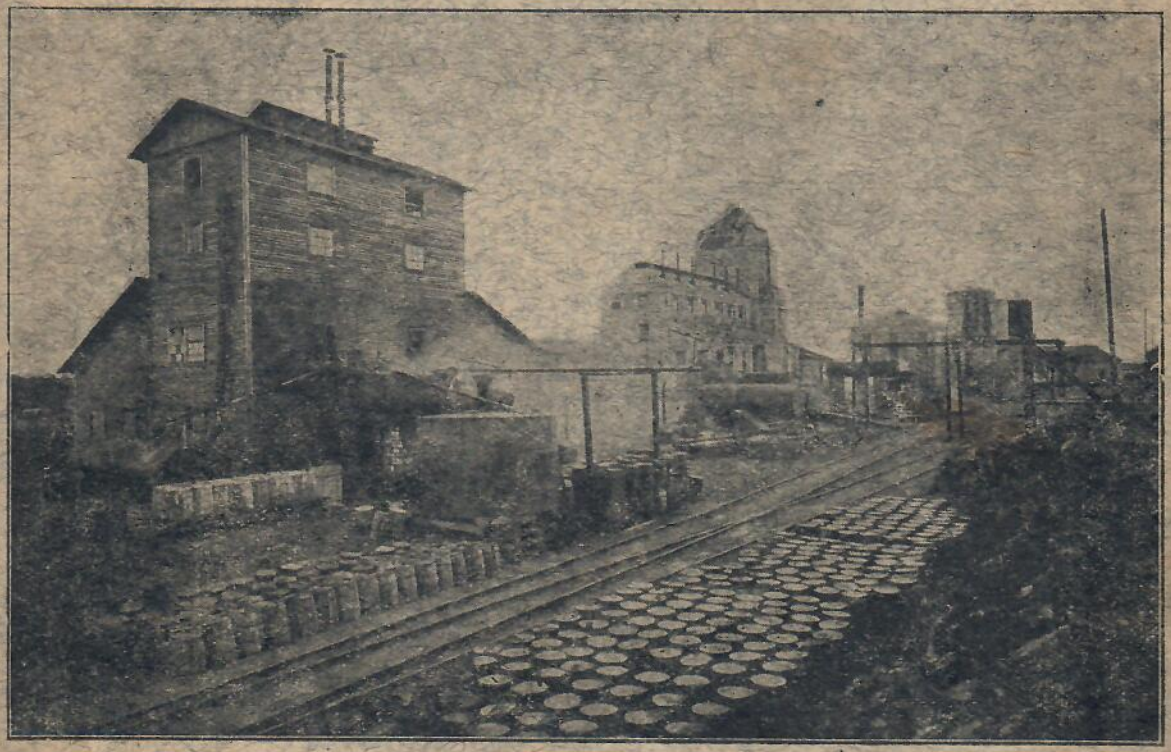
EESTI KEEMIKUTE SELTSI

10 AASTA JUUBELI

ALBUM

29.



Kohtla-Järve õlitööstus

TALLINNAS
1929

Igasuguseid

lõhkeaineid,

lõhkekapsleid,

süütenööre,

elektri-süütajaid mäetööstustele, kivimurdudele, põllu- ja metsamajandusele, sõjaväelisteks otstarveteks jne.

muretseb korralikult oma tööstusest odavaimate hindadega

A/s. «LIGNOZA»

Katowice (Ülem-Sileesias)

Vabrikud:
Krywald, Pniowiez, Alt-Bierun

D. LEBEDEV,

ainuesindaja Eestis

Tallinn, Imanta 4, tel. 27-15

Riigi Põlevkivitööstus

Juhatus ja müügibüroo: Tallinn, Valli tän. 4
Telegr. aadress: „Peapõlevkivi" Kõnetr. 10-85 ja 11-62

Kaevandused ja õlivabrik: Kohtla-Järvel ja Kukrusel; õlisaaduste ladu: Tallinna sadamas

Läbimüük 1928. aastal:

345477 tonni põlevkivi, 5484 tonni põlevkivi-õlisid ja bituumenit

Riigi Põlevkivitööstuse saadused:

põlevkivi — kütteks;
tooresõli,
kütteõli,
rasked õlid ja bituumen („Estobituumen") — teedetegemiseks, katusepapitööstustele ja isolatsiooni otstarbeks;
imbutusõlid ja fenolaat — puukonserveerimiseks;
põlevkivi-karbolineum „Estokarbolineum",
katuselakk (katusetõrv),
raualakk (asfaltlakk) ja asfaltmastiks.

Ärakiri.

Stomatoli vabrik Stokholm-Tallinna poolt valmistatud **suuvee STOMATOL'i** uurimine näitas, et selle lahjendised kuni 1% avaldavad antiseptilisi toimet ja surmavad stafülokokke, streptokokke ja b. typhi abdominalist kuni 5 min. kestvusel ning takistavad paljude teiste suus leiduvate mikroobide sigimist.

STOMATOL'i nõrgalt leheline reaktsioon neutraliseerib mikroobsete protsesside toimel suus tekkiva happe, soodustab hammaste puhastamist rasva ning valkusid sisaldavast kattest, ning takistab seega suus toimuvaid hammastele kahjulikke protsesse.

Tartu, 11. VI 1928.

Tempel:
Bakterioloogia kabinett
Tartu Ülikool

Tartu Ülikooli bakterioloogia
kabineti juhataja: **Prof. Schlossmann.**
(allkiri.)

STOMATOL hambapasta, suuvesi.

TALLINNA EESTI KIRJASTUS-ÜHISUSE

väljaandel ilmuvad:

«PÄEVALEHT» — Vabameelne, kodanlik, rahvuslik poliitiliselt erapooletu igapäev ilmuv ajaleht. Kõige suurem, sisurikkam ja loetavam ajaleht Eestis. Iseäranis silmapaistev oma kuulutuste poolest, mille rohkus ületab kõik teised kohalikud lehed kokkuvõetult.

«LASTE RÕÕM» — Ainuke iseseisev lasteajakiri Eestis.

TALLINNA EESTI KIRJASTUS-ÜHISUSEL

on kõige suurem graafikatööstus Eestis. Trükikoda, litograafia, tsinkograafia, ofsett-trükk, kõitekoda. Kõige suuremad ja täielikumad rotatsioonmasinad, kiirpressid ja ladumasinad. Kõige mitmekesisem trükitähtede valik.

TALLINNA EESTI KIRJASTUS-ÜHISUSE

raamatukauplustel, Jaani tän. 6 ja Pikk tän. 2, on kõige suurem raamatu-, kirjutusmaterjali- ja paberiladu Eestis.

TALLINNA EESTI KIRJASTUS-ÜHISUS ASUB:

Tallinn, Pikk tän. 2, oma majas. Telegrammi-aadress: «PÄEVALEHT» Tallinn.

A/S. «prov. JULIUS LILL»

Rohukauba-suurlaod ja keemialaboratooriumid

TARTU, NARVA T. 6 -.- TELEFON 1-66

Saadaval suurel ja väikesel arvul kemikaale

Reaktiive
Katseklaase
Kolbe
Portselan-tiigleid
Leßtreid
Mikroskoope
Škaapeleid, kääre, pintsette jne.
Päevapildi-aparaate ja tarbeid
Kosmeetikavaßendeid ja parfüüme.

Osakonnad: Tartu, Rüütli tän. 10, telefon 5-49
Tallinn, V. Viru t. 15, „ 12-88

Veel paljudele on teadmata, et ka siin, omamaal valmistatakse **head, vastupidavat ning ühtlasi odavat kaupa,** seepärast nõudke Eestis ainult meie vabriku saadusi, nagu

crêpe de Chine ja Veloutine, siid-, mantli-, voodri- ja kübarariideid,
siid-, makko-, floor- ja villaseid naiste- ja lastesukki ning meestesokke,
siid-, villaseid ja puuvillaseid trikooriideid,
kõlapitse,
spordijakke, võrksärke ja supelkostüüme, igasugu salle, kaelasidemeid, koetud sidemeid, siidirips-, vitsel- ja korporatsioonipaelu, kummipaelu ja pesusakke.

Paelavabrik

TALLINN **„RAUANIIT“ A.-S.** TALLINN

Kõrge, keemiliselt kontrollitud kvaliteediga:

kütte-, valgustus- ja määrdeõlid;

muld- ja keemilised kattevõimelised värvid

müügil en-gros

EESTI TARVITAJATEÜHISUSTE KESKÜHISUS

Tallinn, Lai tänav 39/41.

EESTI PARIM BISKVIIT

AKTSIA SELTS

GINOVKER & Co

TALLINN

EESTI KEEMIKUTE SELTSI

ALBUM

SELTSI
10 AASTA JUUBELI
PUHUL

EKS

TALLINNAS
1 9 2 9

Sissejuhatuseks.

Mida kaugemale sammub inimsugu ajaga kaasa, seda mitmekesisemaks ja mitmekesisemaks areneb tema elunõuete kompleks, ja muutub vältimatuks, kasutada uusi ja ikka uusi inimmõistuse kultuurilisi saavutusi ning rakendada loodusejõude inimsoo teenistusse. Kui veel ajaloolises minevikus üks inimene suutis valitseda kõiki teadusi, kui võis juttu olla teadmiste kompleksist kui tervikust — siis jaotab tänapäeva raamatukoguasjandus seda tervikut juba kümnendsüsteemi järele, märkides selle liike ja alajaotusi 5—6-kohaliste arvudega.

Samuti on keemiateaduski (ühes rakenduskeemiaga) tänapäevani sellaselt kasvanud ning tema teaduslikkude ning rakenduslikkude probleemide arv nii määratu suureks, et üksi sel alalgi juba töö jagunemise äramärkimiseks alajaotuste järele sama abinõu kohaldub. Kuid, nagu ikka, pole üheski tegevus täiesti rippumatu teiste tegevusest ja tööst, vaid nagu ühiste niitidega seotud. Ja et koostööle, seega ka igaühe tööle üksikult, kaasa aidata, ühisel jõul edu eest võidelda, tööd otstarbekalt korraldada ja uusi ideid edasi kanda, läbikäimist ja ühist arusaamist luua ja alal hoida ühiste ideedega seotud inimeste vahel — on tekkinud nii mitmesuguseid kutseühinguid ja selise.

Sel eesmärgil asutati ka Eesti Keemikute Selts 10 aasta eest, kes seega käesoleval aastal oma 10-aastajuubelit pühitseda võib. Selle äramärkimiseks on ka käesolev album ilmunud. Kuid seltsi asutajad nägid seltsi eesmärki mitte üksi nois, eeltoodud piires, vaid seltsi ning tema liikmete eesmärkidesse kuulub ka meie keemiatööstuse elustamine ja arendamine — peale liikmete vaimlise toetamise, kutsealalise arendamise ning kutseõiguste kaitsmise ja ühenduse loomise ja alalhoidmise nii omamaa keemikutega kui rahvusvaheliste keemiaorganisatsioonidega.

Selts ongi ka Rahvusvahelise Keemiaunioni liige, kelle kaudu ollakse ühenduses välismaade keemiaorganisatsioonidega, saadakse informatsiooni rahvusvahelise tähtsusega küsimuste ja sündmuste kohta nii teadusliku kui rakendusliku keemia alal. Samuti on seltsil võimalus oma esindajate kaudu viimaseist ka osa võtta. Nii oli hiljuti, 13.—19. oktoobrini s. a., seltsi esindaja osa võtmas 9. rahvusvahelisest tööstusliku keemia kongressist, mis Keemiaunioni korraldusel seekord ära peeti Barcelonas, Hispaanias. Sellest on lühike ülevaade ka käesolevas albumis avaldatud, millest on näha, kui suurt huvi tuntakse üldiselt keemiateaduse ja -tööstuse vastu. Ja õigustatult: haarab ta ju kõik nähted ja protsessid, mis ainete valmistamisega või üldse nende omaduste ja sisulise moondumisega seotud on.

