

KEEMIA TEATED

2

28. XII. 1935.

vihk 3

Prof. emer. Georg Landesen.

In memoriam.

13. detsembril s. a. lahkus surma läbi endine Tartu Ülikooli kauaaegne Keemia Instituudi direktor, anorgaanilise keemia korraline professor Georg Landesen.

Georg Rudolf Wilhelm Landesen sündis arsti pojana 8. jaanuaril 1867. aastal Venemaal, Saratovi kub., Hvalõnsk'i maak., Aleksejevka külas. Lõpetas 1885. a. hõbeaurahaga Jekaterinburgi



klassikalise gümnaasiumi, astus 1885. a. Tartu Ülikooli keemia-osakonda, mille lõpetas 1891. aastal professor C. Schmidt'i õpilasena. Samal aastal kinnitati L., alates 6. nov., Keemia Instituudi laborandi kohusetäitjaks. 1892. a. omandas kandidaadi kraadi keemia alal töö põhjal: „Über den Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei der katalytischen Zersetzung von Methylacetat durch Säuren“.

Oli 1895. a. 15. märtsist alates keemiakabineti direktori abi, valiti 31. jaan. 1903. a. keemia eradotsendiks töö põhjal: „Über die Wärmeausdehnung des Wassers zwischen

30 und 80⁰⁰ (Schriften d. Naturforscher-Gesellschaft bei der Universität Dorpat, köide XI, lk. 1—25, 1902. a.). 30. aprillil 1906. a. kaitses Peterburgi Ülikoolis väitekirja: „Исследование теплового расширения водных растворов“ keemia magistri kraadi saamiseks, mille järele talle 30. mail 1906. a. vastav diplom väljaanti.

1909. a. valitud Tartu Ülikooli keemia õppetoolile erakorraliseks professoriks ja 1917 korralise professori kohuste täitjaks.

Saksa okupatsiooni ajal 8. aug. 1918 kuni 1. dets. 1918 or. L. ülikoolis anorgaanilise ja teoreetilise keemia professor, keemialaboratooriumi direktor ja füüsika-matemaatikateaduskonna dekaan.

Kui suvel 1919 iseseisev Eesti asus endale rahvuslikku ülikooli looma ning õppejõude valima, usaldas aj. ülikooli nõukogu keemia õppetooli Landeseni'le. Vastava ettepaneku kohaselt tuligi pea Haridusministrilt kinnitus ja 20. aug. 1919 algab L. töö anorgaanilise, analüütilise ja füüsikalise keemia professorina juba Eesti ülikoolis. Alates 6. juunist 1924 kuni 1. juulini 1932, s. o. vanuse piiri kättejõudmiseni, on ta korraliseks professoriks anorgaanilise keemia õppetoolil.

Professor emeritus'ena loeb ta sügissemestril 1932 ülesandel anorgaanilist keemiat ja 1933/1934 eradotsendina „anorgaaniliste ühendite koordinatsiooniteooriat“ ja „analüütilise keemia teoreetilisi aluseid“.

Professor Landeseni on Tartu Ülikoolis pidevalt töötanud 43 aastat, hoolimata murranguist riiklikus elus ja struktuuris. See on võimalik olnud vaid tema iseloomu positiivsete omaduste tõttu. Tema otsekoheus ja korrektsus käitumises, suur tüsedus õpetajana, põhjalikud teadmised oma ainealas, õiglane nõudlikkus ja korraarmastus on leidnud üldist tunnustamist ning lugupidamist nii Vene ja Saksa kui ka Eesti ülikoolis.

Temaga on mulda varisenud üks silmapaistvamaid õpetajaid Tartu Ülikooli Keemia Instituudis ja ühtlasi ka Eesti ülikooli esimene keemiaprofessor.

Professor G. Landesen'i trükis ilmunud
teaduslikkude tööde loetelu:

1. О тепловомъ расширеніи воды между 30 и 80°. Труды Общ. Естествоиспытателей при Имп. Юрьевскомъ Университетѣ, т. XI, 1902 (25 lk.).
2. Изслѣдованія теплового расширенія водныхъ растворовъ. Юрьевъ, 1905 (161 lk.).
3. Koos A. Jacobsen'iga: Über Verwendung des Palladiums als Kontaktsubstanz bei der Elementaranalyse. Ber., **40**, 3217—3225 (1907).
4. Въ борьбѣ съ удушливыми газами. Ученыя Записки Имп. Юрьевскаго Университета, т. 23, вып. 7, 1915 (8 lk.).
5. Zur Hydrologie Dorpats. Sitzungsber. der Naturforscher-Gesellschaft bei der Universität Dorpat, XXIX, 1922 (6 lk.).
6. Koos A. Mickwitz'iga: Zur Kenntnis der Bildung des grünen Manganosulfides. ZS. f. anorg. u. allg. Chemie, **131**, 101—118 (1923).
7. Zur Kenntnis der Palladosoxalate von Kalium und Natrium. ZS. f. anorg. u. allg. Chemie, **154**, 429—435 (1926).
8. Zur Kenntnis der Bildung des grünen Manganosulfides II. Einfluss von NH_4SH , NH_4OH und $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ auf den Grünübergang des rosa Sulfides. ZS. f. anorg. u. allg. Chemie, **193**, 277—296 (1930).
9. Note on H. B. Weiser's and W. O. Milligan's Paper on the Transformation from Rose to Green Manganous Sulfide. J. Phys. Chem., XXXVI, 2521—2522 (1932).
10. Zur Kenntnis der Bildung des grünen Manganosulfides. III. Einfluss von Salzen auf den Grünübergang des rosa Manganosulfides. ZS. f. anorg. u. allg. Chemie, **216**, 113—126 (1933).

August Paris.

Mag. chem. Johannes Põlluman.

In memoriam.

1. mail 1935 lahkus eesti keemikute perest raske haiguse tagajärjel surma läbi Tartu Ülikooli Orgaanilise Keemia Laboratooriumi noorem assistent mag. chem. Johannes Põlluman.



J. Põlluman sündis Tallinnas pagari pojana 14. jaan. 1901. Astus 1909. a. Vestholmi eragümnaasiumi ja lõpetas selle kevadel 1920. Võttis vahepeal osa Vabadussõjast kuulipildurina Tallinna kooliõpilaste pataljonis detsembrist 1918 oktoobrini 1919. Astus sügisel 1920 Tartu Ülikooli keemiat õppima ja lõpetas keemiaosakonna kursuse veebruaris 1928. Valiti aprillis 1927 Orgaanilise Keemia Laboratooriumi nooremaks assistendiks. Magistri kraadi saavutas kevadsemestril 1930. Kuulus pikemat aega Akademiilise Keemia Seltsi. Oli muuseas 1930 ja 1931 tegev ka seltsi juhatuses kirjatöötajana.

Oma ülesannetele üliõpilaste tööde juhatajana, samuti kui oma teaduslikule tööle pühendus kadunu täie tõsidusega. Nõudlik, seejuures aga sõbralik ja vastutulelik, omas ta üliõpilaste seas üldist lugupidamist. Teadusliku töö küljes viibisid kadunu mõtted viimse võimaluseni. Kui haigus teda ennast enam voodist välja ei lubanud, siis saatis ta korduvalt oma abikaasa laboratooriumi seisma jäänud katseid

vaatlema ja preparaatidega toimuvaist muutusist kirjeldusi tooma.

Parimas eas oma tööst lahti kistuna jõudis kadunu siiski juba märgatavaid jälgi teadusevallas järele jätta. Tema magistritöö resultaate eesti põlevkivi kõrgtemperatuuri tõrva üle leiame korduvalt tsiteerituina nii kodu- kui välismaa erikirjanduses. Mainimist väärrib ka tema uurimus allüülalkoholi valmistamisest (vt. „Keemia Teated“ 1, 61—65 (1932), mis tähistab tunduvat edusammu sel alal. Lõpetamisel olid tööd atsetonüülatssetoni sünteesist ja olefiinide halogeenderivaatidest. Nende lõplikku viimistlust ei lubanud aga enam kuri haigus. Halbadest töötingimustest meie keemialaboratooriumides kahtlemata soodustust leides lõi arenema kurgu- ja kopsutiisikus ning röövis meilt mõne kuuga tubli lootustandva töömehe ja armsa kaaslase.

Kõigil, kel võimalus oli kadunut tundma õppida, jääb temast püsima parim mälestus ja sügav kahjutunne tema enneaegsest kaotusest.

A. Laur.

Põlevkivi kerogeeni dehüdreerimisest seleeniga.

P. K o g e r m a n.

Organogeensete mineraalide, nagu kivi- ja pruunsöe, õlikivide ja muude orgaanilise osa (mida õlikivide puhul nimetatakse k e r o g e e n i k s) keemilise uurimise meetodeid võib rühmitada kolme ossa:

- 1) reaktiivide toime,
- 2) ekstraheerimine lahustajatega ja
- 3) pürolüüs.

Neist meetodeist on senini eelistatuim olnud ekstraheerimine lahustajatega, sest sel puhul saab vältida kõrge temperatuuri toimet ja võib oletada, et kerogeeni osa, mida õnnestub eraldada üldmassist ekstraheerimisel, on säilitanud oma esialgse keemilise struktuuri. Kahjuks annab aga selle meetodi rakendamine meie mineraali puhul vähe tulemusi, sest põlevkivi kerogeen on peaaegu lahustumata enamikus solventidest.¹⁾

Teistest meetodeist on võrdlemisi põhjalikult uuritud pürolüüsi, sest meie põlevkiviõli-tööstus põhjeneb ju eeskätt pürolüüsil.

Reaktiivide toimel saadud tulemustesse suhtuvad aga paljud kivisöe ja põlevkivi uurijad teatud umbusaldusega, sest kardetakse, et reaktiivid liiga kaugeleulatuvalt muundavad nimetatud mineraalide orgaanilist osa moodustavate ühendite struktuuri. Ei saa aga salata, et viimaseil aastail on selle meetodi abil siiski saadud väärtuslikke andmeid kerogeeni keemilise iseloomu kohta. Mõned kaudsed vihjed, nagu klooritud põlevkivi-ekstrakti koosseis jm. luba-

1) Vaata: K o g e r m a n, P., On the Chemistry of the Estonian Oil Shale „Kukersite“, Eesti loodust. arhiiv, I seeria, X köide, 1931.

vad oletada, et meie põlevkivi kerogeeni aineist vähemalt osa omab tsüklilist struktuuri ja et mõnede tsükliliste ühendite (näit. tärpeenide) struktuuri uurimisel tulemusrikkalt kasutatakse seleeniga dehüdrokeenimist e. dehüdreerimist²⁾, püüdis käesolevate ridade autor rakendada seda meetodit ka põlevkivi kerogeeni uurimiseks.

Katseteks tarvitati õhukuiva põlevkivi, mille tuhasisaldust vähendati kuni 25%-ni, lõhkudes karbonaate nõrga äädikhappe abil. Kahe katse puhul oli aga tuhasisaldus ainult 4%. Katseid toimetati selleks otstarbeks konstrueeritud eriaparaadis: see koosnes tavaliselt Jena-, mõne katse puhul aga pyrexklaaskolvist (200—250 ccm mahutavusega), mis varustatud pika püstjahutiga; jahuti ots oli ühendatud toruga kondensatsioon-nõu kaudu seleenvesiniku absorbeerimis-anumaga.

Üldse korraldati 19 katset, milledest tüüpilisemate kohta on antud andmed alljärgnevas tabelis:

Tabel 1.

Põlevkivi dehüdreerimine seleeniga.

Katse Nr. Nr.	Põlevkivi			Se hulk g	Temp. °C	Reaktsiooni kestus h
	võetud g	koostis %				
		niiskust	tuhka			
1	7.5	—	4.0	15.3	ca 350	37
2	24.2	—	„	60.0	„	24
3	30.0	1.8	24.9	50.0	„	22
4	„	„	„	„	350—395	20
5	„	„	„	„	ca 350	24
9	„	1.2	27.4	„	„	23
17	„	2.9	24.3	„	„	21.5
18	„	„	„	„	„	22.5

Reaktsiooni kestuseks on arvatud aeg, mille jooksul oli märgata seleenvesiniku eraldumist.

2) Diels, O., Gädke, W. und Körding P., *Lieb. Ann.* **459**, 1 — 26 (1927).

—, — und Karstens, A., *Ber.* **60**, 2323 — 25 (1927).

Peale dehüdreerimist peenendati reaktsiooni mass ja ekstraheeriti alkoholiga ning atsetooniga Soxhlet'i aparaadis. 532 grammist põlevkivist, mis sisaldas 398 grammi kerogeeni, saadi ekstraheerimise teel 38 grammi ainet, seega 9,6% orgaanilisest osast. Solvent eemaldati soojendamisel vesivannil. Ekstrakt osutus pruunikaks vedelikuks. Hariliku rõhu puhul destilleerides saadi ekstraktist kaks fraktsiooni: (1) kuni 100°-ni 15.8 grammi või 41.3% ekstraktist ja (2) fraktsiooni, 131—150°, 6.9 g või 18.0%. 150° temperatuuril algas osaline lagunemine; jääki jäi 15.6 grammi.

Teiskordsel destilleerimisel kees esimene fraktsioon enamikult (üle 80%) 80—85° piirides. See fraktsioon reageeris met. Na-ga kuni lõpuni ja osutub arvatavasti alkoholiks (solvendiks). Teine fraktsioon näitab uuel destilleerimisel palju laiemaid keemispire, nimelt, 62—150°. See fraktsioon cmab haput reaktsiooni ja reageerib broomiga. Teise fraktsiooni jäävad: d_4^{20} 0.8636 ja n_D^{20} 1.43618; elementaarne koosseis: C... 68.46% ja H... 10.46%. Selle fraktsiooni hapendamine $KMnO_4$ -ga ei andnud positiivseid tulemusi aine vähesuse tõttu.

Umbes pool osa ekstraktjäägisest kees vaakuumis (17 mm) 96—192°, siis algas märgatav lagunemine; järele jäi pigi.

Peale korduvat destilleerimist vaakuumis (13 mm Hg) olid destillaadi jäävad järgmised: d_4^{20} 0.9470 ja n_D^{20} 1.53091; elementaarne koosseis: C... 84.56% ja H... 10.13%.

Põlevkivi dehüdreerimisel saadud vedel-osa heterogeensuse tõttu oleks liiga spekulatiivne teha otsuseid kerogeeni keemilise struktuuri kohta. Saadud kogemused lubavad aga oletada, et katsete kordamine suuremas ulatuses ja suurema ekstraktihulga uurimine täiendaks tunduvalt meie teadmisi kerogeeni keemilisest loomusest.

Abi eest katsete korraldamisel avaldab autor tänu dipl. keem. O. Kiisk'ile.

On the Dehydrogenation of the Kerogen of the Estonian Oil Shale with Selenium.

