momenti varieerides luua koguni teised olukorrad. Näiteks andes vesinikule jätkuvalt suure negatiivse momendi, muutuks halogeentoluoolides mõlemad rühmad (Hal ja CH_3) negatiivseteks, samasuunalisteks ja oleks oodata niisama rahuldavaid tagajärgi, nagu seda pakuvad tabel 2 ülemises osas lahter 4 ja 5 võrdluses lahter 2-ga. Vähemalt esiotsa näib see nii. Teiselt poolt võiks loota sel teel kõrvalsaadusena kätte saada aromaatse vesiniku seni tundmatut momendi väärtust. Viimasele probleemile on pühendatud küllalt pingutusi [10]), kuid usutavate tulemusteta [11]). Nagu allpool näeme, ei lahenda ka meie seda probleemi definitiivselt.

Nii siis, üheks tundmatuks oleks vesiniku moment m_H, teiseks selle momendi kaugus tuuma keskkohast ϱ_H [vta võrr. (12) ja (15)]. Ka iga teine substitueeritud rühm omab tundmatute paari m ja ϱ. Need tundmatud võime asetada võrranditesse (16), (17), (18) ja (19) ja lahen-

[10]) H. M. Smallwood, Z. physikal. Ch. B **19**, 242 (1932), J. M. A. Bruyne, R. M. Davis, P. M. Gross, Physik. Z. **33**, 719 (1932).

[11]) O. Fuchs u. H. L. Donle, Z. physikal. Ch. B **22**, 1 (1933).

dada nad ühiselt ülimääratud võrrandite süsteemina. See annaks meile iga rühma jaoks mõlemad karakteersed väärtused m ja ϱ parimalt valitult üle terve eksperimentaalse materjali. Kuna x ja y (15) on küllalt keerulise ehitusega, oleks säärase võrranditesüsteemi lahendamine formaalse tasanduse meetodite järgi väga aegavõttev ja ma lubasin enesele siin mitmesuguseid vabadusi. Üldiselt toimisin nõnda, et rea konkreetsete ϱ_ν väärtuste jaoks asetasin x_ν ja y_ν väärtused võrranditesse (16)—(19) ja püüdsin graafiliste interpolatsioonidega tabada lahendusi. Nii osutus näiteks, et mono-kloor- ja orto-dikloorbensooli ühises lahenduses konstantse ϱ_{Cl} juures esineb m_{Cl} lineaarse funktsioonina m_H-st, et ϱ_{Cl} väärtus on väga teravalt välja kujunenud, s. o. vähe oleneb ϱ_H-st. Sedasama võib öelda ka Br- ja J-rühmade kohta. Ümberpördult raskendab see asjaolu ϱ_H täpse väärtuse leidmist, nii et alltoodud arvus võib kaunis suur viga peituda. F-rühma puhul mono- ja orto-di-juhul füüsikaliselt reaalseid lahendusi ei ole. See tuleb sellest, et F polariseeruvus on väiksem H omast. Oletades, et eksperimentaalsed väärtused on enam-vähem õiged, võib sellest järeldada, et valentsid o-asendis on tegelikult pisut horkunud (gespreizt), või üldisemalt, et valentsid on vaheldumisi ühele ja teisele poole tuuma tasapinnast pisut välja kallutatud. Teiste halogeenide juhul varjab suur polariseeruvus seda effekti nägemast. Seda horkumust ma arvesse ei võtnud, kuigi sellega oleks ilmselt paremaid tulemusi saavutatud, ja viisin arvutuse lõpuni plaanse mudeli kallal.

Tabel 3.

Konstandid.

Rühm	$\gamma\ 10^{24}$	ϱ Å	$m\ 10^{-18}$
H	0·654	1·85	—0·32
F	0·610	2·3	—1·68
Cl	2·52	2·41	—1·86
Br	3·64	2·47	—1·88
J	5·48	2·56	—1·80
NO_2	2·76	2·5	—4·13
CH_3	2·44	2·4	0

Eelolevas tabelis 3 on rühmade konstandid kokku võetud.