Kuigi meil pole võimalik korraldada sarnase rahvusvahelise tähtsusega kongresse, on siiski need teostatavad sisemaalise ulatusega, nagu seltsi korraldusel 23. ja 24. novembril k. a. Tallinnas ärapeetav I Eesti Keemikute Päev, mis seltsi 10-aastajubileumiga ühilasi aset leiab, et tagasi heita pilku meil keemia alal tehtud tööle ja saavutistele, kokkuvõtteid teha sellest ja uusi ideid üles seada meie põlevamate päevaküsimuste kohta. Ja neist ei ole puudu. Vajab ju meie keemiatööstus veel palju tööd, närvepingutavat loovat tööd ja korraldamist selleks õigete põhimõtetega ja vastavate teadmistega varustatud eriteadlaste poolt, igaüks omal alal; samuti õppekorralduski.

Ja mitte üksi eriteadlaste pooli, vaid siin peavad ka tööstus- ja kapitaliringkonnad ise kaasa tõmbama. Peab valitsema tarvilik koostöö kapitali, tehnika ning teaduse vahel: ühenduses on jõud! Puudub koostöös üks neist tegureist — on meie tööstuse kasvamine ning võistlusvõimeline arenemine võimatu nüüdsel tehnika ja teaduse suursaavutiste ajajärgul, mille läbistab punase joonena ökonoomsuse põhimõte. Teaduse (siia arvatud ka tehnika) ja kapitali k o o s t ö ö teeneks tuleb lugeda Saksa, Ameerika, Prantsuse, Inglise, Norra j. t. keemiatööstuse määratut arenemist. Viimasel ajal on ka seda huvi meie tööstuses märgata, luua seda koostöösid vastavate eriteadlaste töölerakendamise teel, ja nii mõneski on sellega

algusi tehtud, kus see koostöö senini ehk puudus. Samuti on tunda ka meie kapitali ja tööstuse huvi meie oludesse kuuluvate keemia-tehniliste probleemide uurimise ja nende lahendamise vastu selleks eriti ettevalmistatud töötöudude koostöö abil, mis on mõõdapäästmatu võistlusvõimeliseks tegutsemiseks.

Et ühisel jõul tarvilisel ja igale võimalikul määral seltsi poolt omaksvõetud eesmärkide ja ideede teostamist ja head kordaminekut soodustada, on soovitav, et needki keemiaerihariduse omandanud kodanikud koonduksid Eesti Keemikute Seltsi ümber, kes senini sellest veel ehk mingil põhjusel eemal on seisnud. Sel teel on võimalik igaühel kokku kanda ühiseks tööks neid mõtteid ja seda töötöudu, mis ehk kasulikud võiksid olla, ja ära kasutada seal, kus see tarvilik ja otstarbekas on. Sest iga liige on osa seltsist, ja ühiselt kokku tulles ning ühisel jõul üksmeelselt edasi tõmmates võib palju korda saata loova ning ülesehitava töö kasuks ja meie majanduselu eduks. Et seltsi liikmete arv ka järjest on tunduvalt kasvanud, on näha, et see arusaamine keemikuteperes ka üldiselt valitsemas on. Ühtlasi sellega osutab loomulikult ka seltsi tegevus järjest kasvavat tõusu. Kuid meie loodusvarade kasutamis- ja ümbertöötamisprobleemid, samuti teisedki küsimused, nõuavad veel palju loovat tööd. Peame valvel olema ja püüdma rakendada ning ära kasutada välismaade teaduslikkude ja tehniliste uurimuste saavutusi.

Käesoleva albumiga tahab selts osalt tutvustada ka avalikkust nende tööde ja mõtetega, mis meie keemikuteperes praegu huvikeskkohaks on, samuti tutvustada uuemate, osalt päevaküsimustena püsivate ja originaalsete, esmaselt trükis ilmuvate meie keemikutepere teaduslikkude tööde tulemustega, püüetega ja tööviisidega, mille raskekaalased saavutised järkjärgult arenevad rakendatavaiks tööstusseegi. Osa päevaküsimusi aga leiab käsitamist Keemikute Päeval, mis ühtlasi albumi ilmumise ajal Tallinnas aset leiab.

Selts tänab kõiki, kes albumi väljaandmisele kuidagi kaasa aitasid, ja loodab, et käesolev seltsi väljaanne leiab albumi lugejaskonnas elava ja heasoovliku vastuvõtu ning et esitatud tööd, püüded ja mõtted leiavad asjalikku hindamist ja et see võiks olla juhiseks järgnevaile seltsi väljaandeile.

Tallinnas, novembril 1929.

Kõige lugupidamisega

Eesti Keemikute Seltsi juhatus.

Jooni keemia ja tőőstuse koostőőst.

P. Kogerman.

Teotsedes aine ja tema omaduste muutumustega tungib keemia meie igapäevasesse ellu ja paljudesse tööstusharudesse. Kasutades keemilisi ja füüsikalisi meetodeid võib keemik mõne tunni jooksul produtseerida aineid, mille valmistamiseks loodus vajab aastasadu. Tõeliselt toetub meie elu keemilistele protsessidele, kuid harilikult ei analüüsita neid nähteid keemiku seisukohalt; keemia kui teadus ühelt ning keemilised protsessid meie elus ja tööstuses teiselt poolt näivad mitte-eriteadlasele kahe isesuguse asjana.

Keemiatööstuse saadusi tarvitame iga päev, keemilisi protsesse, näiteks seebikeetmist, veinivalmistamist, värvimist jne., toimetame kodus mehaaniliselt, seejuures unustades keemiku osa mainitud protsesside leiutamises või arendamises; vähesed teavad, et üht või teist protsessi võib keemiku nõuandel parandada või tulusamaks muuta. Ses peitubki vahe süsteemitud teadmiste — teaduse — ning tavalise mõtlemisviisi ehk teadmiste vahel.

Kuivõrt mitteteadlik on harilik kodanik keemia tähendusest, selgitab katkend Ameerika ajakirjast: *Efficiency Magazine.*

„Mis läheb mulle keemia korda?“ ütles Mr. Puupea, silmitsedes käesolevat lehekülge — keemiliselt valmistatud paberile keemilisel teel saadud trükimustaga trükitud ridu.

Olles üles käärinud keemiliselt pleegitatud särgi varrukad, nööris ta kinni keemiliselt pargitud nahast kingad ja vaatas tänavale läbi aknaruudu, mis saadud keemiliste protsesside abil. Tänaval nägi ta keemiliste protsesside kaudu valmistatud leibadega täidetud leivavankrit ning kaarikut, millega veeti keemiliselt valmistatud siidkangaid. Ta võttis keemilisel teel valmistatud pliiatsi ja tegi mõned märkused märkmikku, mis oli köidetud keemiliste protsesside abil valmistatud kunstnahasse. Siis pani ta pähe oma keemiliselt värvitud kübara, astus tänavaasfaldile, mille valmistamiseks kasutatud keemilisi protsesse; ostis penni eest ajalehe, mille trükkimiseks tarvitatud keemilisi protsesse, ja sammus oma kontorisse, kus ta kauples keemilise ainega — kivisöega.

„Ei,“ lisas ta juurde, „iseenesestki mõista, keemial pole minuga midagi tegemist.“

Iga kord pole teadmatuses süüdi „härra Puupea“, vaid osalt meie koolgi, osalt aga ka keemikud ise, kes tarvitavad harilikule kodanikule arusaamatut „keemilist“ väljendusviisi. Põhjust pole aga vabandada neid tööstureid, kelle tegevusala on rajatud keemilistele protsessidele ja kes seejuures siiski kõnelevad nagu ülalmainitud mister Puupea.

Ülevaate hõlbustamiseks loendame siinkohal tähtsamaid keemiatööstuse harusid, millest on enamik meie kodumaal esindatud: 1) õlle- ja

2

piiritusetööstused, 2) väetisainete-, 3) naha-, 4) puupapi- ja paberi-, 5) keraamika-, 6) tiku-, 7) liimi- ja želatiini-, 8) lõhkeainete-, 9) tsemendi-, 10) kummi-, 11) lõhnaõlide- ja seebi- ning 12) mineraalõlitööstused, kuhu kuuluvad allikanafta-, põlevkiviõli-, pruun- ja kivisöe destilleerimise tehased. Edasi: 13) gaasivabrikud ja koksiahjud, 14) klaasivabrikud, 15) põllusaaduste ümbertöötamise tehased, 16) tekstiil- ja rida muid tööstusalasid.

Loendist selgub, kui laialdane on keemiatööstus ja kui sügavale tungivad keemilised protsessid meie ellu. Välismail on seetõttu ka keemiale antud vääriline koht keskkooli õppekavas, ja ülikoolid võistlevad teineteisega keemialaboratooriumide suurusega ning sisseseadude (varustuse) täielikkusega.

Kuna tavaliselt keemiku tegevus laiematele hulkadele jääb varjatuks, astub ta seda reljeefsemalt esile mõnedel puhkudel, nagu möödunud maailmasõjapäevil.

„Meie kõik teame," ütles sir Alfred Mond, Briti tööstuse tähtsamaid kujusid, 1921. aastal Briti Keemia Seltsi aastapäeval, „et sõja ajal, kui juhtusid suurimad raskused, olid inimesed, kes kunagi polnud mõelnud keemia üle, üllatatud, et nad peavad pöörduma keemikute ja inseneride poole küsimuste lahendamiseks, varustuse muretsemiseks ning sõja võitmiseks. Ma olin tõesti veendunud, et see õppetund, mis veel meie kõrvus kumiseb, kõiki sunnib tunnustama, et teadus ja uurimine pole väheste ajaviide ega vanakeste tembutamine, vaid rahvuse olemasolu elulisi vajadusi."

Rahu ajal kaob aga kahjuks keemik ärimehe ja töösturi varju, tema tegevus ei torka publikule silma. Ometi ei saa salata, et just keemik (sõna laiemas mõttes nii puhtkeemik kui ka insener-keemik) osutub selleks salapäraseks vedruks, mille pingest oleneb keemiatööstuse edukas käik.

Euroopa keskriikide, eriti Saksamaa, eeskujul hakkasid pärast maailmasõda ka Inglismaa ja Ameerika Ühendriigid omamaa keemiatööstust energiliselt arendama. Endisele „silmaga ja kämblaga" mõõtmisele ning isa-isadelt päritud protsesside kordamisele rajatud tööstus ei suuda võistelda moodsa tehnika saavutistega varustatud tööstusega. Tööstusi, mis toevad iganenud protsessidele või mille toodetel puudub sisemaal turg, ei saa võistlusvõimelisteks muuta „vabade krediitide" ja kaitsetollide abil. Niisugused tööstused, millest mõned ka Eestis leiduvad, peab võimalikult kiirelt ümber korraldatama või likvideeritama.

Võistlus maailmaturgudel on viimastel aastatel eriti terava kuju omandanud. Saksa, Prantsusmaa, Briti ja Ameerika Ühendriikide suurtööstused kokku võivad kogu maailma tarviduse mitmel alal rahuldada. Kas peavad siis teised riigid jääma ainult ostjateks?

Teatud aladel on see olukord paratamatu, näit. Balti riikides niinimetatud raske-keemiatööstuse ja metallurgia suhtes. Paljudel aladel on aga ka väikeriigid võistlusvõimelised.