Experiments have been carried out on the dehydrogenation of the organic matter of "kukersite" with Se. Charges of 30 g of the shale and 50 g of Se have been taken for each experiment. By treatment with dil. acetic acid the ash contents of the shale was reduced to about 25%. (See: Table 1 column 4.) Temp. of the reaction about 350°C, and duration 20—37 hours. The dehydrogenated product (of 532 g of shale), yielded on extraction with ethyl alcohol and acetone 38 g, or 9.6% by weight based on kerogen, of a brown liquid. The solvent was removed on warming on water-bath. The extract was distilled under atm. pressure and yielded two fractions: (I) up to 100°, 41.3%, and (II) b. p. 131—150°, 18.0%, fr. boiling above 150° was left as residue (III). Fr. I proved to be the solvent, i. e., alcohol; fr. II after redistillation had the following properties: d_4^{20} 0.8636, and n_D^{20} 1.43618; ultimate composition: C...68.46%, H...10.46%. The residue (III) was distilled in vacuo, 17 mm Hg, and about half by wt. of the substance taken passed over below 192° (b. p. 96—192°). Properties of the distillate: d_4^{20} 0.9470, n_D^{20} 1.53091; ultimate composition: C...84.56%, H...10.13%.

Tartu Ülikool,

Orgaanilise keemia laboratoorium.

10. 9. 1935.

Järelsinistumisperioodist joodilahuste tiitrimisel.

A. V ä ä r i s m a a.

Tiitrides lahjat joodilahust ($< 0,01$ n.) lahja naatriumtiosulfatiga (0,01 m. või veel lahjemaga) tärglisindikaatori manulusel, näeme, et pääle tiitrimise lõppu mõne aja möödudes tagasi pöördub jood-tärglise sinine värvus. Katse õnnestub vaid siis, kui lahuse jood-ioon-kontsentratsioon on väga väike. Siinjuures on muidugi eelduseks, et lahus on vaba säärastest komponentidest, mis võiksid joodi pidevalt välja tõrjuda.

Samuti on tähtis, et lahus oleks neutraalne ja et katse-aeg oleks lühike.

Tavaliselt ei pöörata sellele tähelepanu, sest kardetakse ületitrimis-hädaohtu, ja selleks on kirjanduses küllaldaselt andmeid, mis juhivad tähelepanu järelsinistumise kui õhu hapniku, säri, lahuse happesuse või teissuguste tegurite poolt esilekutsutud sekundaarsele nähtusele, millel puuduks nagu igasugune seos lahuse joodsisaldisega tiitrimise hetkel.

Nii leiame Gmelin'i anorg. keemia käsiraamatust (1931)¹⁾, et veel pole leitud üldise kehtivusega seletust järelsinistumisnähtustele.

Ja seda ei leia me ka uuemast kirjandusest. Kättesaadav empiiriline materjal on juhuslik ja korraldamata²⁾.

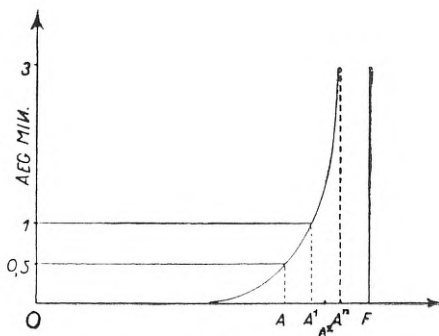
Selge on, et hapendavate komponentide pideval toimel esilekutsutud järelsinistumine on iseküsimus, ja lahjades neutraalsetes lahustes, tugevate hapendavate tegurite puududes, kiire tiitrimise järel esiletulev järelsinistumine on jällegi iseküsimus ja neid peame teineteisest teravalt lahutama.

1) Gmelins Hb. d. anorg. Chemie, S. — Nr. 8. Jod. 1931, lhk. 215.

2) E. C. Grey, J. chem. Soc. (London) 1929, 35. Gmelini käsiraamatus pole seda uurimust mainitud.

Käesolevas kirjutises peatun ainult selle järeksinistumise juurest, mis ilmub neutraalsete lahjade joodilahuste kiirel tiitrimisel ja mida tuleb analüütikul alati arvestada.

Selle efekti iseloomu ja ulatust näitab skemaatiliselt järgnev joonis. Asetame sirgele lahja $[J_2]$ ja $[J']$ lahuse tegeliku J_2 sisaldise meelevaldseis ühikuis — pikkus $O—F$. Kui tiitrida kiirelt (20—30 sek.) lah-



Joonis 1.

Tiitritud joodi hulk näit. ml. $Na_2S_2O_3$ -es.

ja $Na_2S_2O_3$ -ga, kaob tärklise värvus näit. kohal A; minuti möödudes tekkinud järeksinistumist uuesti tiitrides jõuame kohani A^1 ; järgmine tiitrimine, teise minuti möödudes, viib A^2 -ni; tulemused koonduvad ikka enam ja enam, et näiteks A^n juures püsivalt kustuda. Lahus jääb nüüd värvusetuks tihti isegi mitmeks tunniks. Tiitrimine on lõppenud, kuid kättesaamata jäi lahuse tegelik joodisisaldis (F). Skemaatiline kõver ülaltoodud joonisel iseloomustab hästi järeksinistumise muutust ajaga. Tiitrimiskõver läheneb pea-aegu eksponentsiaalselt teatud piirväärtusele A^n , kätte saamata lahuse tegelikkude joodisisaldist.

Kui tutvuda kirjandusega, mis käsitleb joodi tiitrimist $Na_2S_2O_3$ -ga, ja eriti jood-tärklisreaktsiooni tundlikkust sel puhul, siis leiame sel alal väga palju uurimistöid. Häa ülevaate, ka uuemast kirjandusest, annab G m e l i n'i käsiraamat¹⁾ lk. 202, 214—216; siis ka Kolthoff'i mõõtanalüüsi käsiraamat²⁾. Kõige uuemast kirjandusest, mis ei ole nimetatud eeltähendatud käsiraamatuis, tuleks siin mainida

3) I. M. Kolthoff ja H. Menzel, Die Massanalyse, II, 1931, lhk. 360—372.

Turner'i⁴⁾, Remington'i ja ta kaastööliste⁵⁾, Turner'i ja Weeks'i⁶⁾, Sah'i⁷⁾, Korenman'i⁸⁾, Woodard'i⁹⁾ ja LaMer'i ning Lewinsohn'i¹⁰⁾ uurimusi.

Need paljud uurimused püüavad näidata, kuivõrt täpsalt võib mitmesuguse koosseisuga lahuste puhul tiitrida lahuse joodsisaldist, kasutades tärglisindikaatorit. Uuritakse aga ka jood-tärglisreaktsiooni kolorimeetrilist kasutatavust väga väikeste joodihulkade määramiseks, siis mitmes. elektrolyütide toimet J-tärglisreakts. tundlikkusele jne.

Kokku võttes olemasolevat materjali võib öelda, et palju on kogutud andmeid tiitrimise lõpptulemuse ja lahuse tegeliku joodsisaldise vahekorra kohta, s. t. piirkonna $A^n - F$ kohta minu graafikus (joon. 1).

Praktiliselt mõeldes oli see muidugi analüütiku seisukohalt tähtsaim probleem; järelsinistumise mehhanismi uurimiseks ei jätku aga lõppoleku tundmisest ja süstemaatilised uurimised piirkonna $A - A^n$ (joon. 1) kohta peavad tooma siin selgust. Vastavaid uurimusi pole aga seni avaldatud.

Nii siis, vaatamata rohkete uurimuste arvule jood-tärglisreaktsiooni tundlikkuse üle peame ikka määrama empiirilise korrektoori vastavalt katsetingimusile ja eriti lahjade joodilahuste puhul maksab siin kõigepealt "the personal equation of the observer", nagu Popoff ja Whitman¹¹⁾ seda nimetavad. On põhjust oletada, et kindlusetus lahjade joodilahuste tiitrimisel on tingitud just järelsinistumis-perioodi mittetundmisest.

4) R. G. Turner, J. Am. chem. Soc. 52. 2768 (1930).

5) Roe E. Remington, J. F. McClendon ja Harry v. Kolnitz, J. Am. chem. Soc., 53. 1245 (1931).

6) R. G. Turner ja Minna Z. Weeks, J. Am. chem. Soc. 54. 829 (1932).

7) Peter P. T. Sah, Chem. Zbl. 1933, II. 3163.

8) J. M. Korenman, Mikrochemie. 15. 25 (1934).

9) H. Q. Woodard, Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. 6. 331, 1934.

10) Victor K. LaMer ja M. Helene Lewinsohn, J. Phys. Chem. 38. 171 (1934).

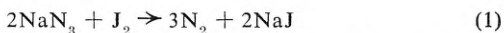
11) S. Popoff ja J. L. Whitman, J. Am. chem. Soc. 47, 2260 (1925).

Järelsinistumise teooriast.

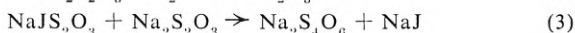
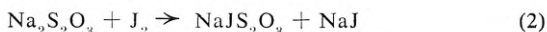
1) Kolthoffi teooria³⁾ 12).

Lahjade joodilahuste tiitrimisel lahja naatriumtiosulfatiga ilmneva järelsinistumise seletamiseks rakendab Kolthoff Raschig'i uurimust.¹³⁾

Raschig pani tähele, et reaktsioon naatriumaziidi ja vaba joodi vahel:

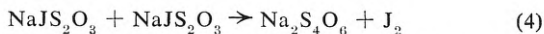


ei kulge harilikese tingimuses (s. o. kui lihtsalt segada vastavad puhtad lahused). Kui lisandada aga pisut $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, algab kohe lämmastiku kiire eraldumine. Raschig'il õnnestus näidata, et reaktsiooni algatajaks on tõenäoliselt mingisugune lühikese elueaga vaheprodukt joodi ja tiosulfati vahelises reaktsioonis. See tähendab, et joodi ja tiosulfati vahelisele reaktsioonile tuleb vaadata kui kaheastmelisele reaktsioonile:



Neid reaktsioone kasutab Kolthoff järelsinistumise seletamiseks.

Ta oletab, et küllalt lahjades lahustes tekib kiirel tiitrimisel $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ kõrval ka veel NaJS_2O_3 (värvuseta), mis suures lahjenduses ei jõua lühikese aja vältel reageeruda reaktsiooni (3) järgi. Tekkinud NaJS_2O_3 , mis ei jõudnud reageeruda reaktsiooni (3) järgi, reageerib teise samasuguse molekuliga (õigemini vastava iooniga), vabastades joodi:



II) Feigl on kriitiliselt sõna võtnud Raschig'i katsete kohta¹⁴⁾.

Tal õnnestus näidata, et Raschig'i poolt $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -le omistatud toime reaktsioonis (1) ilmneb ka lihtsate sulfiidide puhul.

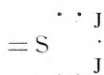
12) J. M. Kolthoff, Z. anal. Chem. 60, 343 (1921).

13) F. Raschig, Ber. 48, 2088 (1915).

14) F. Feigl, Z. anal. Chem. 74, 369 (1928).

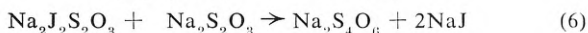
Nii algatavad seda reaktsiooni ZnS, PbS, Ag₂S, Sb₂S₃ ja veel paljud teised anorgaanilised kui ka orgaanilised sulfiidid. Reaktsioon on sealjuures sulfiidide suhtes isegi nii tundlik, et Feigl sel alusel välja töötas meetodi sulfiidide mikrokeemiliseks määramiseks.

Feigl järeldas, et tõenäoliselt on siin tegemist ainult koordinatiivse seosega joodi ja väävli vahel. Et ainult sulfiidne väävel (S'') selliselt käitus, siis esitab Feigl sellele seosele oma käsiraamatus¹⁵⁾ järgmise struktuuri:

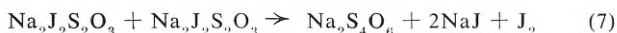


On tõenäollik, et koordinatiivne seos joodi ja väävli vahel võib aktiveeruvalt toimida joodi molekulis.

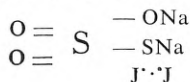
Kui seda Feigl'i vaadet järelsinistumiseeffekti seletamiseks rakendada, jääb alles joodi ja tiosulfati vahelise reaktsiooni kaheastmeline iseloom, protsessi käik on aga teissugune:



ja järelsinistumise esilekutsuv protsess oleks siis:



Joodi koordinatiivne seos naatriumtiosulfati molekulis annaks ühendile Na₂J₂S₂O₃ järgmise struktuuri¹⁶⁾:



III. Joodilahuste tiitrimisel tärglisindikaatori manulusel toimuvad alati kaks täiesti erilaadilist protsessi, enne kui mõõtja silm registreerib tiitrimise tulemust; need on:

- 1) Redoks-reaktsioon joodi ja redutseerija vahel ja
- 2) Adsorptsioon kolloidsetel tärglisterakestel.

15) F. Feigl, Qualitat. Analyse m. Hilfe v. Tüpfelreaktionen. 1931.

16) Kirjutasin siin kõik reaktsioonist osavõtjad välja Na-sooladena. Reaktsioon ise toimub muidugi ainult anioonide vahel.

Kas jood, adsorbeerudes tärklisterakestel J_3 või mõnel muul kujul, annab tärklisega ka keem. ühendit või mitte, pole veel täiesti selge; enamik uurijaist kaldub igatahes aina adsorptsiooni poole (kirj. ülev. Gmelin'i käsiraamatus). Ja kuigi jood lõpuks keemiliselt seostuks tärklisega, siis järgneks see vaid sekundaarse protsessina; primaarne protsess on ikkagi kolloidkeemiline adsorptsioon — selles valitseb täielik üksmeel.

Lähtudes ülalmainitud seisukohast, et tiitrimisel toimuvad kaks eri-iseloomuga protsessi, võime tuletada puhtfüüsikalise seletuse järeksinistumiseffektile.

Võime pidada tõsiasjaks, et ioonreaktsiooni ja adsorptsiooni kiirused üldiselt samas lahuses tugevasti erinevad, ja nimelt kulgeb ioonrk. kiiremini kui adsorptsioon kolloidsele kehakesele.

Suurema kontsentratsiooniga lahustes ei ilmne muidugi mingit vahet nende protsesside vahel, sest kuigi kiirused erinevad, ei saa vaatleja siiski registreerida adsorptsiooni tunduvat hilynemist.

Kui aga üle minna väga lahjade lahuste juurde, siis on loomulik, et adsorptsiooniprotsess hilineb.

Järeksinistumine tekiks siis järgmiselt: tiitrides kiirelt lahjat joodilahust tärklise manulusel, katkestub tiitrimine sel hetkel, kui jooditärkliskompleksi värvus on langedanud alla nähtavuse piiri; s. t. vähesed joodihulgad leiduvad veel kõikjal, nii tärklisterakestel kui ka lahuses, kuid nende kontsentratsioon tärklisterakestel on liiga väike. Nüüd aga mõne aja möödudes adsorbeerivad tärklisterakesed lahusest joodi juurde ja värvus tuleb aegamööda uuesti esile.

Teiskordsel tiitrimisel kordub järeksinistumine muidugi palju nõrgemalt, et hiljemini püsivalt kaduda.

Esimesed kaks seletusviisi põhjenevad seega Na-tiosulfaati käitumisel, kolmas põhjeneb keem. rk. ja adsorpts. kiiruse erinevusel.

Katsed näitavad, et järeksinistumist ei teki, kui tiitrimist toimetada arsenishappega; seepärast võiks arvata, et järeks-

sinistumise põhjus peaks peituma just tiosulfatis (seletus I ja II).