Kahjuks ei saa ma kirjeldatud lahendusviisi tõttu tuletatud konstantide m ja ϱ vigu esitada. Väga oluline on ära märkida, et m_H on allpooltoodud kaalutlusel teatud määral v a l i t u d ja sellest ka teiste rühmade m väärtused tingitud; muide olenevad nad m_H -st lineaarselt.

Suuruste ϱ kohta võiks veel lisada, et nad on saadud ainuüksi kirjeldatud viisil; et abiks ei olnud mingisuguseid, näit. röntgenomeetriliselt saadud suurusi, kuigi siin oleks teatud määral võinud arvestada teoreetilisi väärtusi, näiteks sel teel, et dipoolmomendi (ja polariseeruvuse) asukoht oleks fikseeritud elektroonide (ja positiivsete laengute) „raskuskeskkohana". On märkimisväärne, et ϱ käik oluliselt vastab teoreetilisele.

Huvitav on veel tähele panna, et m_{Hal} on alifaatsetele momentidele lähenenud, m_{NO_2} aga märksa vähem muutunud. See nähtus on analoogiline Suttoni poolt tähelepandud „elektromeetrilise effektiga" [12]).

Järgmistes tabelites 4 kuni 8 on kokku võetud eksperimentaalsed ja tabelis 3 toodud konstantidega arvutatud väärtused ning kõrvutatud seniste viiside järgi saadud teoreetiliste suurustega. Materjal on rühmitatud keemilistel põhimõtetel.

Tabel 4.

Monoderivaadid.

Aine	Eksper.	Tig.
F-bensool	—1·47	—1·47
Cl- „	—1·56	—1·56
Br- „	—1·53	—1·53
J- „	—1·38	—1·38
NO_2- „	—3·97	—3·97
CH_3- „	+0·39	+0·39

[12]) L. E. Sutton, Proc. Roy. Soc. Lond. **133**, 668 (1932).

Tabel 5.

Halogeenühendid.

Aine	Eksper.	Tig.	S. H. I	S. H. II	Thomson
F, F	2·44	2·51	2·56	2·37	2·55
F, Cl	2·39	2·42	2·44	2·22	2·62
F, Br	2·27	2·31	2·32	2·08	2·60
F, J	2·09	2·04	2·08	1·80	2·47
Cl, Cl	2·33	2·32	2·35	2·13	2·70
Cl, Br	2·19	2·21	2·24	2·01	2·68
Cl, J	2·01	1·98	2·13	1·81	2·55
Br, Br	2·11	2·11	2·14	1·92	2·65
Br, J	1·95	1·89	2·09	1·76	2·52
J, J	1·69	1·69	1·72	1·53	2·39

Tabel 6.

Nitroühendid.

Aine	Eksper.	Tig.	S. H. I	S. H. II	Thomson
F, NO_2	4·55	4·56	4·64	4·32	4·87
Cl, NO_2	4·33	4·34	4·60	4·18	4·94
Br, NO_2	4·20	4·24	4·78	4·17	4·92
J, NO_2	3·99	4·06	5·97	4·61	4·81
NO_2, NO_2	5·98	5·88	5·88	5·31	6·87
CH_3, NO_2	3·69	3·74	4·52	4·13	3·80

Tabel 7.

Toluoolühendid.

Aine	Eksper.	Tig.	S. H. I	S. H. II	Thomson
F, CH_3	1·28	1·28	1·40	1·36	1·32
Cl, CH_3	1·43	1·43	1·80	1·66	1·41
Br, CH_3	1·44	1·45	2·01	1·79	1·38
J, CH_3	1·31	1·36	2·34	1·96	1·23
NO_2, CH_3	3·69	3·74	4·52	4·13	3·80
CH_3, CH_3	0·58	0·57	0·59	0·53	0·67

Tabel 8.

Mesitüleenühendid.

Aine	Eksper.	Tig.	S. H. I	S. H. II	Thomson
F	1·31	1·25	—	—	1·47
Cl	1·45	1·49	—	—	1·56
Br	1·53	1·55	—	—	1·53
J	1·47	1·53	—	—	1·38
NO_2	3·66	3·71	—	—	3·97

Tabelis 4 on kõrvutatud monosubstitueeritud bensoolide momendid teoreetilistega. Kooskõla on absoluutne.