Meie aja tööstuse võistlusvõimet aitavad tõsta peale kapitali veel muud tegurid, millest tähtsamad on tööstusprotsesside otstarbekohane valik, kus võimalik protsesside mehhaniseerimine, ja produktsiooni organiseerimine ehk, nagu ütlevad ameeriklased, *„scientific management"*. Loomulikult erineb suurtööstuse „produktsiooni organiseerimine" väiketööstuse omast ja seetõttu ei kõlba iga kord „ameerika meetodite" rakendamine Euroopa ja teiste maailmajagude väiketööstustes.

„Produktsiooni organiseerimine" osutub sedavõrt laialdaseks mõisteks, et tema lähem selgitamine ei mahu käesoleva kirjutise piiridesse. Tähen-

dame siinkohal vaid niipalju, et produktsiooni organiseerimise oluliseks osaks osutub r a k e n d u s u u r i n g *(applied research)*.

Populaarsemaks sõnaks Ameerika tööstusringkondades on saanud u u r i m i n e või lihtsamas mõttes u u r i n g, mis haarab nii puhtteaduslikku uurimist kui ka rakendusuurimist, nagu turukonjunktuuri uuringut jne. Teaduslikud ja rakendusuurimised on sageli üksteisega niivõrt seotud, et raske on öelda, kus üks lõpeb ja teine algab: on ju sisult mõlemad sarnased, vahe määrab vaid otstarve.

Meil suhtuvad paljud äri- ja tööstusringkonnad ülikoolitöösse kahjuks umbusklikult, vaadeldes seda „eluvõõra" nähtusena, olles teadmatud tõsiasjast, et mida sügavamale tungib teadus tööstusse, seda põhjalikum on tööstuse muutumine ja arenemine. Tsiteerime siinkohal meeleldi Ameerika tööstuste esindajate arvamusi:

„Kõige suuremaks osutub edu nois tööstusis, mis tuginevad peamiselt teadusele" (elektri- ja keemiatööstused).

„Tänapäeva uues võistluses tuleb võitjaks see tööstus, mis püüab teha teadust oma sulaseks" (vt. *Journ. Ind. Eng. Chem.*, Vol. 20, 1928, lk. 783).

Seetõttu korraldavad paljud välismaa tööstusorganisatsioonid oma tehastes „uurimisosakondi" või töötavad kontaktis mõne kõrgema õppeasutise vastava osakonnaga. Praktiline ameeriklane, samuti kui iga teise maa tööstur, ei kulutaks raha asjata uurimislaboratooriumide asutamiseks ja alalhoidmiseks, kui ta ei usuks, et uurimine ja puhaskasu käivad käsikäes.

„Tööstusühingute juhatajad peavad käsitlema uurimistööd samas valguses, nagu iga muudki tulunduslikku projekti, ning peavad otsused rajama loodetavale tulule", kirjutab Ameerika tööstuse esindaja C. S. Miner. (Vaata J. Ind. Eng. Chem. Vol. 20, lk. 1069).

Rakendusuuring ei tohi muutuda lihtsaks tehniliste ja statistiliste andmete hankimiseks, ta peab olema l o o v t e g u r või püüe leiutada midagi u u t, mida vajab publik või inimkond, ja äri tulud väljendavad publiku arvamust selle püüde tulemuste kohta. Seetõttu on elujõulisem ja tulutoovam tööstus, kus leiutaja, insener ja vabriku juhataja töötavad tihedas kontaktis. Tavaline vastuväide tööstuse ja teaduse koostöö kohta meil kui ka mõnel pool mujal on, et „niisugust l u k s u s t võivad omale lubada ainult suured organisatsioonid", meil rõhutatakse „kitsaid olusid" jm. Kahtlemata on oludel suur tähendus, kuid tööstusalasid määrab sageli juhataja ettevõtlikkus, organiseerimisvõime ja tööstusprotsessi põhjalik tundmine, mis toeb uurimisele. Rakendusuurimine on kasulik igas ettevõttes, vaatamata selle suurusele.

Tehnika arenemine mõjustab iga tööstusettevõtet, vastav uuring tööstuses endas aitab ettevõtet ajaga sammu pidada. Tehnilist ehk rakendusuuringut võib vaadelda tööstuse seisukohalt e r i t e g u r i n a, nagu näiteks reklaami, mille tasuvus oleneb otstarbekohasest käsitlemisest.

Ka puhtteaduslik uurimine pole „eluvõõras", nagu arvavad mõned ringkonnad. Käsitledes keemilisi tasakaalu-reaktsioone ütles L e C h a t e l i e r juba neljakümne aasta eest: „Need kaunis teoreetilist laadi uurimised on hõlpsamini rakendatavad kui seda tavaliselt ustakse. Keemilised tasakaalunähted etendavad kapitaalset osa kõikides keemilis-tehnilistes operatsioonides" [vt.: *Ann. mines*, 13, 157 (1888)]. Edasi jutustab sama õpetlane, kuidas Inglise töösturid, püüdes tõsta „kõrgahjude" soojuse kasutatavust, ignoreerisid tasakaalunähet rauamaagi taandamisreaktsioonis, suurendasid

ahjude dimensioone, kuid soojuse kasutuvuse tõus osutus nulliks, ning asjata olid kulutatud tuhanded naelsterlingud.

Puhtteadusliku uurimise viljaks osutuvad järgmised keemiatööstuse harud: rasvade kõvendamine, sünteetiline puupiiritus, sünteetilised värvained, kunstsiidi jm. tööstusharud. Senini toimetati teaduslikku uurimist ülikoolides, lähtudes motiividest, mis kaugel seisavad „dividendi" lootusest. Tänapäev korraldatakse teaduslikku uurimist ülikoolide kõrval ka tööstusettevõtetes. Iga teadusliku leiutise kasutamise võimalus on õieti ajaküsimus. Paljude suurtööstusorganisatsioonide ajalugu näitab, et nad mitte seepärast ei hoolitse uurimistöö korraldamise eest, et nad on suured, vaid et nad uurimistöö kaudu s a i d suureks.

Ülaltoodust peaks selge olema keemiku ja insener-keemiku osa keemiatööstuses.

Uurimise korraldamisega on seotud rida küsimusi, millest siinkohal vaid kaht puudutame: esiteks inimmaterjali ettevalmistamine uurimistööks — rakendusuurimiseks — ja teiseks nende eriteadlaste kasutamine tööstuses. Keemiku tegevuse viljakus oleneb suurel määral tema ettevalmistusest. Uuemal ajal hakkab ikka enam ja enam läbi lööma arvamus, et kitsas eriharidus (liiga varajane spetsialisatsioon) halvab keemiku teguvõimet edaspidises elus. Tööstuse jaoks treneeritav keemik peab ülikoolis võimalikult laialdase ja põhjaliku ettevalmistuse saama teaduslikes distsipliines, ainult peale seda võib ta anduda mõnele erialale. Insener-keemik peab aga veel tundma mehaanikat ja teisi rakendusteadusi, teda tuleb juba ülikoolis tutvustada tööstuse nõuete ja probleemidega. Sellest järeldame, et igas riigis igakülgselt (nii teoreetiliselt kui ka praktiliselt) ette valmistatud keemikud osutuvad hädatarvilisteks tegelasteks riigi tööstus- ja tulunduslikkude ettevõtete ülesehitamisel. Meil käiakse ses suhtes hoopis iserada: 1924. a. k e e l a t i seadusandlikult just rakendusliku osa õpetamine keemikutele Tartu Ülikoolis ja Tallinna Tehnikumis! Olukord on kujunenud õige koomiliseks: ühelt poolt heidavad ülikoolist eemal seisvad ringkonnad meie kõrgemale õppeasutisele „eluvõõrast" õppelaadi ette, teiselt poolt keelab meie seadusandlus seda „elulist" osa õpetamast keemikutele. Nimetatud puudust parandavad mõned keemikud ise pärastises elus, omandades tarvilised tehnilised teadmised tööstuses, kuid siin tuleb sama vaenlane iganenud seaduste näol ja k e e l a b k a k o g e n e n u d k e e m i k u t e l töötamise tööstuses vastutavatel kohtadel. Isegi r o h u t e a d l a s e d v õ i v a d m e i e s e a d u s t e j ä r g i k e e m i a t ö ö s t u s i*) j u h a t a d a, nagu näitab halekuulus A.-S. „Heliose" lugu, mitte aga selleks eriliselt ette valmistatud keemikud. Sageli kurdetakse, et meie demokraatlikus vabariigis teatud bürokratismi vaim valitsevat, kus inimesi ei hinnata mitte nende teadmete ja võimete, vaid diplomite järgi, keemikute puhul peab küll tähendama, et see bürokratism osutub „selektiivseks", kus ühele diplomile antakse suur eesõigus teise suhtes (ma mõtlen siin muidugi sama tegevusala). Niisugune olukord on kahtlemata ebaloomulik.

Võistlusvõimetut tööstust ei hoia likvideerimise eest kõrged kaitsetollid ega tööjõudude madalad palgad. Need on vaid ajutised hädaabinõud. Tööstuse tervenemine peab algama s e e s t p o o l t — tööstuses eneses, ja siin peavad ekspertiis ja rakendusuuring andma oma otsuse. Kahjuks pole meie

*) Kui mõne tehase nimetusesse keemia kõrvale ka „farmatseutiline" pannakse, ei muuda see veel keemiliste operatsioonide laadi.

tööstu rite enamik küllalt veendunud rakendusuuringu vajalikkusest ning pole küllalt teadlik nendest potentsiaalsetest võimalustest, mida meie kodumaa suudaks sel alal pakkuda.

Keemiatööstuse tervenemine võib ainult siis alata, kui meie kapitali kõrval tööstusesse juhime ka „värsket verd" algatusvõimeliste ja otstarbekohaselt treneeritud keemikute ja inseneride näol. Selleks tuleks nimetatud eriteadlasi ette valmistada meie kodumaal ja juba olemasolevaid tööjõude võimaluste piirides rakendada töösse.

Eeskätt tuleks seadusandlikus korras: 1) kaotada keemikute kutseõiguste suhtes maksvad kitsendused; 2) restaureerida Tartu Ülikoolis keemia-tehnoloogiline osakond ja 3) võimalikult kiiresti lahendada kõrgema tehnilise hariduse korraldamise küsimus.

Et Eestis väheste eranditega elujõulisteks osutuvad väike- ja keskmised tööstused, ei suuda need ettevõtted igaüks omaette rakendusuuringut korraldada, vaid siin tuleks koordineerida kõrgema õppeasutise tööd, eriti laboratoorses uuringu osas, meie tehaste nõuetega, vastavalt riigi- ja eraettevõtete kandejõule.

Ülevaade struktuurtüüpide jaotusest perioodilises süsteemis.

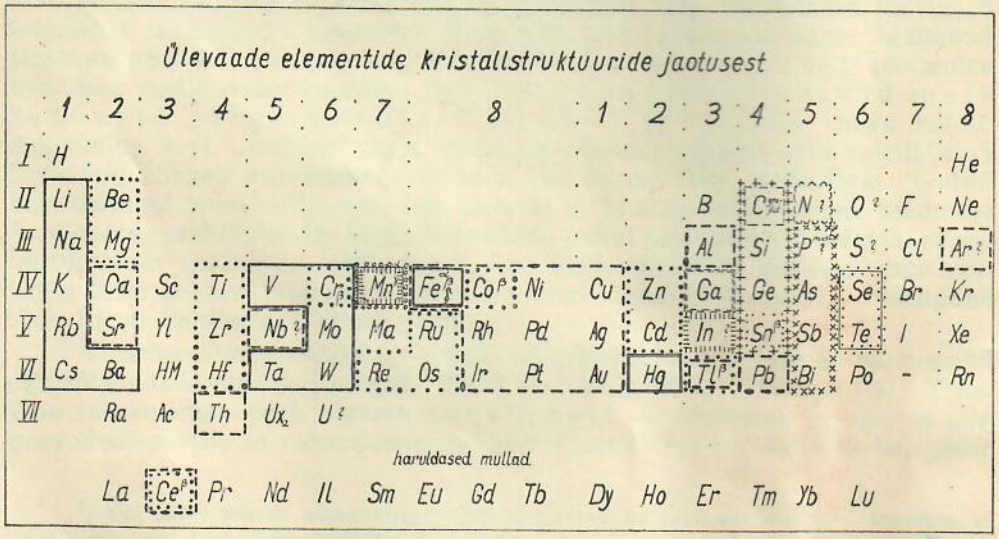
Harald Perlitz.