Missugune seletus vastab tõele, seda ei luba otsustada veel olemasolev katseline materjal, sest järeلسin. efekti piirkonnas puuduvad süstemaatilised uurimised.

Käesoleva töö ülesandeks oleks selgitada omalt poolt olukordi järeلسinistumispirkonnas.

Võtsin vaatlusele kõigepealt katioonide toime järeلسinistumisele.

Valisin ka väga nõrgad lahused — ioontugevus μ alla 0,01.

Siin äratas huvi ka küsimus, kas väga väikese ioontugevusega lahustes esineb veel ühesuguse väärisusega katioonidel spetsiifiline toime või mitte?

Katsed viisin läbi klaaskorgiga joodkolviketes (250 ml), asetades nendesse kõigepealt 10 ml 0,05 n. jodiidi (Li, Na, K, Rb, Ca, Sr, Ba) lahust, siis vett 100 ml (ühe katserea puhul), 4 ml 0,5% tärgliselahust, ja tõstsin siis automaatpipetiga igasse kolbi 20 ml J_2 -vett.

Tiitrisin kõik lahused 0,003562 m. $Na_2S_2O_3$ -ga. Na-tiosulfati tiitri määrasin samal päeval 0,005 n. KJO_3 lahusega.

Joodvee joodsisaldise ja korduval pipeteerimisel lendunud joodi määramiseks pipeteerisin katsete alul, katsete keskel ja katsete lõpul 20 ml joodvett 2 g KJ peale; nende lahuste tiitrimisel saadud andmeid vaatesin kui lahuse tegelikku joodsisaldist — katse nr. 1, 10 ja 17 (tab. 1).

Järeلسinistumisperioodi määrasin kolme tiitrimisega.

Esimene tiitrimine toimus 30 sek., siis jätsin lahuse seisma ja 55-al sekundil lisandasin ülimalt 10 sek. jooksul pisut Na-tiosulfatit, et tiitrida tekkinud järeلسinistumist. Nüüd seisis lahus jälle vähe aega, kuni kolmanda minuti lõpul tegin viimase tiitrimise.

Tiitrimine õnnestus ühe tilga (0,04 ml) täpsusega. Ajaga võisin eksida ülimalt 5 sekundit; need andmed määravad võimaliku katsevea suuruse.

Preparaadid:

KJ-lahuse valmistasin kaaludes analüüt. puhtusega KJ (inglise B. D. H. preparaat), mis peenestatud ja vaakuumis kuivatatud H_2SO_4 peal.

LiJ (May & Baker), NaJ (Kahlbaum DAB6), RbJ (Kahlbaum), CaJ_2 (Kahlbaum), SrJ_2 (May & Baker) — preparaate, mis polnud analüütilise puhtusega, uurisin järgmiselt: tiitrisin iga preparaadi J-sisaldise jodatmeetodiga, määrasin siis tekkiva sulfatihulga, kui jodiidi

kuivaks aurutasin, mõne tilga konts. H_2SO_4 lisandades, ja neist andmeist lähtudes hindasin preparaadi puhtust. Üksikasjalised andmed esitan siinjuures hiljemini ühes reaktsioonkineetilises uurimuses; siin olgu vad tähendatud, et LiJ, NaJ, CaJ_2 ja SrJ_2 osutusid küllalt puhtaiks; nad sisaldasid teisi katioone vaid ühe % piires, RbJ aga sisaldas teisi alkalimetalle umbes 5—10% Rb-i koguhulgast.

Et ma kõik lahused valmistasin aluseks võttes joodisisalduse, siis pole karta tähelepanuväärivat viga seal, kus lahuse katiooni kontsentratsioonist vaid 1% ulatuses esineb teisi s a m a v ä ä r s e i d katioone.

Ainult Rb-i puhul, kus leidus 5—10% teisi alkalimetalle, mis asendanud Rb-i, oleks loota, et tulemused päris puhta RbJ-ga pisut (mitte üle 5%) kõrvale kalduksid siinseist andmeist.

BaJ_2 (Baker) oli aga niivõrt lagunenu, et valmistasin värske BaJ_2 , lähtudes $Ba(OH)_2$ ja NH_4J -ist.

Kõik mõõtmised toimusid toatemperatuuril hajutud valguses.

Kasutatud vee kvaliteet oli — erijuhtivus $\kappa = 6 \cdot 10^{-6}$. Kasutatud mõõduriistad olid kalibreeritud.

Üksikasjalise ülevaate katseandmeist annavad järgnevad tabelid.

Esimeses tabelis, esimeses püstrühmas on ära tähendatud katse järjekorra number, teises p. r. (II) on ära tähendatud võetud jodiidi hulk, III — lisandatud vee hulk ml-tes, IV — lisandatud joodilahuse (vees) hulk ml-tes, V, VI, VII — tiitrimisel kulunud $0,003562$ m. $Na_2S_2O_3$ hulk ml-tes, vastavalt tiitrimisaegadele (lõpp) $\frac{1}{2}$, 1 ja 3 minutit, ja viimases püstrühmas on ära tähendatud lahuse ioontugevus. Enne joodilahuse lisandamist lisandasin igale lahusele 4 ml 0,5% tärkliselahust (lahust. tärklisest valmistatud).

Nagu katsetest selgub, lendus pisut joodi joodvee pipeteerimisel (vaata katse nr. 1, 10 ja 17).

Igale lahusele vastava tõeliku J_2 -sisaldise (ml-tes $Na_2S_2O_3$) leiame graafiliselt interpoleerides, tuginedes sealjuures tiitrimistele nr. 1, 10 ja 17.

Teades nüüd ühelt poolt lahuse täpsat joodisisaldist ja teiselt poolt tiitrimisel leitud joodihulka, võime arvutada vahe, s. o. „kadumaläinud“ joodihulga, mitmesugustes siinkasustatud lahustes.

Tabelis nr. 2 esitan need vahed, vastavalt tiitrimis-
aegadele $\frac{1}{2}$, 1 ja 3 minutit, ml-tes 0,003562 m. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

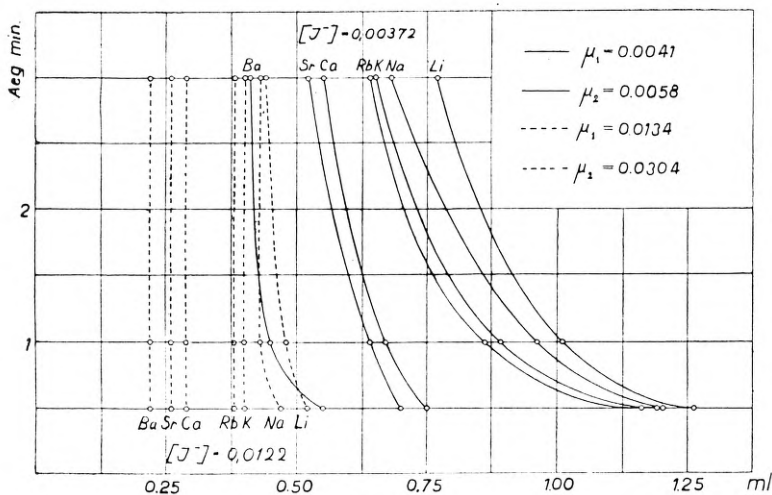
Tab. 1.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
				$\frac{1}{2}'$	1'	3'	μ
1	2 g KJ	—	20 ml	10,40 ml	10,40 ml	10,40 ml	
2	10 ml 0,05 n. LiJ	—	„	9,88 „	9,92 „	9,96 „	0,0134
3	„ „ „	100 ml	„	9,13 „	9,38 „	9,62 „	0,0041
4	„ „ NaJ	—	„	9,92 „	9,96 „	9,96 „	0,0134
5	„ „ „	100 ml	„	9,18 „	9,42 „	9,70 „	0,0041
6	„ „ KJ	—	„	9,98 „	9,98 „	9,98 „	0,0134
7	„ „ „	100 ml	„	9,18 „	9,48 „	9,72 „	0,0041
8	„ „ RbJ	—	„	9,99 „	9,99 „	9,99 „	0,0134
9	„ „ „	100 ml	„	9,20 „	9,50 „	9,72 „	0,0041
10	2 g KJ	—	„	10,36 „	10,36 „	10,36 „	
11	10 ml 0,05 n. CaJ_2	—	„	10,07 „	10,07 „	10,07 „	0,0304
12	„ „ „	100 ml	„	9,60 „	9,68 „	9,80 „	0,0058
13	„ „ SrJ_2	—	„	10,09 „	10,09 „	10,09 „	0,0304
14	„ „ „	100 ml	„	9,64 „	9,70 „	9,82 „	0,0058
15	„ „ BaJ_2	—	„	10,12 „	10,12 „	10,12 „	0,0304
16	„ „ „	100 ml	„	9,78 „	9,88 „	9,92 „	0,0058
17	2 g KJ	—	„	10,32 „	10,32 „	10,32 „	

Tab. 2.

	$\mu = 0,0134$; $[\text{J}^-] = 0,0122$			$\mu = 0,0041$; $[\text{J}^-] = 0,00372$		
Li ⁺	0,52	0,48	0,44	1,26	1,01	0,77
Na ⁺	0,47	0,43	0,43	1,20	0,96	0,68
K ⁺	0,40	0,40	0,40	1,19	0,89	0,65
Rb ⁺	0,38	0,38	0,38	1,16	0,86	0,64
	$\mu = 0,0304$; $[\text{J}^-] = 0,0122$			$\mu = 0,0058$; $[\text{J}^-] = 0,00372$		
Ca ⁺⁺	0,29	0,29	0,29	0,75	0,67	0,55
Sr ⁺⁺	0,26	0,26	0,26	0,70	0,64	0,52
Ba ⁺⁺	0,22	0,22	0,22	0,55	0,45	0,41
	$\frac{1}{2}$ min.	1 min.	3 min.	$\frac{1}{2}$ min.	1 min.	3 min.

Kui nüüd kanda abstsiss-teljele tabelis nr. 2 esitatud
differentseid ja ordinaat-teljele tiitrimisaeg minutites, siis
saame kõverad, mis on esitatud joonisel nr. 2.



Joonis 2.

Katseandmeist on ilmne, et järeksinistumisperiood tuleb esile vaid lahjades lahustes, $\mu < 0,01$, $[J^-] < 0,01$.

Samuti on selge, et ionide (katioonide) individuaalne toime säilib ka suurtes lahjendistes, minu katsetes üheväärsete katioonide puhul $\mu = 0,0041$ ja kaheväärsete katioonide puhul $\mu = 0,0058$. Katioonid omavad seega spetsiifilist toimet mitte üksi järeksinistumisperioodile, vaid ka tiitrimise lõppseisule, s. o. jood-tärklisreaktsiooni tundlikkusele.

Li⁺ ja Na⁺ puhul on tugevamas kontsentratsioonis ($> 0,01$) veel vaevalt jälgitav järeksinistumisperiood, teiste katioonide puhul seda seal enam ette ei tule. Muidugi tuleb silmas pidada, et vaatlusalune piirkond on tiitrimisaja $\frac{1}{2}$ minuti ja 3 min. vahel. Siit on selge, et järeksinistumist ei tule võtta arvesse seal, kus joodioonkontsentratsioon tiitrimise lõppmomendil on 0,1 ja üle selle, sest järeksinist. neis lahustes on tingitud eranditult sekundaarseist tegureist.

Nagu seda ka oodata võis, eralduvad katioonid väärise järgi kahte rühma. Üheväärsete katioonide puhul on

jood-tärklisreaktsiooni tundlikkus (vaata tiitrimise lõppseis) väiksem kui kaheväärsete katioonide puhul.

Lõppseisu (jood-tärklisrk. tundlikkust) ja järelsinistumisperioodi võrreldes näeme minu katseandmeist, et j. sin. perioodi pikkus on pöördvõrdeline tundlikkusega, s. o. tingimuis, kus on väiksem tundlikkus (üheväärsed katioonid), on suurem järelsinistumisperiood.

Üheväärsete katioonide puhul, lahjades lahustes, satume kiirel tiitrimisel (30 sek.) alati järelsinistumisperioodi kõige muutlikumasse piirkonda, dc/dt on väga suur (vt. joon. 2). Siit on selge, et reaktsioonkineetiliste mõõtmiste puhul kasutatud kiiretel tiitrimistel teeb just see tõsiasi tiitrimised ebakindlaks, raskesti korrigeeritavaiks ja halvasti reprodutseeritavaiks.

Korrektuuride mõõtmisel, lahjade joodilahuste puhul tiitrimisele kättesaamatuks jäänud joodihulga määramiseks, tuleb siis muude tegurite kõrval arvestada ka tiitrimis-
a e g a.

Nüüd on huvitav küsida: millega seletada katioonide spetsiifilist toimet nii lahjades lahustes?

Et katioonide toime näitab üldtuntud lüotroopse rea kordumist, siis on tõenäoline, et tegurid, mis põhjustavad lüotroopsust, ka siin mõjule pääsevad. Nende tegurite üheks mõõdupuuks peetakse hüdratatsiooni.

Andmestik, mis käsitleb ioonide hüdratatsiooni, on aga väga ebakindel. Seda peamiselt sellepärast, et hüdratatsiooni suurust määratakse alati kaudsel teel; näit. lähtudes ülekandemõõtmistest jne.

Seepärast on varajane otsida kvantitatiivselt täpsat pilti.

Kvalitatiivselt uurides võime leida aga mõndagi huvitavat.

Kui võrrelda näiteks van Arkel ja De Boer'i raamatus¹⁷⁾ antud hüdratatsiooni soojusi (kal)

Li'	Na'	K'	Rb'
131	97	77	73

17) A. E. van Arkel ja J. H. de Boer, Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung, Leipzig, 1931, lhk. 212.

kolloidkeemilises uurimuses B ü c h n e r'i poolt püstitatud liotroopsete arvudega ¹⁸⁾)

Li'	Na'	K'	Rb'
115	100	75	69,5

siis on ilmne hää kvalitatiivne side: K' ja Rb' ioon asetsevad väga lähedal teineteisele, kuna Li', Na', K' omavahel tugevasti erinevad.

Siintoodule kvalitatiivselt väga sarnane pilt ilmneb minu katseandmeist — vaata joon. 2.

Edasi äratub tähelepanu Sr asukoht minu katseandmeist — mitte Ba ja Ca toimete keskkohal, vaid eriti lähedal Ca-le.

B a b o r o v s k y ja V i k t o r i n'i uurimuses hüdratatsiooni üle ¹⁹⁾) (ülekanDEMÖÖtmised) leian sobiva analoogia:

Ca"	Sr"	Ba"
17—16	16	11

Andmeist on ilmne, et valitseb teatud analoogia minu andmete ja hüdratatsiooni kohta kogutud materjali vahel. Seda tuleb hinnata aga ainult kvalitatiivselt, sest katsetingimused (lahuste konts. jne.) siinesitatud hüdratatsiooniandmete puhul ei vasta minu katsetingimustele.

Kui võrrelda nüüd katseliselt leitud katioonide toimet järelsinistumise mehhanismi selgitavate hüpoteesidega, siis on selge, et siinesitatud andmestikust veel ei piisa, et langeda otsust ühe või teise hüpoteesi kasuks.