Tabel 5 käsitleb orto-dihalogeenühendeid. S. H. II ja Thmoson annavad halbu tulemusi. Konkureerivad Tig. ja S. H. I väärtused. Fluorühendite käitumisest võib järeldada, et valentside-vaheline nurk tohiks natuke suurem olla kui 60°.

Tabel 6 käsitleb o-nitrohalogeenbensoole, o-dinitrobensooli ja o-nitrotoluooli. Senised arvutusviisid andsid halbu tulemusi; teatud määral rahuldas vaid S. H. II. Minu arvutus on olukordi märksa parandanud, kuid jätab ka veel soovida.

Tabelis 7 on toodud o-halogeentoluoolide, o-nitrotoluooli ja o-ksülooli momendid. Siin andis lihtne Thomsoni käsitlus eksperimendile väga ligidaid arve. Siiski näitavad lahkuminekud eksperimendi ja μ_{Thomson} vahel teatud käiku. S. H. I ja S. H. II liialdavad selle käiguga väga, kuna minu arvutus esineb palju mõõdukamalt.

Tabelis 8 toodud halogeen- ja nitromesitüleenderivaadid on dipoolmomentide seisukohalt „kahekordsed toluoolühendid". Mõjustused on siin kahekordistatud ja reljeefsemad kui toluoolide puhul. S. H. käsitlus annaks siin koguni vastuvõetamatuid väärtusi.

Kuigi minu arvutus siin hiilgavaid tulemusi ei andnud, omavad mesitüleenderivaadid minu arvestuses tähtsat kohta, sest nende najal langetasin otsuse m_H väärtuse suhtes, ja seda järgmiselt. Kui kõige sobivamate ϱ väärtustega, varieerides m_H, arvestada $\mu_{\text{Hal-mes.}}$, siis vesiniku momendi negatiivsemaks muutumisel paraneb $\mu_{\text{J-mes.}}$ väärtus, halveneb $\mu_{\text{Cl-mes.}}$ ja ei muutu palju $\mu_{\text{Br-mes.}}$ Valides koha m suhtes, kus $\mu_{\text{J-mes.}}$ paranemine ja $\mu_{\text{Cl-mes.}}$ halvenemine enamvähem tasakaalustuvad, omaks m_{CH_3} väärtuse ligikaudu null. Sellepärast oletasin, et $m_{CH_3} = 0$, ja selle najal võtsid ka teised m oma lõpliku väärtuse. Võiks veel lisada, et m_H ja sellega ka teiste m vähesel muutumisel ϱ-väärtused kuigi märgatavalt ei muutuks ja tabel 5 ja 6 säilitaks oma kvaliteedi peaaegu täielikult, mitte aga tabel 7 ja 8 ja tabelis 3 lahter 4.

Et veel kokkuvõtlikku hinnangut saada, mil määral esitatud käsitlus dipoolmomentide teoreetilist arvestamist on parandanud, oletame hetkeks, et eksperimentaalsed arvud on veata, ja käsitleme lahkuminekuid teoreetiliste väärtuste suhtes vigade teooria reeglite järgi; arvestades esitatud rühmitustes keskmist lahkuminekut saame

Tabel 9.

	Tig.	S. H. I	S. H. II	Thomson
Halogeenühendid	0·046	0·08	0·19	0·46
Nitroühendid	0·056	0·92	0·43	0·64
Toluoolühendid	0·029	0·61	0·37	0·07
Mesitüleenühendid	0·048	—	—	0·17
Keskmiselt	0·046	(0·58)	(0·32·)	0·42

Kõige eeltoodu najal võib väita: dipoolmomentide käsitluses tuleb pääle vektoriaalse liitmise esmajärgulise parandusliikmena arvestada laengute nihkumist induktsiooni tõttu, ja alles teise lähendusena arvestada valentsnurkade deformatsioone. Klassikalistest elektrostaatilistest seadustest näib jätkuvat. See käib muidugi dipoolmomentide seisukohalt juhuste kohta, mis on analoogsed siin käsitletutega.