Sisu: Kirjanduses olevate andmete najal on koostatud ülevaatlik tabel kristallide struktuurtüüpide jaotusest elementide perioodilises süsteemis ja struktuurtüübid näitlikustatud jooniseis.

1. Kiiritamise saavutusi. X-kiirte kimbuga valgustatud keha hajutab temale langeva kiirte kimbu. Hajakiirte sihtest ja intensiivsusist võib otsustada, kas kiiri hajutav keha on amorfne või kristalliline. Viimasel juhul võib sagedasti määrata hajutava kristalli struktuuri. Struktuuri all on mõeldud siin kristalli moodustavate aatomite vastastikused asupaigad ja kaugused. Sellane struktuuri määramine lihtsustub keemiliselt lihtjaste ja kristallograafiliselt kõrgesümmeetriliste ühendite puhul. Esimene tingimus on täidetud iseendast elementide juures, ja neist on valgustatud senini X-kiirtega struktuuri määramise otstarbel 57. Kuna 7 elemendi puhul polnud võimalik määrata otsustavalt nende struktuuri hajakiirte fotodest, on küsimus lahendatud üheselt 50 elemendi puhul. Seejuures osutus, et määratud 50 elemendi seas esineb 14 erisugust struktuurtüüpi.

2. Struktuurtüüpide jaotus. Uuringute saavutusist ja üksikute struktuurtüüpide jaotusest annab ülevaate järgnev, vastavalt märgistatud elementide perioodiline tabel.

Tabel. *)



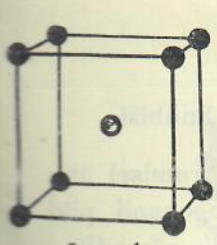
*) Tabeli kohendamisele aitas kaasa stud. math. Ella Veske.

Kuna üldiseks aluseks oli tabeli koostamisel P. P. Ewald ja C. Hermann'i koguteos [1]), on andmed Rb, Cs ja Sr kohta pärit Erna Vohsen'ilt [2]), Ba kohta G. L. Clark, A. J. King ja J. F. Hyde'ilt [3]), Re kohta V. M. Goldschmidt'ilt [4]), Hg kohta M. Wolf'ilt [5]), Tl—β kohta Sinkiti Sekito'lt [6]) ja N kohta L. Vegard'ilt [7]).

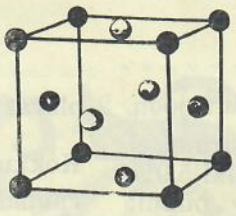
3. Märgised. Tabelis on tarvitatud märgiseina raamimisi, nonpareil-kursiivi ja küsimismärke. — Kuna märgiseita elemendid pole valgustatud senini veel X-kiirtega struktuurimääramise otstarbel, on märgistatud elemendid uuritud sellase kiiritamisega. Et struktuurtüüpide poolest erinevad elemendid on raamistatud eriliselt, samastruktuurilised aga samataoliselt, siis pakub eelolev tabel ülevaate struktuurtüüpide jaotusest perioodilises süsteemis. Torkab silma, et struktuurtüüpide jaotus pole juhuslik, et jaotuses võib märgata teatavat süsteemi: Enamasti struktuurtüüpe tähistavad raamid ei ümbritse üksildasi elemente, vaid haaravad elementide rühmi, näidates, et *naaberelemendid eelistavad ühesuguseid struktuure*. Samuti hakkab silma, et samastruktuurilised rühmad arenevad päämiselt vertikaalis, põhjendades väidet, et *üldiselt on samaveerulised elemendid samastruktuurilisedki*, näiteks: alkalid, süsinikuveerg, lämmastikuveerg. — Nonpareil-kursiivi on tarvitatud vajaduse korral polümorfsete teisendite struktuuride eristamiseks. Nii näitab märkus „must" fosfori puhul, et mustfosfor on arvatavasti samastruktuuriline As, Sb ja Bi'ga. Analoogiliselt määravad siseraamid Cr, Mn, Fe, Co, C, Sn ja Ce puhul loeteldud elementide nende polümorfsete teisendite struktuurid, millede sümbolid on siseraames, kuna välisraamid annavad α-teisendite struktuurid Cr, Co, Sn ja Ce puhul, γ-teisendi oma Fe puhul, teemandi oma C puhul. Küsimismärgid tähendavad, et vastavate elementide struktuurid pole veel selgunud otsustavalt.

4. Ühikrakud. Erisuguseile raamele vastavaid struktuurtüüpide ühikrakke näitavad alljärgnevad perspektiivjoonised.

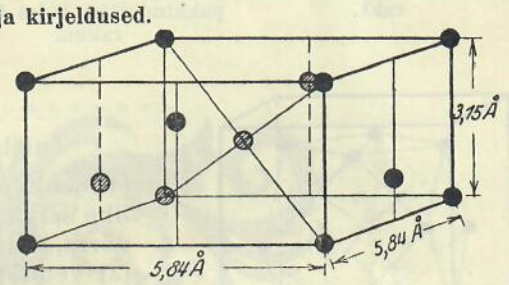
Joonised*) ja kirjeldused.



Joon. 1.
Kuubiline ruumkesendatud ühikrakk.

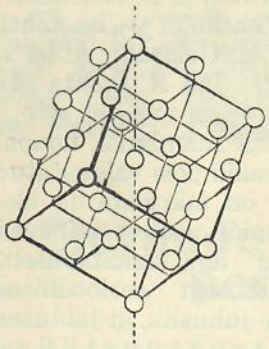


Joon. 2.
Kuubiline tahkkesendatud ühikrakk.

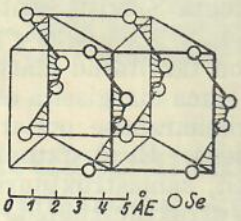


Joon 3. [8])
Inglistina valge teisendi ühikrakk.

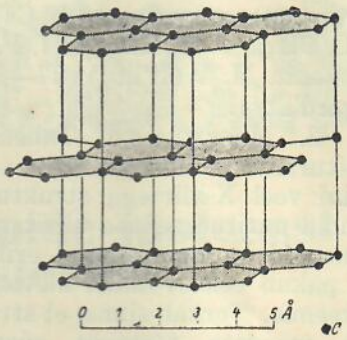
[1]) Strukturbericht 1913—1926.
[2]) Röntgenuntersuchungen an Metallen. Dissertation, Berlin, 1928.
[3]) Physikalische Berichte, 10 (1929) 22.
[4]) Naturwissenschaften, 17 (1929) 134—135.
[5]) Zeitschrift für Physik, 53 (1929) 72—79.
[6]) Nature, 123 (1929) 695.
[7]) Naturwissenschaften, 17 (1929) 543.
*) Fotod jooniseile on valmistanud vanem-assistent E. Neugard ja noorem-assistent A. Altmann.
[8]) H. Mark & M. Polanyi, Zeitschrift für Physik, 21 (1924) 200.



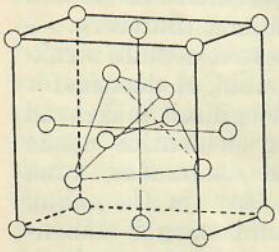
Joon. 4 [9]).
Sb-tüübiline ühikrakk.



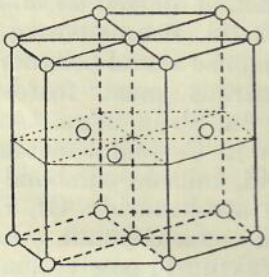
Joon. 5 [9]).
Se-tüübilist kolm ühikrakku.



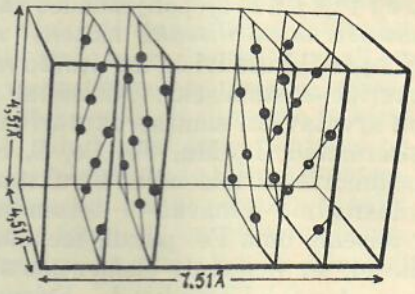
Joon. 6 [9]).
Grafiidi ühikrakke.



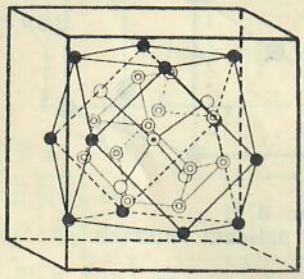
Joon. 7.
Teemanditüübiline ühikrakk.



Joon. 8 [10]).
Heksagonaalse tihedaima pakkimisviisi kolm ühikrakku.



Joon. 9.
Ga ühikrakk.



Joon. 10 [11]). Mn-α ühikraku tsentraalne aatomistik.

Tuletatav joon. 2 olevast kuubist:

(1) kokkusurumisel ühe serva piki 5,9% võrra, Mn-γ puhul;
(2) venitamisel ühe serva piki 6% võrra, In puhul.

Kirjeldus 1.
Tetragonaalne tahkkesendatud ühikrakk.

Kokkusurumisel ühe ruumdiagonaali piki 15,47% võrra [12]).

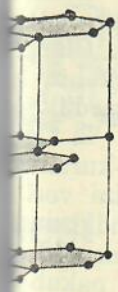
Kirjeldus 2.
Hg ühikrakk.

[9]) Landoldt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, 1. Ergänzungsband, (1927) 394.

[10]) Ch. Mauguin, La structure des cristaux, (1924) 216.

[11]) A. J. Bradley & J. Thewlis, Proceedings of the Royal Society of London, (A) 105 (1927) 468.

[12]) M. Wolf, Zeitschrift für Physik, 52 (1929) 78.



Kirjeldus 3.
Mn-α ühikrakk.

Tuletatav joonisel 2 olevast kuubist, asendades selle iga aatomi $\frac{29}{}$ aatomist koosneva aatomistikuga $\frac{32}{}$, nagu näitlikustatud joon. 10 [13]).

Kirjeldus 4.
N ühikrakk.

Tuletatav joon. 1 olevast kuubist, eemaldades selle keses oleva aatomi ja asendades iga selle tipul oleva 20 aatomist koosneva aatomistikuga [14]).

Kirjeldus 5.
Mn-β ühikrakk.

Reastades sellaseid ühikrakke kõrvustikku, saame ühikrakkest ahela; järjestades ahela ahela taha, moodustame ühikrakkest kihi; ladudes kihi kihile, püstitame kolmemõõtelise kristalli. Mõistagi on mitmekesiste elementide ühikrakud erisuurused, näiteks: suurima kuubilise tahkkesendatud ühikraku servapikkus — Ca oma — on 5,56Å, ja vähima — Ni oma — 3,52Å. Joonestatud ja kirjeldatud ühikrakkude jaotuste jälgimisel ülalkoostatud tabelist osutub, et *elementide seas domineerivad lihtsamad struktuurtüübid*, nagu: kuubiline ruumkesendatud (joon. 1), kuubiline tahkkesendatud (joon. 2) ja heksagonaalsele tihedaimale pakkimisviisile omane (joon. 8). Õige keerulisi struktuurtüüpe (joon. 10 ja kirjeldused 3 ning 4) leiame ainult kahel elemendil: mangani α- ning β-teisendite ja lämmastiku puhul.

Ülikool, Füüsika-Instituut.