K o k k u v ö t e.

1) Käesolevas töös on antud ülevaade lahjade joodilahuste tiitrimisel ilmneva järelsinistumiseeffekti empiirilise iseloomu ja võimalikkude teoreetiliste aluste kohta.

2) Selgus, et järelsinistumiseeffekti suurus (perioodi pikkus), mille arvessevõtmine on tarvilik õige tiitrimistule-

18) H. B ü c h n e r, Rec. Trav. chim. Pays-Bas. 53, 288 (1934).

19) J. B a b o r o v s k y ja O. V i k t o r i n, Coll. Trav. chim. Thécoslovag. 5. 518, 1933. Z. 1934. I. 2559.

muse saavutamiseks, sõltub tiitrimiskiirusest, lahuse üldioonitugevusest, eriti aga ionide spetsiifilisest iseloomust.

3) Katioonide spetsiifiline toime avaldus ka kõige suuremas siinkasutatud lahjendis $\mu = 0,0041$.

4) Kvalitatiivne seos lüotroopsete ridadega on ilmne.

5) Lahjade joodilahuste tiitrimisel, eriti kiirete reaktsioonkineetiliste mõõtmiste puhul, on tähtis ka tiitrimiskestuse jälgimine.

Käesoleva töö katseline osa on tehtud Tartu Ülikooli füüsikalise keemia laboratooriumis.

Über die Nachbläuungsperiode bei der Titration der Jodlösungen.

Bei der Titration sehr verdünnter neutraler Jodlösungen mit verd. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. zeigt sich die bekannte Nachbläuungserscheinung, die sich nicht durch oxydierende Einflüsse sekundären Charakters erklären lässt.

Die vorliegende Arbeit gibt eine Übersicht über den Charakter dieses „Nachbläuungseffektes“ so wie dessen mögliche Deutungen.

Es wird gezeigt, dass die Grösse des Nachbläuungseffektes (Länge d. Periode), der, um richtige Titrationsergebnisse zu erzielen, in Betracht genommen werden muss, abhängig ist von der Titrationsgeschwindigkeit, der Gesamtionenkonzentration und insbesondere von den spezifischen Eigenschaften der Ionen.

Die spezifische Wirkung der Kationen trat hervor auch noch bei den grössten Verdünnungen ($\mu = 0,0041$).

Qualitativ ist ein Parallelismus mit der lyotropen Reihe erkennbar.

Zwischen den drei theoretisch möglichen Erklärungen ist zur Zeit noch keine endgültige Entscheidung möglich.

Tartu Ülikool,
Anorgaanilise keemia laboratoorium.

11. 9. 1935.

Või struktuuri kohta.

N. King.

Paljude tehniliste ainete omadused ei olene niivõrd nende keemilisest koosseisust, kui nende füüsilisest struktuurist, viisist, kuidas üksikud koosseisu osad on üksteisega liidetud. Eriti ained, mis pärit elusast loodusest, kas taime- või loomariigist, kannavad veel oma ümbertöötamise etappidel kas lühemat või pikemat aega oma keerulist bioloogilist ehitust. Nende ainete keemilise loomuse kõrval astub mängu nende morfoloogia, määrates neis aineis kulgevate keemiliste reaktsioonide kineetikat. Huvitavaid andmeid näiteks tselluloosi ja tärglise biostruktuuri kohta on saanud Hess, tarvitades sealjuures omapärast metoodikat — tselluloosi reaktsioonide jälgimist mikrooperaatori ja mikrokinematograafia abil. Laialdasi röntgenograafilisi ja mikroskoopilisi vaatlusi leiva ja tärglise ehituse kohta on teinud Katz. Ka piimanduses on viimasel ajal hakatud tähelepanu pöörama piimasaaduste struktuurile ja on saavutatud siin juba mõndagi positiivset tulemust. On suudetud seletada teatud saaduses esinevaid iseärasusi ja vigu tema füüsilise ehituse omapäraga.

Juba mõnda aega on siin üheks vaidlusobjektiks olnud või struktuur. Mõne aasta eest katsus autor leida keskteed kahe vastasteooria — Fischer'i ja Rahn'i oma vahel ja tuli järgmisele vaatele: või on omapärane kõva emulsioon, milles pidevaks faasiks on võikslöömise ja või pressimise ajal osalt rasvakerakestest vabanenud vedel rasvaosa. Selles pidevas faasis on dispergeeritud rasvakerad ja veepiisad (ning õhumullid) ¹. Võikslöömisel jääb osa sellest vedelast rasvast võipiima, kus on võimalik teda reflekteeritud valguses näha pinnal ²). Autor pidi loobuma edaspidistest katsetest

1) N. King, Kolloid-Z. 52, 319 (1930).

2) N. King, Milchwirtsch. Forschgn. 12, 500 (1932).

ja nende vaadete rakendamistest võitööstuse praktikasse. Vahepeal aga huvitusid neist katsetest piimanduse uurimisasutised Hollandis, Rootsis ja Soomes ning kasutasid neid mõnede praktilise võivalmistamise küsimuste lahendamisel.

Lähtudes autori vaatlustest piima pinna juures reflekteeritud valguses ²⁾ katsusid hollandi piimandusfüüsikud van Dam ja Holwerda ³⁾ põhjalikus töös seletada võikslöömist kui nähtust, mis on analoogiline maakide flotatsioonile. Nende katsed näitasid, et võipiim tõesti rikastus vedelatest rasvadest. Võrreldes joodiarve võirasvas ja rasvas, mis on saadud sel teel, et võipiim kooriti ja saadud koorest löödi uuesti võid, leidsid nad, et võipiimast saadud rasva joodiarv ja refraktsioon olid suuremad kui võirasval. Vahe oli joodiarvus keskmiselt 3,7, refraktsioonis 0,4 jaotist. Edasi selgus, et suur osa (ligi 25%) võipiima rasvast esineb kolloidses olekus, koosnedes osalt puhtrasvast, osalt letsitiinist. Võikslöömisel kogunevad koore rasvakerad koosseis löödud õhumullide pinnale. Alguses tekib rasvakerade ümber kolmefaasi-joon (Wo. Ostwald). Peagi aga levib neist vedelat rasvaosa üle terve mulli pinna. Et võirasv ise (õigemini ta vedel osa) toimib „kogujana“ rasvakerakestele, võib tervet seda protsessi nimetada autoflotatsiooniks. Need huvitavad katsed jätkuvad.

Ühes teises töös uuris van Dam ⁴⁾ võid röntgenikiirte abil ja näitas, et võis leidub osa rasva tõesti vedelas olekus.

On huvitav märkida siin veel üht rakendusvõimalust piima pinnanähtustele. Ameerikas Dry Milk Co uurimislaboratoriumides korraldatud katsed piima rikastamiseks D-vitamiiniga (antirahhiitiline vitamiin) ultravioletsete kiirtega kiiritamise teel näitasid, et ka siin suurt osa etendab piima pind ja võimalikult ka selle pinna rasvane osa ⁵⁾. On

3) W. van Dam en B. J. Holwerda, Onderzoekingen over het karnproces. Versl. v. landbouwkund. onderzoekingen Nr. 40. C. 1934

4) W. van Dam and W. G. Burgers, Journ. Dairy Science 18, 45 (1935).

5) G. C. Supple and M. J. Dorcas, Journ. Dairy Science 17, 433, 483, 527, 607 (1934).

G. C. Supplee, isiklik kirjavahetus.

tõenäolik, et D-vitamiin tekib piimapinnal keeruliste pinna fotokeemiliste reaktsioonide tulemusena.

Rootsi piimandusteadlane W o d e ⁶⁾ rakendas autori vaateid võiehituse kohta või konsistentsi ja kõvadusega ühenduses olevate küsimuste selgitamiseks. Ta näitas, et või kõvadus ja konsistents olenevad esiteks rasvakerade ja vedela siderasva hulkade vahekorrast. Vedel siderasv toimib rasvakerade vahelise määrdena. On teda rohkem, on libisemine suurem ja või seega pehmem. Teisest küljest on aga rasvakerade ja siderasva omadused suure tähtsusega. Rasvakerad võivad olla, olenedes temperatuuri tingimustest, kas kergete või raskemini deformeeruvad. Siderasv võib, või temperatuuri alanemisel, eraldada kas vähem või rohkem rasvakristalle. Rohked rasvakristallid mõjuvad kui liiv määrdeaines, nad suurendavad rasvakerade vahelist hõõrumist — või on kõvem. Juhul, kui vedela rasva hulk on õige väike, ilmub või konsistentsi viga — rabedus, või laguneb väikesteks teradeks. Mõõtmised suure hulga võide juures näitasid võirasva joodiarvu seost võikõvadusega — mida suurem joodiarv, seda väiksem võikõvadus ja ümberpöörduvalt. Ka see seos on seletatav või-ehitusega. Kõrge joodiarvuga võirasv annab madalamatel temperatuuridel rohkem vedelat siderasva kui madala joodiarvuga rasv ja seega eraldavad rasvakerad, mis sisaldavad säärast rasva, võipressimisel palju siderasva. Või on seepärast sellisel juhul pehme. Kristalliseerumise temperatuur ja kiirus omalt poolt mõjustavad rasva omadusi võis. Neist oleneb rasvakristallide suurus — kiirelt kristalliseerunud rasvas on kristallid väiksed ja seovad oma suure pinna tõttu suurema hulga vedelat rasva kui suured kristallid.

T. S t o r g å r d s ⁷⁾, Soome piimandusuurimisasutusest,

6) G. W o d e, Undersökningar över det svenska smörets konsistens. II. Meddelande Nr. 438 från Centralanstalten för försöksväsendet på jordbruksområdet, 1933.

7) T. Storgårds, Tutkimuksia suomalaisen voin kiinteysvirheistä I. 1934.

„ „ „ „ „ „ II. 1935.
„ „ „ „ „ „ Maataloustieteellinen aikauskirja 6, 129—138
(1934).

võrdles mitmesuguseid või ehituse teooriaid, leidis, et autori vaadete põhjal on võimalik mitmesuguseid soome võis esinevaid — eriti talvel — konsistentsi vigu seletada. Juba mõne aja eest Rootsi ja Saksamaal toimepandud praktilised katsed näitasid, et rabeda või vastu võitlemiseks on heaks abinõuks külma pesuvee tarvitamine. Storgårds seletas seda nähtust võiehituse teooria alusel. On või pressimistemperatuur kõrge — teiste sõnadega või pesuvesi soojem —, eraldub rasvakeradest niisugune vedel rasv, mis madalamail temperatuuridel kergesti annab kristalle. Seega väheneb aga vedela siderasva hulk ja samuti ka siduvus võiterade vahel. Ehkki säärane või kõrgemal temperatuuridel võib suurema siduvusega olla, laguneb ta madalamail temperatuuridel kergesti peenteks teradeks. Madala pressimistemperatuuri — külma pesuvee — puhul eraldunud vedel rasv aga ei kristalliseeru kergesti madalamail temperatuuridel ja selline või on hea siduvusega.

Zur Struktur der Butter.

Es wird ein Überblick gegeben über einige praktische Anwendungen der Ansichten des Verfassers über die Struktur der Butter.

Tallinn, 16. 10. 1935.

Eesti tsemenditööstuse edusamme.

A. Grauen.

Eesti kahest tsemendivabrikust seisab Aseri tehas juba 1928. a. saadik, kuna Kunda tehas suudab, turu puuduse tõttu, töötada vaid ligi 6 kuud aastas. Iseenesest mõista, et säärase olukorra juures on majanduslikult raske tehase seadmeid täiendada või mingisugust suuremat edu saavutada.

Vaatamata rasketele aegadele ja piiratud võimalustele on meie tsemenditööstus siiski suutnud saavutada teatud edu, mille kohta oleks siinjuures lühidalt järgmist ütelda:

1. Tsemendi kvaliteet — üks tähtsam kauba iseloomustaja — on meil võrdlemisi hea ja ühtlane viimaste 8 aasta jooksul. Nii näiteks olid, aastate keskmiste andmete järgi, meie tsemendi tugevus ja seostumisaeg:

Aastad	Norm. segu 1:3	Tõmbepidavus kg/cm ²			Survepidavus kg/cm ²			Seostumise	
		3 päeva	7 p.	28 p.	3 p.	7 p.	28 p.	algus	lõpp
							h m	h m	
1927		27,1	28,6	42,7	290	359	491	—	8,00
1928		29,5	31,0	44,4	295	370	507	—	7,10
1929		28,6	29,7	43,1	310	387	514	4,46	7,02
1930		28,8	30,8	43,3	303	397	531	3,25	5,10
1931		29,0	30,3	41,9	328	406	522	3,00	4,20
1932		27,5	28,8	40,8	320	378	511	2,45	3,55
1933		26,8	28,4	40,1	323	374	505	2,45	3,50
1934		26,9	28,8	41,6	313	387	519	2,35	3,40
Saksa normid kõrgeväärt. Portl. tsem.		25	—	40	250	—	500	—	—

Siit näeme, et meie tsemendi tugevus tegelikult vastab Saksa normidele kõrgeväärtuselise tsemendi kohta.

Seostumise hiline algus võimaldab töölisel paremini ja julgemini betoonida, mis on eriti tähtis meie oludes, kus betooni segatakse suuremalt jaolt käsitsi.

2. Küttaaine. Juba 1923. a. saadik põletatakse meie klinkeriahjudes peenendatud põlevkivi seni välismaalt sisetoodud kivisöe asemel. Põlevkivi tarvituselevõtmine pole sugugi vähendanud meie tsemendi kvaliteeti, sest tuhk on oma koostise poolest lähedane tsemendi toorainele ning põleb ahjus ka klinkeriks.

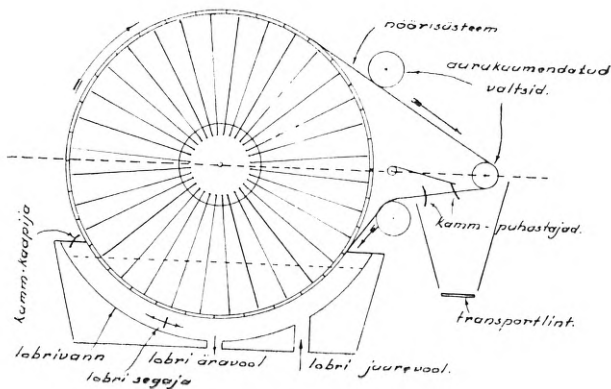
Klinkri põletamiseks läheb umbes 60 kg põlevkivi iga 100 kg klinkeri kohta. Selles põlevkivis (kuivas) on mineraalosa 57 kuni 61%.

Puudutades klinkeriahjade kütmist peab mainima ka vabriku jõujaama katelde küttekoldeid, mis samuti ümber ehitati põlevkiviküttele. Seejuures toimub põletise koldesse juhtimine kui ka tuha ärakoristamine automaatseit. Enne köeti katlaid kivisöega ja puudega.

3. Filterseade. Teatavasti töötab Kunda vabrik n. n. märjamenetluse järgi: paekivijahu ja savi segatakse lobriks (ca 35% vett), mis enne läks otse põletamisahju. Suure veehulga aurutamine nõudis palju põletist. Lobri veehulga vähendamiseks seati nüüd üles eriline filter-kuivendaja, mis vähendab lobri veehulka poole võrra.