Bensooli tuuma ehitusest jääb mul eeloleva najal mulje, et oluliselt plaanse süsinikkuusnurga valentsid on normaalselt vaheldumisi ühele ja teisele poole C-tasapinda vähe välja paindunud. Seda arvan sellepärast, et vesinikaatomid võivad oma negatiivsete laengute tõttu vastamisi mõjustuda. Heksametüülbensooli juhtum oleks erand; laenguta metüülrühmad võiksid asuda ühes tasapinnas tuuma süsinikaatomitega [13]).

Vom Dipolorthoeffekt.

Es wird angenommen, dass der Dipolorthoeffekt in erster Näherung durch Elektronenverschiebung und nicht durch Valenzwinkelverzerrung erzeugt wird. Die Theorie der Induktionswirkungen wird noch klassisch-elektrostatischen Gesetzen entwickelt, wobei sowohl das Dipolmoment wie die beeinflusste Gruppe punktförmig gedacht

[13]) Seda leidis ka K. Lonsdale, Proc. Roy. Soc. Lond. **123**, 494 (1929).

sind. Ausdrücke für das Dipolpotential (1) werden vektoriell (2) und in Koordinaten (2′) angegeben. Das Potentialfeld (3) wird graphisch veranschaulicht (Fig. 2). Die elektrostatische Feldstärke (4) wird vektoriell (5) und nach Koordinaten zerlegt (7) (7′) angegeben. Als Komponente einer beliebigen Richtung (8) erscheint eine 3-te allgemeine (Laplace'sche) Kugelfunktion negativer Ordnung. Ferner werden graphische Verfahren zur Konstruktion des Gradienten eines Dipolfeldes angegeben (Fig 3, 4, 5). Das induzierte Moment ist proportional der Feldstärke (9) (9′); es hat die Richtung des Gradienten. Als Proportionalitätsfaktor gilt die Polarisierbarkeit der entsprechenden Gruppe; jene wird im Weiteren proportional der Oktettrefraktion für unendlich lange Wellen angenommen (20). Als experimentelles Moment sollte sich hienach ergeben der Absolutwert der vektoriellen Summe aller primären und induzierten Momente (10) (11), falls keine Winkelverzerrungen auftreten.

Auf den betrachteten Benzolfall werden diese Gedanken angewandt indem das Benzolmodell plan angenommen wird und die Valenzen um je 60° distanziert gedacht sind. Jeder substituierenden Gruppe wird ein charakteristisches primäres Moment $\mathfrak{m}$ *und eine charakteristische Distanz* ϱ *vom Benzolkernmittelpunkt beigelegt, wobei die Polarisierbarkeit und das primäre Moment einer Gruppe dasselbe* ϱ *aufweisen. Liegt eine Gruppe mit den Konstanten* $\mathfrak{m}_1$, ϱ_1 *in der Lage 1, so erzeugt es in einer in der ortho-Lage gelegenen Gruppe mit der Porarisierbarkeit* γ_2 *und* ϱ_2 *die Komponenten eines Gradienten (12) und die Komponenten eines induzierten Momentes (13). Die Komponenten aller übrigen Fälle ergeben sich durch Koordinatentransformation (14). Hierbei sind die Einwirkungen in die meta- und para-Lage vernachlässigt. Zu praktischen Rechnungen benutzt man bequemer die Grössen* x_{AB}. y_{AB} *(15), die den Komponenten (13) entsprechen für den Fall, dass das induzierende Moment gleich 1 ist. Die Ausdrücke für die Momente eines Monoderivates (16), ortho-AB-Derivates (17), ortho-AA-Derivates (18) und mono-Mesitylenderivates (19) werden im Folgenden praktisch angewandt. Das Moment jedes Moleküls mit einer Symmetrieachse lässt sich linear nach* x *und* y *ausdrücken.*