[13]) L. Vegard, Naturwissenschaften, 17 (1929) 543.
[14]) G. D. Preston, Philosophical Magazine, 5 (1928) 1228 ja 1225.

Eesti fosforiidi loistamisvõimalus, teda liiva juuresolekul kuumutades.

Jaak Kuusk.

Eesti fosforiidi leiukohad ja tema omadused.

Eesti fosforiidi kiht paljastub teatavasti paekaldal Tallinnast Narvani obolusliivakivis (Alamordoviitsium) erikihina, koostudes liivakivist, milles suuremal määral kuhjunud oboluskaanekesi. Need oboluskaanekesed on ligikaudu ümaravormilised, ja nende läbimõõt on parimal juhusel kuni 3 cm, kuna nende paksus suurimalt 2 mm-ni tõusta võiks. Oma koosseisu poolest aga vastavad nad, väheste lisandustega arvestamata, pea täiesti fluorapatiidile — $3Ca_3P_2O_8$. CaF_2, s. t. nad koostuvad päämiselt n. n. trikaltsiumfosfaadist ja seepärast tulebki eesti fosforiidi all neid oboluskaasi mõista. Liivavabad oboluskaaned on nimelt — kui rauaühendite kõikuvusega mitte arvestada — väga konstantse koosseisuga, sisaldades keskm. 35% P_2O_5, 49,5% CaO, 3,1% F ning peale selle kõikuval hulgal rauaühendeid ja vähemal määral CO_2-hte, SO_3-e, MgO, Al_2O_3 j. m.

Kuna eesti fosforiidikiht, nagu juba tähendatud, õieti liivakivi on, milles suuremal määral oboluskaanekesi kokku kuhjunud, siis on tema keskm. P_2O_5 sisaldavus muidugi madalam kui puhtail oboluskaasil, kõikudes vastavalt fosforiidikihi keskm. liivasisalduvuse kõikumisega. Selle tõttu tõuseb eesti fosforiidikihis ainult harukordselt keskm. P_2O_5-hulk kuni 30%, harilikult aga madalam olles (n. näit. 10—20% P_2O_5). Sarnane suur ja kõikuv fosforiidikihi liivasisaldus on üks tema kardinaalpahedest temast väetisainete saamisel, olgugi et harilikult suurem osa liiva oboluskaantest veel eraldatav on lihtsa sõelumise teel. Nimelt on eesti fosforiidikiht, mida väljavõetult tooresfosforiidiks võiks nimetada, õieti rabe ja murdub, näiteks peale pealiskaudset kuivatamist, kergesti, mille juures vastavalt tooresfosforiidi liivasisaldusele suurem ehk vähem hulk liiva oboluskaanekestest eraldub ja järgneva lihtsa sõelumise teel viimastest eraldatav on.

Kogu liiv pole aga niiviisi siiski eraldatav, kuna üks osa liiva kõvasti oboluskarpidega kokku kittunud on ning tooresfosforiidi purustamisel viimastest ei eraldu. Seetõttu sisaldab sõeludes saadav rikastatud fosforiit parimal juhusel mitte üle 30% P_2O_5.

Näiteks Ülgastes, kus „A.-S. Eesti Vosvoriit" sellel põhimõttel fosforiiti rikastab, sisaldab niiviisi saadud produkt 22—28% P_2O_5 (37—20% liivale vastavalt).

Teiseks tõsisemaks eesti fosforiidi paheks võiks veel lugeda võrdlemisi kõrget rauaoksüüdi hulka (ja tema kõikuvust leiukohtade järele) fosforiidis. Eesti fosforiidi plussiks on aga tema võrdlemisi suur ulatuvus (tagavara) ja tema soodus asukoht, olles piiratud suuremaist Euroopa

liiva

P_2O_5). Sar-
fosforiidikihi
a kardinaal-
inete saami-
suurem osa
eraldatav
Nimelt on
väljavõetult
nimetada,
iiteks peale
st, kergesti,
tooresfosfo-
rem ehk vä-
kaanekestest
sa sõelumise
on.
niiviisi siiski
liiva kõvasti
kittunud on
purustamisel
etõttu sisal-
astatud fos-
itte üle 30%

kus „A.-S.
põhimõttel
ldab niiviisi
P_2O_5 (37—

esti fosforiidi
a võrdlemisi
ka (ja tema
ärele) fosfo-
plussiks on
ur ulatuvus
dus asukoht,
ist Euroopa

põlduharivaist maist, kus ise suuremad fosforiiditagavarad puuduvad: Vene naabermaad, Läti, Leedu, Saksamaa, Soome ja Rootsi.

Täpselt eesti fosforiidi tagavara pole küll võimalik ette tuua, kuna seda üldse väga raske kindlaks teha on. Sest, nagu juba tähendatud, paljastub ta (päämiselt) ainult Eesti paekaldail, kusjuures fosforiitkihi paksus ja selle P_2O_5-sisaldavus kohalt kohale muutlik on, nii et täpset hulka ainult süstemaatilise uurimise teel võiks enam-vähem kindlaks määrata. Sarnased laiemaulatuslikud uurimused aga puuduvad.

Ettekujutuse aga sellest, kui suurte fosforiidihulkadega siin tegemist on, annab see, et kahel paekaldaäärsel maa-alal fosforiiditagavara ligikaudselt kindlaks on määratud, kusjuures leiti, et maa-ala, mis piiratud ühendusjoonega Tallinn-Lagedi-Saha-Kostivere-Kiiu-Tsitre ja rannajoonega, ca. 28.500.000 t $Ca_3P_2O_8$ sisaldab (Oboluskonglomeraadina) ja et teine maa-ala, mis piiratud ühendusjoonega Purtse-Narva ja rannajoonega, ca. 36.000.000 t $Ca_3P_2O_8$ sisaldab (Oboluskonglomeraadina). Seega peitub neis kahes maa-alas ümarguselt 65.000.000 t trikaltsiumfosfaati fosforiidina.

Ettekujutuse viimase arvu suurusest saame, kui teda kõrvutame kogu maailmas aasta jooksul väljavõetava tooresfosforiidi hulgaga, mis viimaseil aastail kuni 10.000.000 tonnini on tõusnud, ehk Eestis 1927. a. tarvitatud 25.000 t kogu fosforväetisainete hulgaga.

Eesti fosforiidi praegune tarvitusviis ja ümbertöötamisvõimalused.

Kuni käesoleva ajani on eesti fosforiiti ainult vähesel määral välja võetud ja nimelt „A.-S. Eesti Vosvoriidi" poolt, kellel Ülgastes vastavad kaevandused. Kogu väljavõetud fosforiit (läinud aastal ca. 1000 t.) on rikastatult (22—28% P_2O_5) ja jahvatatult kottides müügile saadetud, kuna mitmesugused katsejaamad ja ka põllumehed sarnast produkti laiaulatuslisiks katseiks põldel ja eriti heinamail on tarvitanud. Vaatamata suurile lootusile, mis eesti (rikastatud ja jahvatatud) fosforiidile (ümbertöötamatult) kui just põllurammule pandi, on katsed aga oma rõhuvas enamikus ikka tõestanud, et temast fosforhape kõrsviljule ja ristikheinale väga raskesti kättesaadav on.

Need taimed aga ongi, mida meie põllumees päämiselt kasvatab. Sellest tuleb küll järeldada, et eesti fosforiit, olgugi rikastatult ja jahvatatult, kahjuks põllurammuna üldiselt kõne alla tulla ei saa.

Et see nii on, selles oleks ka puhtkeemiliste abinõudega veenduda võinud. — Eesti fosforiit on, nagu juba eelpool tähendatud, oma koosseisult fluorapatiit. See apatiidi modifikatsioon on aga teatavasti üks raskeimalt lahustuvamaid. Seda tõestavad ka võrdlevad eesti ja teiste raskeltlahustuvate fosforiitide lahustuvuskatsed 2%-ses sidronhappes. Nii näiteks lahustus 30 min. loksutuse järele eesti fosforiidist 7,40% P_2O_5 ja florida fosforiidist 6,55% P_2O_5. Sellest järgneb, et eesti ja florida fosforiit oma lahustuvuselt pea võrdsed on. Olgugi, et nüüd florida fosforiiti aastas ca. 4.000.000 t turule lastakse, ei tarvitata teda toorelt, s. t. keemiliselt ümbertöötamata kujul, vaatamata sellele, et florida fosforiidis 1 kg P_2O_5 Ameerikas ainult ca. 4,5 senti (eesti) maksab, kuna sama hulk — 1 kg P_2O_5 — eesti fosforiidis praeguste turuhindade juures Eestis vähemalt 3 korda rohkem, s. t. ca 15 senti maksab.

Kuna eesti fosforiiti otsekohe põllurammuks lugeda ei saa, siis kerkib küsimus: millise meetodi järele oleks teda kõige ratsionaalsem keemiliselt ümber töötada, et temast taimedele

kergesti kättesaadavat fosforhappega põllurammu saada.

Tuntud meetoditest, mis eesti fosforiidi ümbertöötamisel põllurammuks arvesse võiks tulla, oleks esijoones nimetada superfosfaatmeetodit, kuna see on kõige tuntum, ja põhimõttelikult kõigist fosforiidest superfosfaati võimalik on saada. Tegelikult on aga superfosfaaditööstuses nõuetavad päämiselt need fosforiidid, mis mitte alla 35% P_2O_5 sisaldavad (kuna raua- ja alumiiniumoksüüdide koguhulk 3% ületada ei tohiks).

Selle põhjuseks on asjaolu, et fosforiidist superfosfaadi saamiseks kaaluliselt umbes samapalju väävelhapet (kamberhapet) tarvis läheb, kui palju on ümbertöötamiseks võetud fosforiiti, nii et superfosfaat keskmiselt kaks korda vähem fosforhapet sisaldab kui fosforiit, ehk teisiti öeldult: kõrge P_2O_5-%-ga fosforiidist saadakse ka kõrge P_2O_5-sisaldusega superfosfaat ja ümberpöördult. Kuna rikastatud eesti fosforiit aga keskmiselt ainult 25% P_2O_5 sisaldab, oleks temast võimalik saada superfosfaati, mis 13—14% P_2O_5 sisaldaks.

Seejuures on juuresolev liiv kogu superfosfaadiks ümbertöötamisel takistavaks lisandiks. Ka sisaldab näit. Ülgastes väljavõetav fosforiit keskm. ca. 2% Fe_2O_3 ja 0,75% Al_2O_3, mistõttu saadav superfosfaat võrdlemisi suurel määral taandub (üle 1% P_2O_5), s. t. uuesti lahustumatuks muutub.

Nende asjaoludega arvestades ei paista kahtlust olevat, et eesti fosforiidil superfosfaadiks ümbertöötamisel just suuri väljavaateid olla ei saa.

Märksa lootusrikkamana paistis eesti fosforiidi ümbertöötamiseks aga n. n. Rhenania meetod, mis selles seisab, et fosforiiti näit. liiva ja alkalisooladega kuumutatakse, mille juures siis sitraallahustuvad kaltsiumkaaliumfosfaadid tekivad. Kuna eesti fosforiit juba algusest peale liiva sisaldab, siis poleks ümbertöötamisel enam liiva juure tarvis olnud lisada. Kahjuks selgus vastavaist katseist aga kohe, et eesti fosforiit rhenaania-fosfaadiks ümbertöötatav pole (põhjuseks tema fluorapatiitstruktuur).

Eesti fosforiidi loistamisvõimalus, teda liivaga kuumutades.

Ainukeseks arvessetulevaks võimaluseks eesti fosforiidist lähemas tulevikus taimedele kättesaadava fosforhappega tööstuslist kunstpõllurammu saada jäi seepärast mõnda uut meetodit tema ümbertöötamiseks leida ja välja töötada.