Filter töötab Feinesch'i põhimõtte järgi. Ta on vahetpidamata töötav trummelfilter ja koosneb järgmistest neljast peaosast ühes nende juurde kuuluvate mootorite ja abiseadistega:

- 1) Lobrivann segajaga, mis takistab massi sadestumist.
- 2) Pöörlev terastrummel ($\varnothing 315 \times 515$ cm), jagatud



32 ossa, mida kõiki võib vähehaaval kahe reguleerija abil ühendada madal- või sügavvaakuumiga või atmosfääriga; reguleerijad on paigutatud trumli pikendatud õõnsale tapile; trummel on kaetud filterriidega.

3) Elmo-vaakuumpump ja

4) filtraatveepump.

Lobri hoitakse vannis alalisel kõrgusel ja nii, et trumli alumine osa tiirleks lobri sees. Et lobrit läbivad trumli sektorid on madalvaakuumi (ca 350 mm) all, siis kleepub lobri filterriidele ühtlase kihina — koogina. Hetkel, mil sektor tõuseb lobrist välja, on vaakuum maksimumis (ca 650 mm); selle mõju all kuivab lobrikook filterriidel; filterkoogi lahtilöömisel kaob vaakuum.

Filterkoogi lahtilöömine sünnib tihedate paralleelnööride abil. Nöörid ümbritsevad trumlit $\frac{5}{6}$ sõõri pikkusel, jooksevad siis üle kuumendatud valtside ja tulevad jälle trumlile tagasi.

Lobrikook hoidub filterriidel vaakuumi abil, ja hetkel, mil nöörid hakkavad trumlilt vabalt eralduma, asetseb vaakuum sellekohases sektoris automaatselt atmosfäärsurvega, mille tõttu filterkook kergesti eraldub riidest, ning läheb nööridel vaibana auruga kuumendatud suurvaltisi alt läbi, siis veel üle teise, vähema läbimõõduga aurvaltisi, mille tagajärjel filterkook mureneb ja alla langeb, altjooksva transportlindi peale, mis selle poolkuiva puru tsemendiahju viib.

Elmo-vaakuumpump tekitab vaakuumi trumlisektorites ja imeb vett ning õhusegu läbi trumlitappide erilisse torujahutajasse, kust filtraatveepump juhib filtraatvee, milles palju lämu, paekivi jahvatamise veskisse.

Filterseadme lobrifiltrimisvõime ja sellest oleneva tootmisvõime tõstmiseks soojendatakse lobri enne lobrivanni juhtimist. Valtse kuumendatakse auruga, et vältida filterkoogi külgekleepumist.

Filtri tootmisvõime teatud temperatuuril oleneb trumli kiirusest ja filterkoogi paksusest. Viimast võib reguleerida kas vastava kummsaabriga või lobripinna kõrgusega vannis. Trumli pöörlemiskiirust saab reguleerida mootoriga; nüüdse produktsiooni juures teeb trummel 2—3 tiiru minutis. Peale selle, edasisteks reguleerimisteks on praktilistel põhjustel seatud eriline väljalülitaja, millega saab filtri tootmist vähendada ca 50% vastavalt ahju tiirude muutumistele.

Filtri pindala on ligi 50 m², ta 200 nööri pikkus ulatub 3,6 km. Filtri normaaltöötamisel toodab ahi umbes 140 tn klinkrit 24 tunni jooksul. Filtri tootmist võib aga ilma raskusteta tunduvalt tõsta.

Filterriidena tarvitatakse peal harilikku „bjasi“ ja aluskihina „kretongi“. Riie ja nõörid on kodumaine töö, kuna kõik mehhanismid on Taanist, F. L. Smidth & Ko vabrikust.

Seadme jõutarvitus on: 6 h.-j. mootor-filtertrumliil ja segajal kokku, 30 h.-j. elmo-pumbal, 2 h.-j. transportlindil ja 3 h.-j. filtraatveepumbal.

4. Heitsoojuskatel.

Tsemendiahju suitsgaasid läksid enne ca 700°C temperatuuril korstnasse, nüüd aga regenereeritakse osa (ca $\frac{2}{3}$) sest soojusest heitsoojuskatla abil auru näol.

Suitsgaasid juhitakse nüüd läbi tolmu-kambri ja moleer-kividega isoleeritud suitsukanali katlasse, sealte erilise ventiilaatori abil korstnasse.

Toodetud aur on 13 atü ja ülekuumendatud aur 370°C. Katlast läheb aur ca 150 m pika torustiku kaudu auruturbiini. Katelt võib toita ta läheduses ülesseatud erilise Weir'i pumbaga, kuid harilikult toidetakse teda vabriku teiste katelde eelsoojendatud toiteveepaagist, kust vett uude katlasse pumbatakse tsentrifuugaalpumbaga 150 m pika torustiku kaudu. Nii värskeauru-, kui ka toitevee-torustik on moleer-kividega isoleeritud.

Heitsoojuskatel on Steinmüller'i tüüpi veetorukatel, ehitatud Franz Krull'i tehase poolt hariliku katlana kivisüsi-küttele; käesolevaks juhuks ehitati katel veidi ümber. Katel on 4 suitsukäiguga, küttepinnaga 279 m², ülekuumendaja küttepind on 113 m².

Et tsemendiahju heitgaasides on palju tolmu, siis tuli katel üles seada nüisugusele kõrgusele, et tolmu nii katla kui ka kanalite puhastamisel langeks otse vagonettidesse. Üldse on olemas 7 tolmu-puhastus-lehtrit, mis on varustatud topelt-siibritega, et vältida võltsõhu sissepääsu katlasse. Katla torudelt puhutakse tolmu maha kas ülekuumendatud auruga või suruõhuga.

Kogu katlaseade vajab ligi 50 h.-j. ning 2 meest vahetuses. Aurutoode varieerub teatud piirides koos ahjutootega, üldiselt aga annab katel auru tunnis 10—12 kg/m²

küttepinda ehk üldse ligi 4000 kg, mis annab turbiinis ca 700 h.-j.

Katla ja pikkade suitsgaasikanalite seadme tõttu muutus tsemendiahju tõmme palju keerulisemaks võrreldult endise, loomuliku tõmbega. Uue töörežiimi kohaselt tuli üles seada kolm erilise konstruktsiooniga siibrit. Esimene siiber on tõstetav, lamellidest ning seatud suitsukanalisse eespool katelt; ta ülesanne on heitsoojusekatel täiesti välja lülitada. Teine siiber on topeltvippsiiber ning on üles seatud katla ja ventilaatori vahele; selle siibriga reguleeritakse harilikult tõmme katlas ja tsemendiahjus; reguleerimine toimub katlaesiselt. Lõpuks, kolmas siiber on just eespool korstnat.

Väga suur ja tähtis ülesanne on ventilaatoril. Ta peab olema väga töökindel ja võimas ajama suurt, kõrge ja muutliku temperatuuriga suitsgaaside hulka. Ventilaator kaalub 2,5 tonni; selle tiivad on valmistatud eriterasest. Sellest läbi ulatuv võll tiirleb rull-laagritel; mõlemaid laagreid jahutatakse veega ning määratakse õliga, mida annab eriline, hammasrataste abil ventilaatorvõllilt aetav õlipump.

Ventilaator on ehitatud Kopenhaageni tehase F. L. Smidth & Ko. poolt, kes projektis ka kogu seadme.

5. Jõu ja a m. Et tsemendivabriku tööstusmasinad nõuavad palju jõudu (üle 1000 h.-j.) ning põletist, tuli arusaadavalt jõumajandusele pühendada erilist tähelepanu. Meie ajal on üles seatud uued katlad, põlevkivi küttekolletega, Laval'i tüüpi turbageneraator 1800 KW, tagavaraks selle juurde seatakse praegu 750 h.-j. aurumasin üles „Volta“ vabrikus valmistatava dünamoga. Aurukatlad toidetakse destilleeritud veega, mille tootmiseks on üles seatud eriline aurutaja. Vee puudus Kunda jões suvel ei võimalda rajada jõu saamist ainuüksi veejõule; viimasest saab nüüd veel ca 250 h.-j.

6. Kavatses t a v a d u u e d s e a d m e d. Lähemas tulevikus kavatseb Kunda vabrik täiendada oma seadmeid järgmiste uute masinatega:

a) P a b e r i k o t t i d e õ m b l e m i s e m a s i n. Meie turg on juba harjunud tarvitama tsementi paberkottides (à 57 kg = $\frac{1}{3}$ pütti); seepärast kavatseb ta, et vältida

nende ostmist välismaalt, lähemal ajal hakata ise valmistama kotte.

b) Paberkottide täitmise masin, auto-
maat, seatakse üles ühel ajal paberkottide õmblemise masi-
naga.

c) Paekivi purustamiseks ja peenendamiseks seatakse
üles uusim löökhamerpurustaja.

d) Klinkri soojuse paremaks regenereerimiseks on ka-
vatsetud üles seada eriline klinkrijahutaja.

e) Põlevkivi sorteerimine mehha-
niseeritakse vastavate sõelade ja sorteerijate ehitamisega.

Lõpuks peab mainima kaugema tuleviku kavatsust val-
mistada erilisi tsemente nagu: happekindel tsement,
suurema tõmbetugevusega tsement jt.

Meie siseturg võib ja peaks rohkem mahutama tsementi,
kui seni, ning selle tarvitamise vajaduse ja võimaluse selgi-
tamise laiemate rahvahulkade seas võttis oma peale meie
tsemenditööstus. Selleks annab ta välja brošüüre ja raa-
matuid, korraldab selgitavaid loenguid ja tegelikkude tööde
kursusi, õpetab välja vastavaid meistreid, annab tasuta ju-
hatusi igasuguste tsementtööde kohta, töötab välja meie
olude kohaseid tsementehituse-konstruksioone jne.

See selgitustöö ja tulekindlate ehituste propaganda on
juba hakanud vilja kandma: hiljuti pandi maksma kord, et
avalikud hooned püstitataks tulekindlaist aineist. Jäab soo-
vida, et ka iga kodanik suhtuks heatahtlikult meie töösse
ning metsade säilitamise ja paremate ehituste soetamise ees-
märgiga aitaks kaasa meie Eesti tööstuse ja tulekindlate
ehituste arendamisele.

Über die Fortschritte der Estländischen Zementindustrie.

*Die Angaben über die Festigkeit des Zementes, Brennschieferge-
brauch für Brennen des Klinkers, neue Installationen der Schlamm-
Filter, Abhitzeessel und Kraitzentrale sind kurz beschrieben, eben-
falls sind die künftigen Projekte der Papiersackmaschinen, Schlag-
hammerbrecher, Klinkerkühler und Brennschiefersortierung erwähnt.*

*Schliesslich werden die Ziele und Mittel der Zementpropaganda
berührt.*

Tallinn,
5. 12. 1935.

Lõhke- ja süütepommide hävitusvõimest.

D. Buxhoeveden.

Käesoleva kirjutisega tahaksin anda eeskätt lühikese ülevaate praegusaja lõhke- ja süüteainetest.

Terminite selguse mõttes teeme vahet lõhkeainete liiki kuuluvate ainete ja plahvatavate ainete vahel. Aineid, nagu nitroglütseriin, püroksüliin, trotüül, meliniit, pentriit jt., nimetatakse alati lõhkeaineks, kuna aga aineid, nagu paukgaas, õhu segud valgustusgaasiga, atsetüleeniga, kaevandusgaasiga, bensiiniga jt., alati plahvatavaiksaineks. Plahvatuse iseloomust oleneb ka tema jõud, mille määravad: plahvatava aine hulk, plahvatusest saadud gaasiliste ainete hulk, plahvatamisel tekkiv temperatuur ja plahvatuse (detonatsiooni) kiirus.

Plahvatuse jõud oleneb mitte ainult aine hulgast, vaid ka aine tihedusest. Kui võtta mingisugust eespoolmainitud plahvatavate gaaside segu, siis ei saa me ka kõige suurema surve abil neile seda tihedust anda, nagu see on eespoolmainitud lõhkeainel, nagu nitroglütseriinil, trotüülil jt., sest viimased on kas vedelas või tahkes olekus.

Plahvatuse moodustab aine kiire keemiline protsess, kusjuures üksikuil aineil teostub puht lagunemisprotsess, teistel aga asendus või ka ühinemisprotsess. Plahvatades laguneb nitroglütseriin lihtsamaiks aineiks ja nimelt CO_2 , H_2O , NO , N_2 ja O_2 , mis esinevad plahvatussaaduses gaaside seona, püroksüliin — CO_2 , CO , CH_4 , H_2O , C_2H_2 , HCN , H_2 , N_2 jt., trotüül — CO_2 , CO , CH_4 , H_2O , C_2H_2 , HCN , H_2 , N_2 jt. Ka teistes meile tuntud lõhkeainetest saadakse plahvatumisel peaaegu samu gaase. Siin on meil tegemist puht lagunemisprotsessiga. Paukgaas, mis koosneb O_2 ja H_2 segust, annab plahvatamisel aga H_2O , mis on ühinemisprotsess. Samuti moodus-

tab õhu ja teiste gaaside segude plahvatamine kui ka musta püssirohu plahvatus ühinemis- ja asendusprotsessi. Kuid ikka võime tähele panna, et plahvatuse tulemusteks on suuremalt osalt alati gaasiliste ainete segu. Plahvatava aine ruumala enne plahvatust ja plahvatusest saadud gaaside segu ruumala suhe kvalifitseerib teatud määral aine ja määrab ta kas lõhke- või plahvatavate ainete liiki.

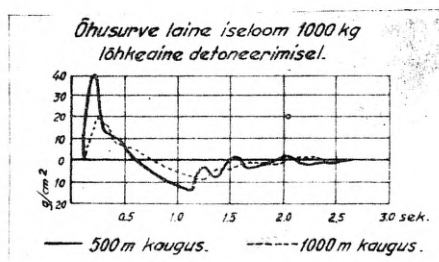
Ent samasuguse tähtsusega on ainete plahvatamisel vabanenud soojuse hulk, mis väljendub plahvatustemperatuuri näol. Plahvatustemperatuur on lõhkeainel kõrge ja võiks oletada, et plahvatusprotsessil vabaks saanud soojusehulk on samuti väga suur. Kuid see ei ole nii — soojusehulk on tegelikult vähem kui tuntuimate põlevainete oma. Nii annab põlemisel näiteks 1 kg petrooleumi ligi 12 000 kal, kivisüsi keskmiselt 8000 kal, kuiv puu 3500—4000 kal, kuna aga nitroglütseriin, mis on tugevamaid lõhkeaineid, annab ainult 1455 kal ja pauk-elavhõbe koguni 410 kal, kuiv püroksüliin — 1025 kal ja niiske püroksüliin 875 kal, meliniit — 1000 kal, trotüül — 950 kal, pentriit — 1400 kal ja must püssirohi — 665 kal. Sellevastu on nimetatud lõhkeainete plahvatustemperatuurid väga kõrged: nii on ta nitroglütseriinil — 4250°, pauk-elavhõbedal — 4350° (?), kuival püroksüliinil — 3100°, niiskel püroksüliinil — 2260°, meliniidil — 3200°, trotüülil — 2820° ja mustal püssirohul — 2380° (prof. dr. H. K a s t'i andmed).