Das experimentelle Dipolmomentmaterial rührt nur von meinen eigenen Messungen; es ist teils veröffentlicht, teils nicht (Tab. 1). An Hand eines Beispiels (Tab. 2) wird die Unzulänglichkeit der bisherigen Berechnungsarten klargelegt. Durch Anwendung der Gleichungen (16) bis (19) auf das experimentelle Material ergibt sich ein überbestimmtes System von Gleichungen, woraus durch Lösung die charakteristischen Konstanten ϱ *und m für alle vorkommenden Gruppen abgeleitet werden (Tab. 3). Vermerkt sei, dass bei der Lösung kein exaktes Ausgleichungsverfahren angewandt wurde, so dass auch*

keine Angaben über die Genauigkeit der abgeleiteten Grössen gemacht werden können. Insbesondere ungenau könnte das Moment m_H *sein, was sich auf alle anderen m auswirkt. Interessant ist, dass der Gang von* ϱ *dem theoretisch zu erwartenden entspricht und dass* m_{Hal} *den experimentellen aliphatischen Momenten genähert erscheint, während m weniger verändert ist. Mit diesen Konstanten berechnet ergeben sich die Tabellen 4 bis 8, die eine merkliche Besserung der Vorausberechnung von Dipolmomenten veranschaulichen. Zur Schätzung der Streuung der Berechnungsarten ist Tab. 9 angeführt.*

Aus dem Verhalten der Fluorderivate kann vermutet werden, dass eine kleine Spreizung der Valenzen stattfindet. Da auch die Wasserstoffatome mit Dipolmomenten belegt sein dürften, wie sich im Rahmen dieser Untersuchung ergab, ist es nicht unwahrscheinlich, dass das Benzolmolekül ein planes Kohlenstoffsechseck darstellt, dessen Wasserstoffatome abwechselnd nach beiden Seiten der Kernebene sehr wenig herausgebogen sein könnten. Nur Hexamethylbenzol dürfte vollkommen plan sein.

Tartu Ülikool,
Anorgaanilise keemia laboratoorium.
26. 1. 1935.

Eduard Wegener †.

10. oktoobril 1934 suri Narvas omaaegse Venemaa juhtivamaid tööstuskeemikuid Peterburi Tentelevi Keemiavabriku endine peadirektor Eduard Wegener.

E. W. sündis Tartus 27. märtsil 1860. Oli päritolult eestlane. Kavatses alul pühenduda apteekrikutsele, kaldus aga varsti ikka rohkem keemilistele aladele. Töötas 1882. a. peale Peterburis Poehl'i laboratooriumis ja siirdus 1888 Tentelevi Keemiavabrikusse. Äratas peagi juhtivate tegelaste tähelepanu ja võis eriülesannete täitmisel lähemalt tutvuda kogu Venemaa keemiatööstusega. Valiti vabriku aktsionäride poolt 1895. aastal direktoriks ja 1909. a. peadirektoriks.

Tentelevi Keemiavabrik seisis tollal Vene keemiatööstuse esirinnas. Wegeneri algatusel moodustati ülevenemaaline üldorganisatsioon vene keemiatööstuse huvide kaitseks. Loomulikult paigutati W. ka selle etteotsa. Seega sai ta nimi üle kogu riigi väga tuttavaks.

Ka välismail omas ta väga hääd kuulsust. Tal õnnestus parandada mitmeid tööstusviise ja neile ka väljaspool tunnustust saavutada. Üldtuntud ja mitmes kohas välismail tarvitusel on näiteks nn. Tentelevi väävelhappe-kontakt-menetlus.

Erilised nõudmised Wegeneri organiseerimisvõimetele seadis maailmasõda. Ta suutis neile aga küllalt hästi vastata, ja sel ajal saavutas Tentelevi vabriku toodang oma kõrguspunkti. Enamlaste aeg tõi muidugi muudatuse. Wegeneril tuli tutvuda koduste läbiotsimistega ja vanglaga. Hiljem nimetati ta siiski poolenisti vastu ta enda tahtmist kogu põhjapoolse Venemaa keemiatööstuste ülemjuhatajaks. Koostöö enamlastega ei sobinud ka siin ja kasutades esimest parajat juhust opteerus ta Eestisse. Viimased oma eluaastad töötas kadunu Narva Linavabriku juures.