Sellepärast alustatigi laboratoorseid katseid selles suunas juba rohkem kui kaks aastat tagasi, mis ka juba algusest peale rõõmustavate tagajärgedeni viisid. Selgus nimelt, et eesti fosforiit liivaga kuumutamisel suurel määral 2%-ses sidronhappes lahustuvaks muutus, kui teda (temas juba ennem olemas oleva) liivaga tsemendipõletamise temperatuurini kuumutada.

Ruumi kokkuhoiu mõttes pole siinkohal mingit võimalust saadud katsete andmeid sel määral ette tuua, et nende varal lähemalt seletada neid tingimusi, milledest see fosforiidi P_2O_5 2%-ses sidronhappes lahustuvaks muutumine, n. n. sitraallahustuvus, oleneb, mispärast ainult katseandmeist tehtud järelduste äramärkimisega piirdun:

1) intensiivne kuumutatava fosforiidi-liivasegu sitraallahustuvuse tõus, s. t. loistumine, algab ca. 1370° C juures, kusjuures aja ühiku kestel loistunud P_2O_5-e hulk temperatuuri tõustes veelgi tõuseb;

2) loistuvus, s. t. sitraallahustuvuse tõus, on üldiselt seda suurem, mida rohkem kuumutatav fosforiit liiva sisaldab ja mida peeneterasem see liiv on;

3) loistuvus on üldiselt seda suurem, mida jämeterasem on kuumutuseks võetud eesti fosforiit, s. t. kõige kasulikum tehnilises mõttes on kuumutuseks tarvitada täiesti jahvatamata fosforiiti;

4) gaaside läbivool kuumutatavast fosforiidi-liivasegust ja selle segamine kuumutamisel soodustavad fosforiidi loistumist;

5) fosforiidi-liivasegu šlakkumistemperatuur tõuseb, alates ca. 18% liivast, juurelisatava liivahulga tõusuga;

6) vähemad Al_2O_3- ja Fe_2O_3-kõikumised (nagu need eesti fosforiidi korral esinevad) mõjutavad fosforiidi loistuvust kuumutusel ainult väga vähesel määral;

7) fosforiidi loistumisel tekkivad sitraallahustuvad ühendid on järgmise koosseisuga: $3Ca_3P_2O_8 . CaSiO_3$ ehk $6Ca_3P_2O_8 . Ca_2SiO_4$.

Meetodi tehniline läbiviidavus.

Ülaltoodud andmeid silmas pidades on selge, et eesti fosforiidi loistamine, s. t. sitraallahustuva fosforhappega põllurammuks ümbertöötamine, teda liivaga kuumutades, umbes tsemendipõletamisega sarnaneb, kuna kuumutustemperatuur tsemendipõletamise temperatuuriga ühtub.

Edasi selgus peagi, et ka kõiki teisi tingimusi fosforiidi loistamisel tsemendipõletamise tingimustega võimalik on sarnastada.

Laboratoorsete kuumutuskatsete andmed, mis saadud tsemendipõletamise tingimustele enam-vähem vastavatel kuumutustingimustel, on kokku võetud alljärgnevasse tabelisse 1.

Katsed on läbi viidud gaasiküttega kuumutusahjus, kusjuures temperatuur märgitud algtemperatuurist kuni lõpptemperatuurini on tõstetud iga 5 minuti kestes 10° võrra (temperatuuri tõus seega väga sarnane temper. tõusuga pöörlevas toruahjus tsemendi põletamisel).

Katseteks tarvitatud fosforiit kui ka liiv olid täiesti jahvatamata (nagu Obolusliivakivis). Sitraallahustuvuse määramised on läbi viidud normaaltingimustel (Verbandsmethode), kusjuures loistatud fosfaat oli enne peenestatud, kuni ta läbistas sõela 5000 augukesega / cm^2.

Tabel 1.

Juuresolevat liiva %	2%-ses sidronhappes lahustub P_2O_5%			
	Kuumutustemperatuur °C			
	1380—1440		1380—1460	
	üldmassist	üld-P_2O_5-st.	üldmassist	üld-P_2O_5-st.
22	25,20	84,0	23,47	78,2
28	23,25	85,0	23,59	86,8
31	22,55	86,0	24,42	93,2
34	22,58	90,0	23,85	96,2
37	22,55	94,0	24,0	98,2

Nagu sellest tabelist näha, on tsemendipõletamise tingimustel jahvatamata fosforiit-liiv (obolusliivakivist) pea täiesti sitraallahustuv, kui ta kuumutusel vähemalt ca. 36% liiva sisaldab.

Edasi on suuremal liiva juurelisamisel see hää omadus, et seetõttu ka šlakkumistemperatuur tõuseb. Nii on ligikaudne šlakkumistemperatuur 18% liiva korral 1450°, 24% liiva korral 1475°, 30% liiva korral 1490°

ja 36% liiva korral ca. 1500° juures. Seetõttu on näiteks 36% liivaga kuni 1460°-ni kuumutatud fosforiit ainult nõrgalt kokku küpsenud.

Ainukesed kitsendused, mida fosforiidi eriline koosseis ja tema erilised füüsilised omadused (tsemendi põletamisega võrreldes) ette kirjutavad, on järgmised:

1) fosforiidi-liivasegu pole briketeeritav, nagu seda on tsemendi tooressegu; fosforiidi-liivasegu on juba kõrgemal 1300° söest redutseeritav; neid asjaolusid silmas pidades pole võimalik fosforiidi loistamine, teda pesaahjus (šahtahjus) kuumutades, kuumutus on aga täiesti läbiviidav pöörlevas toruahjus.

2) Tsemendipõletamine pöörlevas toruahjus on võimalik niihästi happelise kui aluslisegi toruahju voodri iseloomu juures (toruahju kokkuküpsemistsoonis); kuna nüüd aga kuumutatav fosforiidi-liivasegu õieti väga happelise iseloomuga on, siis peaks tema kuumutamisel ka toruahju vooder (kokkuküpsemistsoonis) olema happelise iseloomuga.

Fosforiidi loistamisel saadav produkt on nõrgalt kokkuküpsenud, rabe mass, mille jahvatamine märksa hõlpsam kui tsementklinkeri.

Kuumutusfosfaadi põllumajanduslik väärtus.

Eesti fosforiidi kuumutusloistamisel tekkivate ühendite — $3\,Ca_3P_2O_8 \cdot CaSiO_3$ ehk $6\,Ca_3P_2O_8 \cdot Ca_2SiO_4$ pea täielik sitraallahustuvus annab juba enam-vähem kindla tagatise tema kui põllurammu kättesaadavusest kultuurtaimile.

Kuid teatavasti ei karakteriseeri sitraallahustuvus fosforväetisaine kättesaadavust taimile veel täielikult, kuna selleks veel tarvis on teada fosforväetisaine sitraatlahustuvust ja temas peituva CaO suhet P_2O_5-ga.

Nimelt on mitmesuguste fosforväetisainetega tõestunud, et sitraallahustuvast fosforväetisainest fosforhape taimile seda kergemini on kättesaadav, mida vähem on suhe $CaO : P_2O_5$, see osa fosforhappest aga, mis fosforväetisaineis ka sitraatlahustuv, umbes niisama kergesti kättesaadav on kui vesilahustuvgi fosforhape.

Liivaga kuumutades loistatud eesti fosforiidis sitraatlahustuvust määrates (3 tundi Petermanni reaktiiviga loksutatud, nagu see norm. viisiks) selgus, et see kuni 40% tema sitraallahustuvusest on. Teatavasti on ka thomasjahu sitraatlahustuvus tema sitraallahustuvusest 25—35% (tooresfosforiidid, s. t. ka eesti fosforiit, pole tegelikult üldse sitraatlahustuvad), nii et saadud loistfosfaat ses suhtes thomasjahule väga lähedal seisab.

Suhe $CaO : P_2O_5$ on aga kuumutades loistatud eesti fosforiidis 1,42, kuna ta thomasjahus ca. 1,7—3,0% vahel kõigub.

Seda arvesse võttes peaks sarnasest loistfosfaadist fosforhape taimedele kergemalt kättesaadav olema kui thomasjahust.

Et see tõepoolest nii on, näitasid ka paralleelselt, täiesti ühesugustel tingimustel, korraldatud potikatsed rukki orasega. Nimet. katsed viidi läbi Neubaueri järele liivkultuurina. Katsete tagajärjed on kokku võetud tabelisse 2.

Tabel 2.

Väetisaine nim.	Rukki oras juuresolevast sitraallahustuvast P_2O_5-st 18-päevase kasvu kestes ära tarvitanud P_2O_5%.
Eesti fosforiit . . .	4,6
Thomasjahu	14,9
Loistfosfaat (liivaga kuum. eesti fosf.) .	26,9
Superfosfaat	49,2

Nagu sellest tabelist näha, on kuumutades saadud loistfosfaat rukki taimile ligi kaks korda kergemini

kättesaadava fosforhappega põlluramm kui thomasjahu.

Muidugi on fosforhappe kättesaadavus põldkatsete korral natuke teissugune kui ülaltoodud potikatsetes, kui võrrelda eriti kuumutusfosfaadi ja superfosfaadi kättesaadavust taimedele. Nimelt muutub superfosfaadi vesilahustuv monokaltsiumfosfaat — $Ca(H_2PO_4)_2$ — põllu pinnas uuesti trikaltsiumfosfaadiks — $Ca_3P_2O_8$ — ehk rauafosfaadiks — $FePO_4$ — s. t. superfosfaat põllule külvatuna kaotab aeg-ajalt oma vesilahustuvuse, taimele seega järjest raskemalt kättesaadavaks muutudes.

Kuumutades loistatud eesti fosforiidiga põldu väetades pole aga mingisugune sarnane lahustuvust vähendav reaktsioon võimalik.

Neist asjaoludest näib tõenäolisena, et nim. loistfosfaat põllukatsete korral ehk umbes samal määral taimile kättesaadava fosforhappega põllurammuks osutub kui seda on superfosfaat.

Superfosfaadiga võrreldes on nim. loistfosfaadil see hea omadus, et ta põllupinna reaktsiooni ei muuda, s. t. teda ei hapusta, nagu seda superfosfaat teatavasti teeb.

Meetodi tööstusline tasuvus.

Nagu eelpool selgitatud, on eesti fosforiidi loistamist kõige ratsionaalsem pöörlevas toruahjus läbi viia; selleks tuleks võtta jahvatamata fosforiit näiteks 37% liivaga, kusjuures kuumutust tsemendipõletamisele sarnaselt läbi viies fosforiit tõenäolikult pea täiesti loistuks.

Et meetodi tööstuslist tasuvust arvestada, on tarvis kindlaks teha, kui palju maksab tooresfosforiit ja tema ümbertöötamine kirjeldatud viisil kuumutades ning kui suur on kättesaadava loistfosfaadi turuväärtus.

Päris täpset kulude-tulude kalkulatsiooni pole siin muidugi mitte võimalik anda, mispärast loodan, et rahuldutakse järgneva ligikaudse arvestusega.