Temperatuuri kõrge tõusu põhjustab lõhkeainete plahvatamisel väikese soojusehulga vabanemisel lõhkeainete plahvatuse kiirus, nn. lõhkeainete detonatsiooni kiirus. Viimane on igal lõhkeainel omapärane ja kõigub 400—8800 m/sek. Nii on detonatsiooni kiirus: nitroglütseriinil — 7450 m/sek, pauk-elavhõbedal — 6500 m/sek, kuival püroksüliinil — 6300 m/sek, niiskel püroksüliinil — 6800 m/sek, meliniidil — 7100 m/sek, trotüülil — 6700 m/sek, mustal püssirohul — 400 m/sek ja pentriidil 8600 m/sek.

Lõhkeainete detonatsiooni kiirus on üks tähtsamaid tegureid, millest oleneb lõhkeaine brisantsus, kuna tei-

seks vastavaks teguriks on plahvatustemperatuur. Nii on siis lõhkeaine purustusjõud proportsionaalne kolme teguriga — plahvatusel saadud gaaside hulgaga, plahvatustemperatuuriga ja detonatsiooni kiirusega.

See purustusjõud väljendub rõhumise näol, mis tekib lõhkeaine plahvatuse ruumalal ja mõjub rõhumislaine näol ümbruskonnale. Samuti järsk kui detonatsioon on ka rõhumislaine. Aga plahvatamisel on meil tegemist alati ainult



Joonis 1.

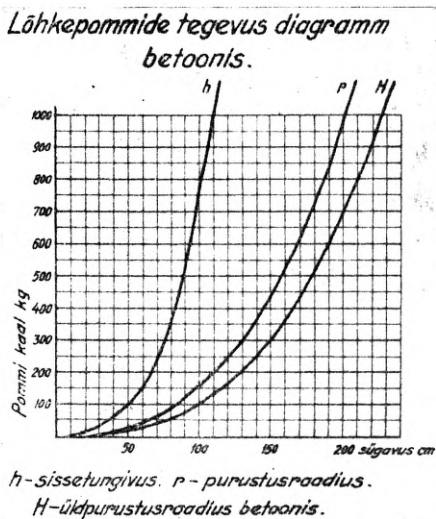
üks moment rõhumis- või ülesurve-lainega: temale järgneb kohe vastupidine nähtus ja nimelt alaturvelaine. Joonisel 1 (H. Schossberger „Bautechnischer Luftschutz“) on graafiliselt näidatud plahvatusest saadud surve laine iseloom. Siin näeme, et tehtud katseil 500 ja 1000 m kauguselt kestab 1000 kg lõhkeaine plahvatamise ülesurve-moment ainult 0,5—0,75 sek, kuna aga ülesurve kestab peaaegu kaks korda kauemini.

Aga surve kõrgus kui ka alaturve kahanevad väga ruttu kaugusega; nimelt kahanevad nad peaaegu vastuproportsionaalselt kauguse ruudule. Nii on mõõtmised 100 kg lõhkeaine plahvatamisel osutanud järgmisi tulemusi:

kaugus	ülesurve kg/cm ²	alaturve kg/cm ²
20 m	5,000	—
40 „	2,000	—
300 „	—	0,140
500 „	0,040	—
1000 „	0,019	0,090
1500 „	0,015	0,070
2000 „	0,012	0,050
2500 „	0,009	0,030

Iseenesest mõista, et lõhkeaine hulga tõusuga kasvab ka üle- ja alaturve.

Mis puutub nüüd lõhkepommidesse, siis on nende kaal ja kuju mitmesugused. Kui pomm on määratud eseme purustamiseks (kindluse ehitus, tööstuse- või eluhoone), on vaja, et pomm enne lõhkemist tungiks sügavale purustatava eseme sisse. Selleks aga peab ta olema tugeva ehitusega



Joonis 2.

ja varustatud mitte hetk, vaid viivitussütikuga, mis võimaldab pommil enne lõhkemist tungida sügavale esemesse. Ameerikas teostatud katsete kohaselt on kõige kasulikum varustada neid pomme $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{20}$ sek. viivitussütikuga.

Pommid, mida kasutatakse vaenlase elusa jõu hävitamiseks, peavad lõhkema maaga kokkupuutumise momendil, milleks nad varustatakse hetksütikuga. Nende seinad on harilikult nõrgemad ja valmistatud materjalist, mis lõhkeaine plahvatusel puruneb teravaservalisteks kildudeks. Maa pinna peal lõhkemise puhul lendavad tekkinud killud takistamata radiaalselt ümberringi, kuna aga pommi tungimisel maasse tekkinud leetri tõttu juhitakse nad üles.

Pommi sissetungivus kukkumisel oleneb mitte ainult tema kaalust ja keskkonna vastupidavusest, vaid suurel määral ka pommi kujust.

Pommi sissetungivus h arvutatakse harilikult valemist

$$h = \frac{Ew}{\pi D^2/4}, \text{ milles}$$

E — pommi elavjõud või tema pihtamishoog (Aufreffwucht) m/kg,

D — pommi läbimõõt cm (kaliiberpikkus 6),

w — aine vastupanu koefitsient pommi sissetungimisele.

Pommi elavjõud E arvutatakse valemist:

$$E = \frac{mv^2}{2}, \text{ milles}$$

m — pommi mass kg,

v — pommi langemise kiirus eseme pihtamise momendil.

Pommi elavjõu arvutamisel võetakse ta langemisnurk võrdne 90° ; kuid tegelikult pommi langemisnurk on alati väiksem, iseäranis madalamast kõrgusest kukkuvail pommidel.

Major Justrow on arvamisel, et kõikide torpeedokujuliste pommide lõppkiirus, alates 4000 m kõrguselt, on püsiv ja võrdub 250 m/sek. Schossberger arvestab lõppkiirust kuni 550 m/sek.

Antud valemite kasutamisel antakse keskkonna vastupidavuse koefitsiendile w järgmised suurused:

mullal $w = 1/150$,

betoonil $w = 1/750—1/1200$,

raudbetoonil $w = 1/1500—1/2250$,

terasel $w = 1/50000$.

Arvestades neid arve saame alljärgnevad tulemused pommide sissetungivuse suhtes:

Pommi kaal kg	Pommi läbi- mõõt cm	Pommi lõppkiir- us (400 m kõrg.) m/sek	Pommi elav- jõud m/kg E	Pommi sisse- tungivus maasse m	Pommi sisse- tungivus be- tooni m	Pommi sisse- tungivus raud- betooni m
50	18	250	160 000	4,2	0,50	0,28
100	25	250	320 000	4,4	0,52	0,35
300	36	250	970 000	6,3	0,76	0,50
1000	55	250	320 000	9,0	1,08	0,72

Märkus. Need andmed on kehtivad betoonplaatide suhtes, mis asuvad maa peal, kuna vabalt seisvail betoonkatteil (nagu varjendi lagi) on olukord halvem ja pommide purustamismõju suurem. Vabalt seisvail betoonkatteil võib juhtuda nende killustamist, mille tõttu võib väiksem või suurem tükk betoonist välja kukkuda.

Lõhkeainete purustusraadiuse ulatuse määramiseks tarvitatakse valemit:

$$r = \sqrt[3]{L \cdot d / c}, \text{ milles}$$

r on purustusraadius m ,

L — lõhkeaine kaal kg ,

d — toppe koefitsient ¹⁾,

c — aine vastupidavuse koefitsient ²⁾.

Pommide plahvatuses tekkinud purustuspiirkonna suurus käesolevas keskkonnas on raske arvutada ja ta on selle tõttu ka ebatäpne. Iseäranis on raske täpsalt kindlaks määrata d ja c suurust. Kui pomm kukub näiteks betoonkattesse, ei tungigi ta sellesse kogu oma pikkuses, vaid, nagu katsed on näidanud, keskmiselt 2 kaliibri pikkuse võrra. Selle tõttu ei saagi pommis olev lõhkeaine hulk mõjuda keskkonnale oma täie purustusjõuga, kuna suurem osa lõhkeainest asub plahvatamismomendil mitte keskkonna sees, vaid temast väljaspool.

Prof. Julius Meyer arvestab selle tõttu pommi lõhkeaine kasulikuks hulgaks ainult $\frac{1}{5}$ lõhkeaine laengust, nii et L asemel tuleks valemisse võtta $l = \frac{1}{5}L$.

Suuremate pommide puhul arvestatakse sageli koguni ainult $\frac{1}{10}$ tegeliku lõhkeaine kaaluga.

Nii siis tuleb lõhkepommide purustusjõu arvutamisel arvestada pommi sissetungimise sügavusega keskkonda (h) ja pommis oleva lõhkeaine laengu purustuspiirkonnaga keskkonnas (H) *) ja nende kahe teguri summa ($h + H$)

1) Prof. dr. Julius Meyer annab oma raamatus „Die Grundlagen des Luftschützes“ selle valemi teguritele vastavad suurused:
 d — tope on 300—1000 kg pommidel mullas — 0,66 ja 100 kg pommidel — 0,4;

betoonis, väiksematel pommidel 0,25—0,4,
 suurematel „ 0,175—0,225.

2) c — mullas = 0,7, betoonis = 3, raudbetoonis = 6.

*) H loetakse kas pommi lõhke-keskpunktist või keskkonna pinnast.

annab meile pommi üldpurustuse-piirkonna ulatuse (joonis 2)

Pommide kukkumisel otse maja pihta ja nende plahvatamisel maja sees tuleks arvestada, et

- 50 kg pomm purustab mitmekordse maja juba tugevasti,
- 150 „ „ „ „ „ „ „ „ täielikult,
- 500 „ „ „ „ korraga mitu läheduses seisvat maja,
- 1000 „ „ võib purustada 2—3 m paksuse betoonkatte.

Siamaani olen toonud andmeid neil juhtudel, kui lõhkepomm otse tabab rünnatava eseme. Aga lõhkepomm võib veel rängalt purustada hooneid, lõhkedes teatud kauguses maja seintest. Eespool mainisin, et lõhkeaine plahvatamisel tuleb arvestada veel tugevat üle- ja alaturve lainet õhus (joonis 1). Ligikaudselt võib arvestada Lheur'i valemiga, milles õhusurve on proportsionaalne ruutuurega lõhkeaine kaalust:

$$P = K\sqrt{L},$$

kus L on lõhkeaine kaal kg ja K on lõhkeaine erikoeffitsient.

Kauguse suhtes andis Berthelot valemi:

s. o. õhu surve on vastuproportsionaalne kauguse ruuduga.

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{R_1^2}{R_2^2}$$

Arvestades saadud õhusurvet võib oletada, et pommi plahvatamisel 50 m kaugusel

- 50 kg pomm purustab maja aknad ja ukсед,
- 100—300 kg pomm purustab juba kivimaja seina,
- 1000 kg pomm purustab maja täielikult.

Peatume veel vähe süütepommide tegevusel. Süütepommid täidetakse ainega, mis süütub pommi lõhkemisel ja põleb kauemat aega kuuma ning pika leegiga. Lõhkedes hoones või muude tuldvõtivate esemete vahel suudab süütepomm oma kuuma ning pikemat aega kestva leegiga süüdata kõik, mis asub tema läheduses. Selle eesmärgi saavutamiseks on juba Maailmasõja ajal tehtud rohkesti katseid otstarbekohase süüteaine leidmiseks ja on lennukite pealetungidel linnadele kui ka tööstustele tarvitatud rohkesti süütepomme. Kuid Maailmasõja-aegsed süütepommid ei andnud neid tagajärgi, mida neilt loodeti, ja nende poolt tekitatud kahju oli võrdlemisi väike.

Väga suuri süütepomme peaaegu enam ei valmistata. Katseil olevad süütepommid on praegu kõik kerged, 0,5—5 kg, olgugi et tehakse katseid ka raskemate süütepommidega. Süütepommide põlev-ainena tarvitati ja on ka praegu veel katsetamisel kollane fosfor, mida süütepommides harilikult tarvitatakse väävelsüsiniku lahuses. Maailmasõja ajal olid süütepommides väga tihti tarvitusel õlid, nagu bensool, petrooleum, parafiinõlid jt. Esimesed Saksa pommid olid väga primitiivse ehitusega ja olid täidetud bensooliga, mille süütamiseks oli pommi pikuti asetatud toru termiidiga³⁾.

Ameerika süütepomm ja viimane Saksa oma olid juba paremini välja töötatud, kuid sisaldasid siiski süüteainena ikkagi veel rohkesti õlisid, olgugi et nendes on termiidi hulk juba suurendatud.

Termiidi segu sidumiseks on tarvitamisel vesiklaas, tsel-luloid, pigi, vaik ja mineraalõlid. Väga hääks termiidi süütamise aineks on kaaliumklorat.

Väga suures kuulsuses on praegu nn. e l e k t r o n s ü ü t e p o m m i d. Selle nime on nad omandanud elektronmetallist, millest on valmistatud pommide kestad.

Elektron on tuntud kergemetall; ta on alumiiniumi ja magneesiumi sulam, mis rohkesti on leidnud tarvitamist lennukite ja lennulaevade ehitamisel. Mainitud kahe metalli vaherkord elektronis ei ole püsiv.

Elektronpommidel tarvitatakse prof. Julius Meyer'i järgi sulamit, mis sisaldab umbes 40% magneesiumi ja 60% alumiiniumi.

Elektronmetallist kesta kasu on see, et metall termiidi toimel sulab ja süütub ja laiali voolates kannab tekkinud tulepesa edasi. Süütepommide elektronmetalli sulamistemperatuur on umbes 450°. Tihti lisandatakse pommidele ja segatakse termiidiga metallnaatriumi või kaaliumi.

Väikeste elektronsüütepommide oht on selles, et lennuk suudab neid kaasa võtta 1000—4000 tk. Ta viskab neid

3) Termiit on teatavasti rauahapendi ja alumiiniumitolmu segu ja tuntud ainena, mis süüdatult iseenesest edasi põleb.

alla hulgaliselt. Väikese kaalu tõttu läbistavad nad ainult maja katuse, põledes ära maja pööningul, s. o. maja katusekorral.

Lõhkepommide vastu luua passiivset õhukaitset on võimata. Kui lenduril on korda läinud vabastada lennuki küljest lõhkepomm, siis tema teeb, olenedes tabavusest, oma hävitustöö ja selle vastu ei saa enam midagi parata. Kuid süütepommide vastu suudame luua hääd passiivset kaitset. Siin tuleb hoolitseda selle eest, et tekkinud tuli ei jõuaks levida ega suureks paisuda. Sellega on vaja organiseerida ning arendada mitte ainult tulekustutamise vahendeid, vaid tuleks leida ka aineid, mille impregneerimisel puu ja teised tuldvõtvad ained ei süütukski põlema. Mõlemal alal on viimasel ajal kasutamisel mitmed ained ja uute ning ots-tarbekohasemate ainete leidmine areneb jõudsasti. Kokkuvõetult võib oletada, et kõige suurema ohuga ähvardavad meid sõja puhul lõhkepommid ja juba sellepärast, et meil puuduvad passiivsed kaitseabinõud nende vastu võitlemiseks, kuna aga süüte- ja gaasipommide vastu on meil võimalus väga edukalt võidelda, kui selleks oskame organiseeruda ja ei karda ainelisi kulusid.