A. Laur.

Väiksemaid teateid keemia alalt.

Alumiiniumi jootmine sünnitab teatavasti suuri raskusi. Gunnelius ja Kraft, Stokholmi Tehnoloogia Instituudist, soovitavad järgmist menetlust. Alumiiniumi jootekoht puhastatakse kõigepealt fluorvesinikhappega, sest tehniline Al sisaldab räni. Siis pestakse hästi destilleeritud veega ja kastetakse alkoholi, veel parem — metüülalkoholi. Joode koosneb 85% Sn ja 15% Al-ist, kui on tegemist hariliku jootmisega; on aga jootekoht eriti korrodeeritud, tarvitatakse kõrgema sulamistäpiga joodet järgmises koosseisus: 90% Al, 9% Cu ja 1% Ag. L. T.

Puidu vastupanu keemilistele mõjustustele on tihtipeale otse üllatav, kui arvestada seda, et puidu keemilised osised näiteks hapete toimel muutuvad lahustuvateks ollusteks. Ometi kasustatakse keemiatööstuses väga sageli puunõusid jne. Selle omapärase resistentsuse selgituseks korraldas M ö r a t h laialdasi uurimusi, mille tulemuseks oli, et puidu pidavus keemiliste reaktiivide suhtes suurel määral oleneb puu omapärasest anatomilisest ja füüsikalisest ehitusest. L. T.

Poleerimispasta, happevaba J. G. patendi järgi, on sellepoolest iseloomustav, et ta sisaldab lahustuvaid fluoriide.

Sünteetilisi kalliskive, rubiine ja safiire kõiksugu värvides on võimalik valmistada võrdlemisi lihtsa, peaaegu koduse meetodi järgi. Nad ei erine looduslikkudest kividest ei keemiliselt ega füüsikaliselt ja vahetegemine mõlemate vahel on väga raske. Asjasthuvitatud leiavad literatuuri Chem.-Zeitung'is **1934,** lk. 133. L. T.

Joodi kadumist titrimeetrilisel määramisel võib vähendada glütseriini lisandamisega. Tiitrimist peab aga elektromeetriliselt teostama, sest glütseriin muudab värvumishüpet. L. T.

Tulekustutamine vahuga.

Varem segati alumiiniumsulfati- ja naatriumkarbonadi-lahust vahu saamiseks tulekustutamise otstarbel. Vahu püsivuse tõstmiseks lisandati saponiini- või lagritsalahust. Uuema viisi järgi saadakse vahtu saponiinilahusest mehaaniliselt pressitud õhu abil. Viimasel viisil on rida paremusi: ta on odavam, vaht on püsivam ja vähema söövbivusega. A. L.

Teemandi aseaineid tööstusele.

Viis suurt ettevõtet Ameerikas (The General Electric Company, The Carboloy Company, The Fansteel Products Company, The Ramet Corporation of America, The Vanadium Alloys Steel Company) leppisid kokku mõningate kõvade metallide ühendite turule saatmiseks, millede ülesanne on asendada teemante igasugustes puurimis- ja lõikamismasinates. On leitud, et volframkarbiid väga hästi kõlbab kõvade, kuid rabedate materjalide lõikamiseks, nagu malm, keraamilised ained, asbest, kõvakummi jne. Ta pole aga kohane sitkema terase lõikamiseks. Viimast otstarvet täidab aga küllalt rahuldavalt tantalkarbiid. Arvatakse, et need ühendid võivad omada sama tähtsuse tööstuses kui omal ajal isekarastuvad terased. A. L.

B. Sabsay & Ko.

Eesti Tööstus- ja Kaubandus-Agentuuride Büroo.

Keemia osakond varustab

Keemikaalidega & värvidega.

Soolad, alused, happed, keemikaalid ja loomulikud liimained riide trükkimiseks.
Aniliinvärvid: tekstiil-, naha- ja paberitöötusele.

Mineraalvärvid: raudoksüüd, tsinkvalge, prantsuse ooker j. n. e.