1) Kulud.

a) Tooresaine, s. t. väljavõetud ja näit. 37% liivani rikastatud eesti fosforiit. — Siinkohal pean tähendama, et tooresfosforiidi hinda pro 1 kg P_2O_5 väga raske on ka ligikaudu kindlaks määrata. Nagu juba eelpool ära märkisin, on Ameerikas vastav (õieti suurema kvaliteediga — superfosfaaditööstuse seisukohalt) fosforiit müügil hinnaga 4,5 senti (eesti) pro 1 kg P_2O_5; selle fosforiidi transport Ameerikast Euroopasse (Hamburgi) aga maksab ümmarguselt 4,3 senti, nii et selle fosforiidi Euroopa turuhind ca. 8,8 s. pro 1 kg P_2O_5 (sisaldab 31,5% P_2O_5) oleks. Seepärast on küll tõenäolik, et Eestis väljavõetud fosforiidi hind (õieti ainult väljavõtmise kulu!) kõrgemale ei tõuse kui näit. 9 senti pro 1 kg P_2O_5, ehk seega maksaks 25 kg P_2O_5 eesti fosforiidina (100 kg fosforiidiliivasegu) 225 senti.

b) Kivisütt läheb kuumutuse läbiviimisel ümarguselt 30% kuumutatavast massist, ehk seega 100 kg fosforiidi kuumutuseks ca 100 sendi eest.

c) Kui arvestaksime vabriku amortisatsiooni, kapitali %%-did ja palgad, siis leiaksime, et need kulud ümbertöötatava aine 100 kg peale teeksid välja ülimalt 200 senti. Et see nii on, selgub ka sellest, et ca. 2 aastat tagasi suurmüügil tsemendi 100 kg hind Port-Kundas oli 360 senti.

Tööstuslisel meetodi läbiviimisel tekkivad kulud oleksid seega:

a)	100 kg fosforiiti 25% P_2O_5-ga	225 senti
b)	kivisüsi	100 „
c)	vabriku amort. ja muud kulud	200 „
d)	jahvatus kott	50 „

100 kg loistfosfaadi omahind 575 senti,

kuna saadud produkt ümarguselt 24 kg (ca. 95% teoreetilisest, seega arvestatud) sitraallahustuvat P_2O_5 sisaldaks.

Kui suur oleks aga saadud produkti turuväärtus? — Nagu juba vegetatsioonkatseist selgus, on saadavas loistfosfaadis fosforhape taimedele märksa kergemini kättesaadav kui thomasjahus ehk järelikult peab ka tema 1 kg sitraallahustuva P_2O_5-e turuväärtus suurem olema kui thomasjahus. Kui aga nende turuväärtused siiski ainult võrdseteks võtta ja silmas pidada, et suurmüügil 1 kg sitraallahustuvat P_2O_5 thomasjahus ümarguselt 32 senti (sügisel 1928. a Tallinnas) maksab, siis peaks 100 kg saadud loistfosfaadi

turuväärtus 768 senti olema.

Seega tuleks saadavat loistfosfaati täiesti võistlusvõimeliseks luged ja mitte ainult Eestis, vaid ka välismaile eksporteerituna.

Olgugi, et käesolev arvestus täpne olla ei saa ja seepärast ehk meetodi tasuvust liiga optimistlikult paista laseb, on siiski selge, et sii tegemist on meetodiga, mis uue töötusharu aluseks võiks saada.

gisel 1928. a.
peaks 100 kg

ti olema.

t loistfosfaa-
seks lugeda
aid ka välis-

rvestus täp-
st ehk mee-
timistlikuna
lge, et siin
nis uue töös-
ada.

Keemiatehas

Dr. chem. A. Stange o/ü.

Tallinn, Telliskivi tän. 15, o/m.

Essentsid-Maitseained
Kosmeetika - Parfümeeriaained
Arstilised preparaadid
Seebid

Keemilis-tehnilised produktid.

Tutvuge hinnakirjaga. ***Nõudke kaubaproove.***

A/S. EESTI TULITIKUMONOPOL

TALLINN, VALLI 4.

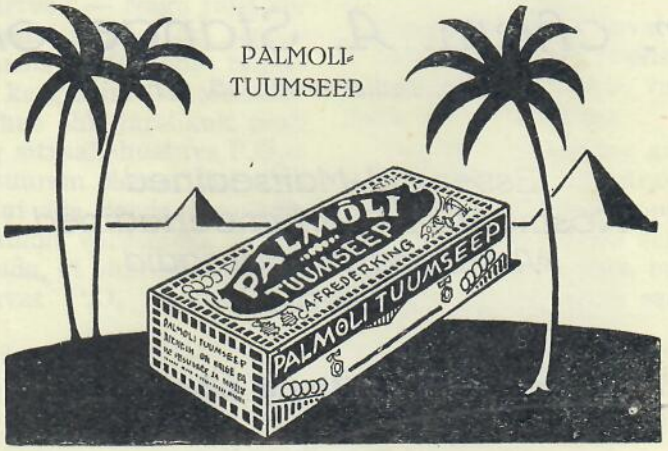
Telefonid:

20-64.

25-94.

15-58.

Kodumaa näitustel esimeste auhindadega hinnatud
PALMÕLI-TUUMSEEP on kõige parem saunaseep Eestis.



Seebivabrik **A. FREDERKING** Tartus,
Aleksandri tän. 46.

POLLUMAJANDUSLIK KESKÜHISUS
«ESTONIA»

Peakontor Tallinnas, Jaani tän. 6, tel. 33-65, 20-90
Telegr. aadr.: «Zentrestonia»

Suurim ühistegelik keskorganisatsioon Eestis

Omakapitalid: 778.600.— krooni
Läbimüük: 1928. a. 23.694.000.— krooni
Liikmeid-piimaühinguid — 223

Eksporteerib: võid ja muid piimasaadusi

Importeerib: piimatöötlusmasinaid ja -tarbeid, pakkimismaterjale, karjajõutoitu

Väikemüügi-kauplused Tallinnas:
Jaani tän. 3, telefon 8-45
Müürivahe t. 16, telef. 23-09
Jakobsoni t. 4, telefon 5-18

Nulljärgulisist reaktsioonest.

A. Paris.

1. Reaktsioonikineetilisest seisukohast lähtudes liigitame meie homogeenses süsteemis toimuvaid reaktsioone monomolekulaarseiks, bimolekulaarseiks, trimolekulaarseiks või jälle vastavalt esimese, teise, kolmanda jne. järgu reaktsiooneks. Et öelda, missuguse reaktsiooniga mingil konkreetsel juhul on tegemist, on vähe antud reaktsiooni võrrandi teadmisest, vaid peab selle reaktsiooni kiirust jälgima ja sellest vastava järelduse tegema.

Kui vaadelda, näiteks, äädikhappe aldehüüdi ja propioonhappe aldehüüdi lagunemisreaktsioone:

$$CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$$
$$CH_3CH_2CHO \rightarrow C_2H_6 + CO,$$

siis võiks arvata, et need mõlemad reaktsioonid kuuluvad reaktsioonikineetiliselt ühte ja samasse järku, nimelt monomolekulaarsete ehk esimese järgu reaktsioonide hulka. Tegelikult pole see aga nii. Esimene reaktsioon, nimelt äädikhappe aldehüüdi lagunemisreaktsioon, kuulub Hinshelwood ja Hutchison'i [1]) järele bimolekulaarsete reaktsioonide hulka, kuna aga teine reaktsioon, nagu seda Hinshelwood ja Thompson'i [2]) uurimused on näidanud, esineb monomolekulaarse reaktsioonina.

Reaktsioonijärgu kohta seisukohta võtta võimaldab meile reaktsioonikiiruse olenevus reaktsioonikomponentide algkontsentratsioonist. Otstarbekohane on siin vaadelda reaktsiooni poolestumisaega. Reaktsiooni poolestumisajaks nimetatakse teatavasti aega, mille vältel reaktsiooni komponentide algkontsentratsioon oma väärtuselt poole võrra muutunud on; teiste sõnadega — kui reaktsioon pooleni toimunud on. Lähtudes reaktsioonikiiruse konstantide võrrandeist, võime saada mitmesuguste reaktsiooniliikide poolestumisaja jaoks võrdlemisi lihtsad relatsioonid.

Monomolekulaarse reaktsiooni kiirusekonstandi jaoks on reaktsioonikineetikast järgmine võrrand:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

Selles võrrandis tähendab

k_1 — monomolekulaarse reaktsiooni kiiruskonstanti,
t — aega,
a — reaktsioonikomponendi algkontsentratsiooni,
x — reageerunud aine hulka aja t vältel.

Eelpool toodud võrrandi rakendame reaktsiooni poolestumisaja (τ) arvutamiseks.

---

[1]) Hinshelwood ja Hutchison, Proc. Roy. Soc. A. 111, 380 (1926).
[2]) Hinshelwood ja Thompson, Proc. Roy. Soc. A. 113, 221 (1926).

Sel puhul peab definitsiooni järele $x = \frac{a}{2}$

$$k_1 = \frac{1}{\tau_1} \ln 2$$

millest saame

$$\tau_1 = \frac{1}{k_1} \ln 2 \qquad (1)$$

Analoogselt saame bimolekulaarse reaktsiooni puhul, lähtudes selle reaktsiooni kiiruskonstandi võrrandist,

$$k_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$$

poolestumisaja jaoks

$$\tau_2 = \frac{1}{k_2 a} \qquad (2)$$

Üldiselt saaksime n-järgulise reaktsiooni jaoks

$$\tau_n \approx \frac{1}{k_n a^{n-1}} \qquad (3)$$

Kui nüüd homogeensest süsteemist üle minna heterogeensesse ja ka siin reaktsioonijärgu määramiseks kasutada sama kriteeriumi, s. t. reaktsiooni poolestumisaega, siis võime ühe ja sellesama reaktsiooni kohta hoopis teisele otsusele jõuda. Näitena olgu nimetatud lämmastikalahapendi lagunemisreaktsiooni. Toimub see reaktsioon homogeenses süsteemis, siis on meil tegemist bimolekulaarse reaktsiooniga [1]), kuna sama reaktsioon, toimudes heterogeenselt kulla [2]) või jälle plaatina [3]) pinnal, reaktsiooniki-neetiliselt monomolekulaarsete reaktsioonide hulka kuulub. Sellest näeme, et ühe ja sama reaktsiooni järk võib muutuda selle järele, kas toimub reaktsioon homogeenselt või heterogeenselt. Kuid kõige selle juures võib heterogeenses süsteemis sattuda sarnase reaktsiooni tüübile, missugust homogeenses süsteemis ei leidu. See eriline tüüp reaktsioone on n. n. null-järgulised reaktsioonid. Lähtudes võrrandist (3) saame nulljärgulise reaktsiooni poolestumisaja jaoks

$$\tau_0 \approx \frac{a}{k_0}. \qquad (4)$$

Sellest võrrandist näeme, et nulljärgulisele reaktsioonile on iseloomustavaks see, et nende poolestumisaeg on proportsionaalne reaktsioonikomponendi algkontsentratsioonile. Suurendades reageeruva aine hulka, suureneb ühes sellega ka aeg, mis on tarvis selle reageerumiseks. Millised oleksid aga heterogeense süsteemi füüsiko-keemilised tingimused, et selles null-järguline reaktsioon toimuda võiks? —

2. Tüübilise heterogeense reaktsiooni puhul toimub reaktsioon vaid faaside piirpinnal, ja reaktsioonisüsteemi aktiivse massina esineb reaktsiooni komponendi hulk, mis antud pinnal adsorbeerunud on. Reaktsiooni kiirus oleneb siin adsorptsiooni suurusest. Muutub adsorptsiooni suurus antud faasi pinnal, muutub ka reaktsiooni kiirus.

---

[1]) Hunter, ZS. phys. Ch. 53, 441 (1905).
[2]) Hinshelwood ja Prichard, Proc. Roy. Soc. A. 108, 211 (1925).
[3]) „ „ J. Chem. Soc. 127, 327 (1925).