Meie keemikute ülesandeks on leida uusi ning paremaid aineid: tulede kustutamiseks, puu ja teiste ainete impregneerimiseks tule vastu, sõjagaaside hävitamiseks, aga ka sitke ja vastupidava ehitusmaterjali leidmiseks, mis praegusest materjalist paremini peaks vastu lõhkepommide tegevusele.

Von der Zerstörungskraft der Spreng- und Brandbomben.

Verfasser führt aus, welche physikalischen Größen für die Explosions- und Sprengkraft von Sprengstoffen massgebend sind, wie diese und der Sprengherd zusammenhängen, wie die Eindringungstiefe und der Zerstörungsradius der Sprengbomben angenähert berechnet werden, und gibt, abschliessend, Daten über Brandbomben.

Tallinn,
27. 9. 1935.

Keemilistest tulekustutusvahenditest.

L. Tiganik.

Meie tsivilisatsioon toob suure hulga hüvede seas kaasa ka rea pahesid. Motoriseering kannab laiate rahvahulkade sekka suured kvantumid kergesti süttivaid vedelikke. Arenev keemiatööstus tegeleb rasvadega, õlidega, lakkidega, lahustitega jne., mis on suurel määral tuleohtlikud, ja nende süttimisel hävib varandusi. Veejuga ei jaksa kustutada põlevaid õlikatlaid; elektriseadmete korral saab veejuga hädaohtlikuks kustutusmeeskonnale; karbiidide, hüdriidide, alkalimetallide korral sünnitab veejuga kindlasti rohkem kahju kui kasu. Näib nii, et seda laadi õnnetuste korral on tavaliste vahenditega varustatud tuletõrje võimetu. Neil juhtudel kasutatakse otstarbekalt keemilisi tulekustutusvahendeid. Need on viimaste aastakümnete jooksul väga täienenud ja pole enam alahinnatavad, pigemini võimsad kaitsevahendid, edukalt kasustatavad moodsalt varustatud tuletõrje, eriti lend-salkade poolt. Tsviliseering löi ohud, löi ka tõrjed.

Millised omadused iseloomustavad keemilist tulekustutusvahendit? Vastav aine peab omama head kustutusvõimet, peab olema kergesti käsitledav, odav ja füsioloogiliselt ohutu. Et päämist omadust, kustutusvõimet, hinnata, heidame pilku põlemis- ja kustutusnähtustele.

Põleva gaasisegu kustutamiseks lisandame temale mitte-põlevaid gaase kuni leegi lämbumiseni. See kvantum oleneb juurdelisatava gaasi erisoojusest, soojusjuhtivusest ja tihedusest. Sellelaadilist kustutamisprotsessi võib võrdlemisi lihtsate abinõudega teaduslikult-täpsalt uurida, ja seda ongi mitmelt poolt tehtud.

Vedelate ja tahkete kehade põlemisel tekivad primaarselt kõrge temperatuuri toimed aurud ja gaasid, ja alles nende

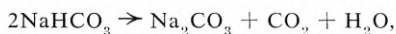
varal toimubki põlemine. Nii võiks lihtsustatud vaatlusel vedelate ja tahkete kehade kustutamist sarnastada gaaside juhuga. Tegelikult on olukorrad palju keerukamad, väga mitmekesised ja eksaktselt veel vähe uuritud.

Sünnib põlemine vaid õhuhapniku varal, on kustutamiseks kaks põhimõttelist teed olemas: 1) õhu juurdepääs tuleb katkestada või 2) põlev aine nõnda ära jahutada, et enam põlevaid gaase ei tekiks. Kustutus esimese printsiibi järgi teostuks näiteks nõnda, et me tulekolde süsihappega hormutame (eihüllen), mingi põlematu glasuuriga katame jne., teise järgi sel teel, et me tulekoldele aineid paiskame, mis oma suure eri- ja auramissoojuse tõttu (näit. vesi) või valitseva temperatuuri pärast kuidagi reageerides soojust jätkuvalt neelavad. Kumbagi kustutusviisi ei hoiu tegelikkus mitte lahus, vaid vastupidi, katsub koos kasustada. See vaatlus oli vaid selleks, et esile tõsta kustutuseffektiks olulisi aine omadusi.

Keemiliste kustutusabinõude kasustamine piirdub päämiselt tule algkolde likvideerimisega (statistika osutab, et näit. tekstiiltööstuses $\frac{3}{4}$ kõigist tulikahjustest keemiliste käsikustutajatega summutatakse), kuid ka suurte tulikahjude korral kasustab hästiorganiseeritud tuletõrje keemilisi vahendeid: näit. suurte õlipaakide põlemisel vahupritse ja maailu-õlipuurtoornide põlemisel lõhkeaineid — õhusurvega puhutakse tuli ära nagu küünlal. Viimane kustutusviis, kuigi keemilist algupära, moodustab klassi omaette; tavalised kustutajad jagatakse kustutusaine järgi: kuivkustutajateks, märgkustutajateks ja vahtkustutajateks. Vaatleme neid nüüd üksikult.

Kuivkustutajad on seadmed, millede kustutus-
toime kuivalt kulgeb. Kustutusaineks on siin peaaegu eranditult naatriumbikarbonat väheste lisanditega. Kustutus-
toime on suurel määral mehaaniline, nagu liivalgi, ja efekti on oodata ainult siis, kui kogu põlevat keha saab katta. Vertikaalsete seintega esemete puhul on kustutustoime väike.

Kuid lihtsa mehaanilise katmistoime kõrval etendab siin suurt osa keemiline protsess:



mis toimub võrdlemisi madalal temperatuuril: 100^o juures on CO₂ rõhk peaaegu 1/2 at ja 120^o juures juba 1 at. Tekkinud süsihape ja veeaur lämmatavad leeki, kuna soodakord moodustab kaitsekihi. Mõned kustutuspulbrite koostised:

98% NaHCO₃ ja 2% ränihiiba (viimane teeb pulbri kohedamaks).

95% NaHCO₃, 1,5% vaha ja 3,5% kaoliini. Vett eemaletõrjuv vaha on selleks, et pulber niiskuse käes seistes oma puistavust ei kaotaks.

Süsihappe tugevamaks eraldamiseks võib lisada aineid, mis kuumuse käes hapult mõjuvad, nagu KHSO₄, mõned hapud fosfatid jne. Et kustutuspulber ka kaldpindadele peatuma jääks, lisandatakse veel vähe üsna kergesti sulavaid aineid nagu booraksit, ammooniumsulfaatit, karbamiidi jne.

Neid kustutuspulbreid võib käsitsi tulekoldele paisata selleks määratud torude ja muude riistade abil, kuid see toiming nõuab vilumust ning osavust ja efekt oleneb väga oluliselt isikust ning selle psüühilisest tasakaalust hädaohu hetkel. Sellepärast on käsitsi-paiskeseadmed turult kadunud ja neid asendavad aparaadid, mis töötavad komprimeeritud süsihappe abil. Nendega on kerge juhtida pidevat pulbrijuga tulekoldele. Nad koosnevad väljalaskedüüsiga ja kaanega silindrilisest plekknõust, mille sees on rida peenikesi torusid CO₂ jaoks. Nõu täidetakse pulbriga ja tema külge kruvitakse väike CO₂-pomm ventiiliga. Viimase avades voolab gaas läbi mainitud peente torude välja, kiskudes pulbrit kaasa. Sellised „kuivad käsiaparaadid“ sisaldavad viie kg kustutuspulbri ümber ja on mõeldud majapidamiste, töökodade, garaažide jne. jaoks (firma Total G. m. b. H., Berlin). On olemas ka suuremaid ratastel liikuvaid agregate tuletõrje tarveks.

Kustutuspulbrite sügavustoime pole suur; nad on kõlbulikud vaid pindpõlemiste kustutamisel, kuid nende pare-

mus seisab veerikete ärahoius, mis on mõnikord väga oluline, ja hädaohutuses elektrijuhtmete suhtes.

Viimaseil aastail levib üks uus kuivkustutusviis, millel on palju häid omadusi, nimelt: kustutus süsihappelumega. Erilistes aparatuurides ekspandeerib kokkusurutud süsihape, jahtub sääljuures, muutub lumeks ja paisatakse sama gaasi survele tulekoldele. Siin esineb meil kustutusvahend väga kontsentritud kujul. Madal temperatuur ja suur aurumissoojus tingivad tulepesa energilise jahutuse, kuna CO_2 -gaas tuld lämmatab. Kustutusvahend ei jäta enesest mingeid jälgi, ei riku esemeid ja on elektriliste lühiühenduste ohutu. Meetodi paheks on tema kallidus, mitte ainult aparatiivsest küljest, vaid ka tegevuselt: $\frac{2}{3}$ süsihapet peab „kasutult“ ära aurama, et $\frac{1}{3}$ süsihappelund tekitada. Samal printsübil automaatselt tööle hakkavad kustutajad osutasid haruldast võimet; näiteks kustutati 12 m läbimõõduga põlev bensoolitank 20 sekundi jooksul. Neid seadmeid leidub muude hulgas ka õhulaeval „Graf Zeppelin“.

M ä r g k u s t u t a j a d moodustavad levinuima kustutajate liigi, milles omakorda kahte alaliiki võib eristada: 1) vesilahustega ja 2) orgaaniliste vedelikkudega töötavad kustutajad.

Veel on haruldaselt hääd tuld-summutavad omadused: tal on hää sügavustoime ning tema aurumissoojuseni — 539 Cal/kg — ei küüni ükski muu aine. Neil põhjusil oleks kõige loomulikum käsikustutajates tarvitada harilikku vett, ja seda praktiseerivadki mitmed firmad: vastavas silindris olev vesi paisatakse tulekoldele reguleeritavast väikesest pommist võetava süsihappe rõhul. Kuid valdavas hulgas käsikustutajates saadakse tarviline rõhumine keemilisel teel, lastes lahjendatud happel (HCl , H_2SO_4) toimuda NaHCO_3 vesilahusele. Tuntud minimax-kustutaja sisaldab bikarboonilahust ja klaasnõu sees hapet; kustutajat tarvitusele võttes purustatakse vastava seadeldise abil klaasnõu; tekkiv süsihape sünnitab rõhu kuni 4—5 at ja paiskab veejoa kuni 12 m kaugusele. Vees leiduvad soolad (Na_2SO_4 , NaCl) aitavad tuld hävitada, inkrusteerides esemeid. Vaatamata

selle printsiibi lihtsusele on ta palju patendivõtmisi põhjustanud. Nimetan mõned.

Külmumine võib sääraseid aparate kergesti rikkuda, mörastades nõud. Sellest hoidutakse lahustades väljapaisatavas vees mitmesuguseid aineid: kaaliumkarbonati (40% lahuse külmub umbes -40° temperatuuril), ammooniumatsetaati, alkalirodaniide, glütseriini, glükooli jne.

Talvel, madalal temperatuuril toimivad tavalised happed bikarbonadilahusesse väga aeglaselt, põhjustades seega kustutaja halba funktsioneerimist. Selle pahe kõrvaldamiseks pandi ette kasutada kloorisulfoonhapet, mis veel -40°C temperatuuril hästi reageerib.

Kustutajas olev vedelik seisab tekkiva süsihappe rõhu all ja lahustab sellepärast võrdlemisi palju seda gaasi. Kui vedelik ojana rõhu alt vabaneb, püüab ka lahustunud CO_2 lahkuda, mis joa paisutab, tükeldab, rahutuks teeb. Kui lisada veele sulfateid, eriti Na_2SO_4 , siis langeb tublisti süsihappe lahustuvus ja kõrvaldub mainitud tülikas efekt.

NaHCO_3 lahusel on omadus juba võrdlemisi mittekõrgel toatemperatuuril süsihapet eristada, ajades selle tagajärjel vedelikku välja, mis rikub aparadi ümbrust. Selle nähtuse vältimiseks lisandatakse sama hulk karbonati, sooda või potasi kujul, mis seob tekkiva süsihappe, säilitades seda toimet kuni 45°C .

Neist näiteist jätkugu vesilahustega töötavate tulekustutajatega tutvumiseks ja veendumiseks, et siin küllalt komplikatsioonide esineb. Väärrib mainimist, et neid ainult teatud liiki tulikahjudel saab eduga kasustada, näit. puu, paberi, riide jne. puhul, kus süvahõõgumist tuleb energiliselt pärsida ja kus kustutusvedelik või tema soolad kahju ei sünnita. Elektri lühihendusohtu tuleb silmas pidada. Neid kustutajaid ei saa tarvitada suurema osa põlevate vedelikude puhul, sest viimaste erikaal on vee omast enamasti väiksem. Ainult ühel juhul, n. n. õlipõlemiste korral on see võimalik. Nimelt iga liiki rasked õlid, rasvad, õlilakid, paraffiin jne. kustuvad imekergelt, kui kustutusvedelik sisal-

dab palju (25%) naatrium- või kaaliumkarbonati. Millised füüsikalised ja keemilised nähtused siin peaosas etendavad, pole täiesti selge, vististi aga suurest p^H -st tingitud kerge märgumine, mis kiiret pinna kattumist hõlbustab.

Vett mittesisaldavates märgkustutajates kasustatakse halogeentuid alifaatseid süsivesinikke, ja eriti tihti CCl_4 . Selle keemistäpp 76,7°, hangumistäpp $-23^{\circ}C$, aurude raskus ja süttimatus teevad ta väga sobivaks. Kuid ei puudu katsetest kasustada ka mitmesuguseid teisi aineid, näit. metüülbromiidi ja pentaklooretaani segu, metüülbromiidi, süsiriktrakloriidi ja etüleenbromiidi segu jne. Seesuguste katsete põhjuseks on asjaolu, et CCl_4 -st tekivad kuumuse käes HCl , $COCl_2$ ja vahest ka Cl_2 . Eriti kardetav on fosgeen. Selle teket võib takistada, lisades vähe heksametüleentetraamiini, aniliini, naftaliini jne. Igal juhul tuleb CCl_4 -kustutajatega kinnistes ruumides ettevaatlik olla, sest pääle fosgeeniohu peab arvestama, et CCl_4 aurud mõjuvad väga tugevalt narkootiliselt, uimastavalt ja mürgiselt, eriti maksale. Vaatamata neile pahedele on üle poole kõigist Ameerikas valmistatud aparaatidest just „tetra“-kustutajad, sest nad omavad ka kaaluvalt-häid omadusi: nad ei riku esemeid, pole lühiühendusohklikud ja osutuvad iga liiki põlemiste korral väga tagajärjekaiaks.

Need kustutajad sisaldavad harilikult 2—3 l tetrakloor-süsinikku ja paiskejõuks on komprimeeritud õhk või süsihape. Need „tetra“-kustutajad sarnanevad konstruktsioonilt kõigiti juba käsitletud mudelitega.