Taimevärvid: toiduainetele ja mineraalvetele.

Parkekstraktid
Quebracho, Mimosa j. t.

Õlid ja abiained
tekstiil- ja nahatööstustele.

Taimevärvid
karusnahatööstustele j. n. e.

Tallinn, Kuninga nr. 5. Kõnetraat 465-00, 435-72.

Välis- ja kodumaa firmade esindused.

Kindlustusselts „Eesti"

asut. 1907. a.

Kodumaa suurim ühistegeline kindlustusettevõte.

Valitsus: Tartus, Suurturg nr. 8.

A. Tõnisson & Ko.

Suurim tööstus ja kaubanduslik ettevõte erialal

Tallinn, Rüütli tän. 28-30.

Telef.: 430-25, 452-60. Kodune telef. 453-83.

Osakond: Tartu, Aleksandri tän. 1. Telefon 2-70.

Telegrammi aadress: „Tõnisko - Tallinn".

Kauba osakond:

Laos alati saadaval suurel ja väiksel arvul kõiki meie tööstusalasse kuuluvaid materjale.

Mustad, Tsingitud, Katla, Malm, Tsement **torud** ja nende ühendosad.

Vannid, klosettid, malm- ja fajanskausid, armatuurid (kraanid, ventiilid jne.)

Käsi- ja jõupumbad sügavvee ja harilikkudele kaevudele.

Installatsioon-osakond:

Keskküte, vesivarustus ja kanalisatsioon majadele, saunadele, supelusasutustele, meiereidele jne.

Kaevude puurimine masinajõul.

Igasugused remonttööd meie tööstusaladel.

Tööstus-osakond:

Kõiki vesivarustus ja kanalisatsiooni tööde juures vajalikkude osade valmistamine ja väljatöötamine.

Vanniahjude, pumpade jne. jne. valmistamine.

Sepa-, katalsepa- ja masinatööstus.

TARTU KLAASIVABRIK

Tartus. Kontor Lodja t. 19, telef. 7-86.

Esitus Tallinnas, Rataskaevu tän. 6, krt. 7, telef. 470-39.

Valmistab igasugu mahutusega valgest, pruunist ja tumedast klaasist:

Apteegipudeleid	Reduktashklaase
Tilk- ja materjalipudeleid	Tindipudeleid
Uriinklaase	Odekolonipudeleid
Monopolipudeleid	Kontoriliimipudeleid
Veini- ja viinapudeleid	Sinepipurke
Konjakipudeleid	Munalakipudeleid
Kristali- „	Veiniballoone
Subrovka- „	Moosipurke
Bordoo- „	Küünelakipudeleid
Õlle- „	Moskvalakipudeleid
Mõdu-, patent- ja lihtpud.	Apretuurpudeleid
Limonaadipudeleid	Opodeldokipudeleid
Tasku- „	Masinaõlipudeleid
Piima- „	Õlleklaase ja teeklaase
Piimaproovi „	jne. jne.

Laos suur väljavalik. Tellimiste täitmine täpne ja korralik.

KAUBA PANK

Tartus,

Suurturg nr. 12, omas majas.

Tel. 183, 9 ja 209.

*

Toimetab kõiki pangaoperatsioone.

Juhatus.

Schering-Kahlbaum A.-G.

Berlin.

Suuremas puhtuses

reaktiivid, laboratooriumi ja teaduslikud preparaadid.

Optische Werke C. Reichert

Wien XVII.

Mikroskoobid, nende osad ja lisaaparaadid.

Esindaja G. Berg

Tartu, Tiigi t. 56. Telef. 10-31.

M. JÄNES'e

uus naiste ja meeste

valmisriiete eriosakond

soovitab oma väga lugupeetud
ostjaskonnale

suures maitsekas valikus ja väga odavate
hindadega hästipassivaid

valmisriideid.

Tellimiste vastuvõtmine,
töö kiire ja korralik.

Eriti suur riidesortide valik.

Suuräri firma M. JÄNES,

Tartus, Kaubahoov 9/10/11/12. Tel. 5-91.

Asut. 1899. a.