Üks asjaolu väärib aparaativsest küljest märkimist. Vähesed, alati leiduvad niiskusehulgad seebistavad CCl_4 ära, tekitades HCl , mis toimib korrodeerivalt aparaadi seintesse. Selle nähtuse vältimiseks tuleb lisada vähe aluselisi aineid, näit. aniliini, või vett siduvaid aineid nagu klooraali; nii klooraal kui tema hüdrat on CCl_4 -as lahustuvad ja põlematud.

On katsutud ka mitmesuguseid eespool-mainitud kustutusviise kombineerida, nii süsihappelume ja CCl_4 segu, vett ja CCl_4 stabiliseeritud emulsiooni näol, ränihiiiba imunud

CCl_4 , mida kuiva pulbrina kuivkustutajates võib kasustada, ja veel mitmesuguseid teisi kombinatsioone.

Vah tkustutaja d. Süttisid põlema kerged vedelikud nagu bensiin, petrooleum, tärpentiin, bensool jne., siis oli sel puhul vanasti ainsaks kustutusvahendiks CCl_4 ; tänapäev kasustatakse niisugustel tulikahjudel vah tkustutajaid imestustäratava eduga. Nende printsiip leiutati 1906. a. Peterburis A. G. Laurent'i poolt: kaks vastavat eraldihoitud vedelikku segatakse tarbekorral; tekkiv püsiv püdel vaht juhitakse torude abil tulekoldele, kus ta selle välispinda kattes õhu juurdevoolu katkestab ja nõnda tule lämmatab. See leiutaja kasustas ühelt poolt NaHCO_3 -me ja lagritsajuure ekstrakti, teiselt poolt väävelhappe ja maarja (Alaun) lahust.

Vaht on dispersne süsteem, milles disperseerivaks meediumiks on vedelik ja disperseeritud faasiks õhk või mõni muu gaas. Meie juhul on vedelikuks eranditult vesi, millest saadakse 6- kuni 10-kordne ruumala vahtu. Vahutekitajaks aineks kasustatakse peaaegu eranditult saponiini, kvillaajakoore glukoosiidi. Vahule omane kustutusvõime põhineb päämiselt tema katvas ja hormutavas võimes, ainult vähesel määral tema „jahutavas“ toimes. Põlevatel vedelikupindadel (bensiinil jne.) näiteks kustutab tule juba mõne küm-nendiku mm paksune vahukiht.

Vaatleme nüüd veel mõningaid üksikasju. Saponiine seni sünteetiliselt valmistatud pole; nad on võrdlemisi kallid; sellepärast püüti neid asendada odavamate ainetega, näiteks sulfureeritud triarüülmetaan-värvainete leukoühenditega, kõrgemate alkoholide sulfureerimissaadustega, mis vastavad tuntud igepoonidele, valkainetega, lüütainetega mineraalõlide väävelhapperaffinatsioonist jne., kuid, nagu juba öeldud, etendavad saponiinid vahutekitajatena seni päämist osa.

Vahu tekitamiseks on tarvis vedela faasi kõrval gaasi, milleks on enamasti CO_2 , saadud NaHCO_3 -st mõne happe või alumiiniumsulfati juurdelisamisel. Alumiiniumsulfat hüdrolüüsib, andes tarviliku väävelhappe ja alumiiniumhüdrosüüdi, millise helbed tekkivasse vahtu väga stabilisee-

rivalt toimuvad. Sel põhjusel kasustatakse happekomponendina väga tihti just alumiiniumsulfatit.

Väikestes käsikustutajates on kõik keemikaalid lahustes; tegevusse hakkavad nad lahuste kokku puutudes. On suuremaid aparate, kus osa reaktiive esineb pulbrina, osa lahustatult; näiteks, NaHCO_3 on lahuses, happekomponent ja saponiin pulbrina samas aparadis; kui ühendada aparaat veevärgiga, voolab bikarbonadilahus pulbri juurde, tekitades reaktsiooni.

Lõpuks olgu märgitud, et uemate uurimuste tulemusena on kindlaks tehtud, et vahuga kustutuseffektis gaasilise faasi keemiline loomus väikest osa etendab, et palju tähtsam on dispersiooniaste. Näiteks ei erinenud õhu või hapniku (või laboratoorses väikses katses koguni paukgaasi) peenemulline vaht kustutusvõimelt süsihappe vahust. Nende tulemuste najal võib ennustada, et võimsad vahtkustutajad lihtsustades nõnda arenema saavad, et senise CO_2 -vahu asemel õhuvahut tarvitusele võetakse.

Literatuuri vaata: A. M. Cameron, Chemistry in Relation to Fire Risk and Fire Extinction, London 1933.

E. Boye, Die chemischen Feuerlöschmethoden, Chem. Zeitung 1935, 155, 175.

Ullmann, Enzykl. techn. Chemie, 2. Aufl., köide 5, 278.

On the Chemical Methods of Fire Extinction.

A description of modern chemical methods of fire extinction is given.

Tartu Ülikool,
Anorgaanilise keemia laboratoorium.

15. 10. 1935.

Neljas Eesti Keemikute Päev

Tartus, 29. 9. 35 Keemia Instituudi auditooriumis.

Päeva avab k. 10⁴⁵ prof. A. Paris. Dr. A. Parts'i ettepanekul valitakse juhatajateks prof. A. Paris ja mag. M. Nõu, kirjatöömatajateks — E. Ritsland ja O. Kiisk. Vahepeal on selgunud osavõtjate arv, mis ulatub 80-ni.

Esimesena kõneleb prof. J. Kopvillem teemal: „Keemia-tööstuse osa meie tööstuses“. Prof. Kopvillem oma referaadis kriip-sutab alla järgmist asjaolu: nendes tööstustes, kus juhatajaks on keemik, tõuseb saaduste kvaliteet ja langeb saaduste omahind. Need kaks asjaolu väärivad tähelepanu. Neist selgub, et keemiku pidamine ei ole töösturile koormav, vaid vastuoksa — need lisakulud, mis tööstur kannab keemiku palga näol, tasuvad ennast saaduste madalama omahinna arvel; teiselt poolt, kvaliteedi tõstmisega suudab tööstur suurendada läbimüüki. Järgneb ettekanne D. Buxhoeveden'ilt teemal „Lõhke- ja süütepommid ja nende mõjustus“. Umbes 45-minutilise ettekandes andis referent ülevaate mitmesugustest pommide liikidest ja nende mõjust.

Järgmisena refereeris ins. A. Grauen teemal: „Meie tsemenditööstuse edusamme“. Oma ettekandes tutvustas ins. Grauen uute kui ka kavatsetavate seadmetega Kunda tsemenditööstuses. Ühtlasi toonitas ta, et kodumaa tsement ei ole sugugi kallim välismaa omast: hind püsivad enam-vähem välismaa hindade tasemel. Peale lühikest vaheaega kannab mag. H. Raudsepp ette prof. P. Kogerman'i referaadi „Põlevkivi kerogeeni keemiline iseloom“. Järgneb dr. J. Kalviste referaat „Põlevkivisaaduste ja vastavate vedelate ainete väliskaubandusest“, milles esitatakse rida statistilisi andmeid. Järgneb K. Luts'u referaat: „Uusimaid saavutisi põlevkivitehnoloogia alal“. Oma ettekandes märgib referent põlevkivitööstuse kiiret arenemist ja põlevkivi uurijate hulga tõusu. Ka põlevkivisaaduste tarvitamises on tõusu märgata: kui mõni aasta tagasi vabrikute tsisternid olid õli täis, on nad nüüd tühjad. K. Luts'u referaadiga lõpeb päeva esimene osa k. 14³⁰.

Päeva teine osa algab k. 17²⁵. Selgub, et referentidest puuduvad h-rad N. King ja A. Aljak, mille tõttu päevakorras tehakse muudatus.

Dr. A. Parts kannab ette N. King'i referaadi „Võitööstuse füüsiko-keemilised alused“. Järgneb dr. A. Puksov'i referaat „Keemikute õiguslikust olukorrast“. Enne referaadi ettekandmist tervitab dr. Puksov koosolijaid Insenerikoja Keemiasektiooni ja Eesti

Keemikute Seltsi nimel. Ettekandes märgib dr. Puksov, et Insenerikoja elluviimisega on jõutud suur samm edasi. Loodab, et keemikute õiguslik olukord lähemas tulevikus paraneb. Referent tõusetab küsimuse, kas ei oleks võimalik neil keemikuil, kes lõpetasid Tartu Ülikooli keemik-tehnoloogidena, saada inseneridiplomit sel teel, et ülikool vahetaks diplomid ümber. Tehnika-teaduskonna dekaan prof. J. Kopvillem vastab, et vaevalt on see läbiviidav, sest seaduses on täpsalt fikseeritud diplomite väljaandmise kord. Järgmiseks demonstreerib dr. A. Parts mõningaid molekulide mudelid. Järgneb A. Aljak'u referaat „Keemiku raskustest toiduainete analüüsimisel“, mille kannab ette dr. A. Laur. Peale 20-minutilist vaheaega järgneb dr. L. Tiganik'u referaat „Keemistäpi nomograafist“. Ettekandes tutvustab referent koosolijaid enese poolt konstrueeritud nomograafiga, mille abil on võimalik võrdlemisi lihtsal teel arvutada ainete keemistäppe mitmesuguste rõhkude puhul. Viimasena refereerib dr. A. Laur teemal „Uuemaid edusamme keemilise analüüsi alal“. Referent tutvustab mõningate uuemate analüütilise keemia meetoditega, moodsate analüütiliste kaalude ehitusega jne.

Järgmine Keemikute Päev otsustatakse prof. A. Paris'e ettepanekul pidada kahe aasta pärast Tallinnas E. K. S. korraldusel.

Dr. A. Parts'i ettepanekul otsustatakse saata härra Riigivanemale tervitustelegramm järgmise sisuga:

„Neljas Eesti Keemikute Päev avaldab Teile, härra Riigivanem, sügavat tänu keemikute kutsetegevust reguleerivate seaduste elluviimise eest.“

Päev lõpeb k. 20⁴⁰. Järgneb koosviibimine „Sinimandrias“.

O. K.

Väiksemaid teateid keemia alalt.

Berüllium. Viimastel aastatel on palju uusi metallsulameid valmistatud, milledest erilise tähelepanu osaliseks said berülliumi omad.

Vähene berülliumi lisandus vasele tõstab tugevasti selle pidavust: 2,5% Be viiekordistab vase pidavuse ja kuuekordistab tema kõvaduse. Eriomaduseks neil Be-Cu-sulamitel on, et nad ei anna sädemeid, lööduna vastu kivi või teisi metalle. Be-Ni-sulamid omavad eriti suurt kõvadust ja annavad väga vähesel määral sädemeid. Viimase omaduse tõttu saab neid sulameid kasutada kaevandus-tööriistade valmistamiseks, mille tõttu kõrvaldub süttimisvõimalus plahvatusohtlikus kaevandusõhus. Ka vastavates keemilistes käitistes võib neist sulamitest kasu olla.

Berüllium näib kutsutud olevat kellamehhanismide materjaliks pööret sünnitama. Tema sulamitest valmistatud laagrid, vedrud, spi-

raalid võimaldavad kella suurt käigutäpsust, sest et nad temperatuuri kõikumistele peaaegu ei allu. Be-sulamid on terasest märksa rooste-kindlamad ja heade lihkeomadustega, nii et asutakse asendama seni-seid kivilaagreid purunematute metallaaagritega.

Puhas Be on harilikul temperatuuril väga rabe. Löögi toimel purunevad temast valmistatud asjad klaasi sarnaselt. Be laseb röntgenikiiri väga hõlpsasti läbi; sellepärast valmistatakse röntgenitorude aknad sellest metallist.

Viimastel aastatel on Be tehnilisi tootmisviise kardinaalselt täiendatud. Enne aastat 1927 maksis 1 g umbes 200 Rm, aastal 1930 aga 1 kg ainult 900 Rm. Et Be leidub maailmas rohkem kui vaske, on oodata, et ta suurt osa saab etendama.

Gaasikaitsevarjendite dimensioonidest. Välismaal on palju kulukaid kaitseid tehtud, et selgitada, millistes vahekordades peavad olema kaitsevarjendi ruumala ja juurdetoodava filtritud õhu hulgad inimese kohta. Järgnegu Saksas väljatöötatud normid. Ilma õhu juurdevooluta kulub ühe täiskasvanu kohta tunnis 1 m³ ruumi; näide: varjendis kõrgusega 2,5 m ja põrandapinnaga 4×6 m², s. o. 60 m³ ruumalaga võib takistamatult viibida 20 isikut 3 tundi ehk 30 isikut 2 tundi. Üle selle aja varjendis olemine nõuab värske õhu juurde-toomist. Otstarbekohaseks miinimumiks on siin katseliselt leitud 1200 liitrit tunnis inimese kohta. Selle järgi tuleks dimensioneerida filtrid ja pumbad.

Maaõli põud? Geoloogid ennustavad, et USA maapõue maa-õlitagavarad pea lõpevad. Ameerika aastane tarvidus on 1 miljard barrelit (1 barrel = 119,7 kg). Juba kolme aasta vältel ei jaksa jooksvad allikad seda kvantumit katta, nii et tuli asuda reservide eksplua-teerimisele. Neid hinnatakse 10—12 miljardile barrelile. Kuigi võimalduks uusi õlivälju avastada, ei tohiks hellitada lootust, et need tarvidust rahuldaksid. Selle arutluse põhjal kaotaks USA kümne aasta pärast esikoha õlitootvate riikide peres.

Radium. Umbes 40 aasta eest alati Jáchymovis (Joachims-thal, Tshehhimaal) raadiumi tootmist. Hiljuti valmis 100 grammi. Jáchymov on Euroopa rikkaim raadiumi leiukoht, mille tagavaradest peaks jätkuma veel umbes 100 aastaks. Praegu toodetakse seal aastas keskmiselt 3 g raadiumi.

L. T.

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.



Akadeemiline Kooperatiiv

Tartu, Ülikooli tän. nr. 15.

**Teaduslikkude väljaannete ja aja-
kirjade tellimiste vastuvõtmine.**

Inglise kemikaalide esindus.

Nõukogude Vene raamatute ja ajalehtede

- ning ajakirjade esindus. -

A. Tõnisson & K^o.

Suurim tööstus ja kaubanduslik
ettevõtte erialal

Tallinn, Rüütli tän. 28-30.

Telef.: 430-25, 452-60.

Kodune telef. 453-83.

Osakond: Tartu, Aleksandri tän. 1. Telef. 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, supelus- asutustele, meiereidele jne.

Kaevude puurimine masinajõul. Igasugused remonttööd meie tööstusaladel.

Tööstus-osakond:

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

Vanniahjude, pumpade jne. jne. valmistamine.

Sepa-, katalsepa- ja masinatööstus.

B. SABSAY & K^o

TALLINN, S. KARJA 16.

== TELEGR. AADR.: EBIA TALLINN. ==



KEEMIA-OSAKOND

pakub

Mitmesuguseid kemikaale, tehnilisi ja puhtaid.

Aniliinvärve mitmesugustele tööstustele

Mineraalvärve.

Parkekstrakte ja õlisid.

Tervisvesi.

Laboratooriumi-esemeid.



TELEFON 437-78

Inglise vahariideid,
kunstnahku,
mitmesuguseid vineere.