Adsorbeeritud aine hulga muutumine on tingitud väljaspool adsorptsiooniruumi oleva aine kontsentratsiooni muutumisest. Võrdlemisi laias kontsentratsiooni ulatuses on meil tegemist adsorptsiooni tasakaaluga. Kuid adsorbendi pindala suurus on piiratud suurus; samuti on piiratud ka aine hulk, mida antud adsorbent adsorbeerida võib. Kõrgete kontsentratsioonide juures võib adsorbendi pind adsorptsiooni tagajärjel niivõrd küllastuda, et adsorbeeruva aine kontsentratsiooni tõstmine ei mõjuta enam märgatavalt adsorptsiooni. Toimub aga adsorbendi pinnal mingi keemiline reaktsioon, ja püsib seejuures adsorbendi pinnal küllastusseisukord — siis on selge, et reaktsiooni kiirus kogu selle küllastusseisu vältel konstantsena püsib, ja tingimused nulljärguliseks reaktsiooniks on seega olemas. Millised oleksid aga faktorid, millest oleneb adsorptsiooni küllastusseis? —

Kui tahame vastust leida sellele küsimusele, siis tuleksid arvesse vaid sarnased adsorptsiooni käsitlevad teooriad, mis adsorptsiooni küllastusseisu ette näevad. Siin ei saa kasutada võrrandeid, mis sarnanevad Freundlich'i adsorptsiooniisotermile. Need käsitavad sarnast liiki adsorptsiooni, mida üldiselt *kapillaarkondensatsiooniks*[1]) nimetatakse. Tungid, mis kapillaarkondensatsiooni puhul tegutsevad, on Van der Waals'i tungidele sarnased. Nad on samalaadilised kohesioonitungidega.

See liik adsorptsiooni aga, millega meil arvestada tuleb, on *adsorptsioon kitsamas mõttes.* Tungid, mis siin esinevad, on spetsiifilise toimega — nii, nagu seda harilikult keemilised tungid on. Nimetame neid tunge üldiselt adsorptsioonitungideks. Adsorptsioonitungide lähtekohtadeks on Langmuir'i [2]) järele teatud aktiivsed täpid adsorbendi pinnal. Nende mõju kohta ollakse arvamisel, et see piirdub monomolekulaarse kihiga. Niipea kui adsorbendi pind on kaetud ühe molekuli paksuse kihiga, on meil adsorbendi pind küllastatud. Kuid rõhutades adsorbeeritud kihi monomolekulaarset dimensiooni, loeb Langmuir siiski erijuhtudel võimalikuks teise, kolmanda jne. kihi tekkimise, kui juure tulevad adsorbeeruva aine kohesioonitungid. Kuid heterogeensete katalüütiliste reaktsioonide puhul on reaktsioonikiirusele mõõduandev päämiselt adsorbeerunud reaktsioonikomponendi esimene kiht, s. t. kiht, kus on tegutsemas adsorptsioonitungid.

Arvestades monomolekulaarse kui adsorbaadi ainsa reaktsiooniaktiivse kihiga, tuleb käesoleva küsimuse puhul nende teooriate poole pöörata, mis sarnasel monomolekulaarsel kihil baseeruvad. Siin võiks kasutada täiel määral Langmuir'i adsorptsiooniteooriat, kuid, eelistades füüsikaliselt lihtsamaid võrrandiväärtusi, lähtume E. Hückel'i[3]) vaatlusviisist, mis suurel määral Langmuir'i postulaatel põhjeneb.

3. Nagu juba tähendatud, tuleb adsorptsioonitungide lähtekohtadeks lugeda teatud adsorptsiooniaktiivsed täpid adsorbendi pinnal. Neid täppe võib tahke adsorbendi pinnal mitmet liiki olla, mis erinevad üksteisest oma mõju tugevuse poolest. Molekulide hulk, mis ühe adsorptsioonitäpi mõjuala ruumalasse v mahtub, on väga piiratud. Lihtsuse mõttes ütleme, et sinna ainult üks molekul mahub. Jättes tähele panemata need molekulivahelised tungid, mis adsorbendi läheduses olevate molekulide vahel võiksid

[1]) Magnus, ZS. anorg. Ch. 155, 220 (1926).
[2]) Langmuir, Journ. Am. Chem. Soc. 40, 1361 (1918).
[3]) E. Hückel. Adsorption und Kapillarkondensation, Leipzig (1928), lhk. 155.

olla, arvestame adsorptsiooni puhul päämiselt adsorptsioonitungidega, mis adsorptsioonitäppidega seotud on. Olgu adsorptsioonitäpid vaid ühte liiki, ja tähistame adsorptsioonitäpiga seotud adsorptsioonienergia φ-ga. Kui adsorptsioonitäppide hulk mingil adsorbendi pinnal on z ja adsorptsioonitäpi mõjuruumala on v, siis on kogu adsorbendi pinna adsorptsiooniruumala zv. Kui aga adsorbendi pinnal on adsorbeerunud N_a molekuli ja iga adsorptsioonitäpi mõjualas — v — võib adsorbeeruda vaid üks molekul, siis võime väljendada seda osa adsorptsiooniruumalast, mis adsorptsiooni all on, $N_a v$ abil. Seda silmas pidades võime öelda, et adsorptsiooniruumalast on veel vaba ruumala

$$zv - N_a v = (z - N_a)\, v.$$

Teiselt poolt. — Olgu väljaspool adsorptsiooniruumala adsorbeeruva aine molekulidel kasutada ruumala V. See on ruumala, kuhu adsorptsioonitungide mõju ei ulatu ja kus sellepärast $\varphi = 0$.

Olgu W_a tõenäosus selleks, et mingisugune molekul mingis adsorptsioonitäpi ruumalas (v) peatuma jääb, ja W_f tõenäosus selleks, et ta väljaspool adsorptsiooniruumala — ruumalas V — vabalt liikuma jääb. Tugedes klassilise statistika aluseile ja lähtudes Maxwell-Boltzmann'i printsiibist, võime öelda, et nende tõenäosuste suhe

$$\frac{W_a}{W_f} = \frac{(z - N_a)\, ve^{\varphi/kT}}{V},$$

kusjuures k Boltzmann'i konstanti ($= 1.372 \times 10^{-16}$ ergi) ja T absoluutset temperatuuri tähendab.

Teiselt poolt on selge, et eelpoolantud tõenäosuste suhe võrdub kogu adsorbeeritud molekulide N_a ja vaba molekulide — N_f — suhtega. Seda silmas pidades, võime kirjutada

$$\frac{W_a}{W_f} = \frac{N_a}{N_f} = \frac{(z - N_a)\, ve^{\varphi/kT}}{V}.$$

Lahendades selle võrrandi N_a suhtes, saame

$$N_a = \frac{z \frac{N_f}{V} ve^{\varphi/kT}}{1 + \frac{N_f}{V} ve^{\varphi/kT}}.$$

$\frac{N_f}{V}$ tähendab molekulide tihedust väljaspool adsorptsiooniruumala; tähistame selle n-ga.

Sellega arvestades, saame

$$N_a = \frac{z\, ve^{\varphi/kT} n}{1 + ve^{\varphi/kT} n} \qquad (5).$$

Võrrandi (5) tuletamisel oletasime, et tegemist on vaid üht liiki adsorptsioonitäppidega. On aga meil adsorptsioonitäpid mitmet liiki, siis tuleb ka adsorptsioonivõrrandi tuletamisel sellega arvestada. Tähistades

indeksidega: $1, \ldots . i, \ldots . s$ adsorptsioonitäppide liigid,
$z_1, \ldots . z_i, \ldots . z_s$ adsorptsioonitäppide arvu,
$v_1, \ldots . v_i, \ldots . v_s$ adsorptsioonitäppide mõjuala ja
$\varphi_1, \ldots . \varphi_i, \ldots . \varphi_s$ adsorptsioonienergia, mis vastavate täppidega seotud —

saame adsorbeerunud molekulide — N_a — jaoks võrrandi üldkujul:

$$N_a = \sum_{i=1}^{s} \frac{z_i v_i e^{\varphi_i/kT} n}{1 + v_i e^{\varphi_i/kT} n} \qquad (6).$$

Suurte n ja φ_i väärtuste puhul on avaldus

$$v_i e^{\varphi_i/kT} n,$$

võrreldes ühega, väga suur. Sel korral võime võrrandi (6) nimetajas küllalt suure ligendusega

$$1 + v_i e^{\varphi_i/kT} n$$

asemel lihtsalt

$$v_i e^{\varphi_i/kT} n$$

võtta, jättes 1 ära. Neil tingimusil muutub avaldus (6) järgmiseks lihtsaks avalduseks:

$$N_a = \sum_{i=1}^{s} Z_i \qquad (7).$$

Adsorptsioonipiirkond, kus maksev on võrrand (7), on heterogeensete reaktsioonide puhul ühtlasi ka nulljärgulise reaktsiooniala piirkonnaks. Sarnane piirkond on tingitud, nagu juba tähendatud, n ja φ_i väärtusist, milledest n on meie võimuses muuta, kuna aga φ_i ainete loomusest oleneb.

4. Nulljärgulisi reaktsioone on veel võrdlemisi vähe tähele pandud ja uuritud. Nende hulka kuuluvad mõned heterogeensed gaasireaktsioonid. Eriti selgelt tuleb nähtavale reaktsiooni nulljärgulisus Hinshelwood ja Prichard'i[1]) poolt uuritud joodvesiniku lagunemisel kulla pinnal, vähem selgemal kujul ammoniaagi lagunemisel volframi pinnal, mida Hinshelwood ja Burk[2]) ligemalt jälginud on. Käesoleva kirjutise autori poolt on uuritud pineeni heterogeenne hüdratiseerimisreaktsioon[3]), mis samuti osutub reaktsioonikineetiliselt nulljärguliseks reaktsiooniks. Et siin tegemist on reaktsiooniga, mis oma heterogeensuselt erineb seni uuritud reaktsioonest, siis luban enesele siin sellel lühidalt peatuda.

Nagu teada, hüdratiseerub pineen mitmesuguste hapete mõjul, nagu: H_2SO_4, HNO_3, HCl ja t., tärpiinhüdraadiks või tärpineooliks — vastavalt

[1]) Hinshelwood ja Prichard. Journ. chem. Soc. 127, 1552 (1925).
[2]) Hinshelwood ja Burk. Journ. chem. Soc. 127, 1105 (1925).
[3]) A. Paris. Acta et Com. Univ. Tartuensis (Dorpatensis), A, XVI, 1 (1929).

happe kontsentratsioonile ja temperatuurile. Pineeni hüdratiseerimisreaksiooni võib kahte viisi kulgeda lasta: kas homogeenselt või heterogeenselt. Homogeense hüdratatsiooni puhul on tarvis reaktsioonikomponente lahustada vastavas lahustajas (alkohol, atsetoon ja t.). Heterogeense hüdratatsiooni puhul on aga tarvis reaktsioonikomponente „homogeniseerida". Homogeniseerimise protsessi all tuleb siin mõista sarnast reaktsioonisegu käsitlust, mis üksikute faaside kokkupuutepinda suurendaks. Seda on võimalik muuseas, nõnda teha, et reaktsioonikomponentidele — pineen ja hape — peenikest tärpiinhüdraadi pulbrit juure lisada ja tugevasti loksutada. Seeteel saadud reaktsioonisüsteem moodustab makroemulsiooni, kus dispersioonivahendiks on pineen, kuna hape dispersfaasina esineb. Tärpiinhüdraadipulber mängib siin emulsiooni stabiliseerija osa: ta moodustab happepiiskade ümber teataval määral hüdrofoobse kihi, mis üksikute happepiiskade ühinemist takistab.

Hüdratiseerimiskatseteks võib tarvitada puhta pineeni asemel kprantsuse tärpentiinõli, mis suuremjaolt pineenist koosneb. Võrdlevadkatsed on näidanud, et sel korral saagiste juures suuremat vahet pole.

Mis puutub aga reaktsioonisegu komponentide hulkadesse, siis olineed järgmised: 15 sm^3 pineeni või vastavalt tärpentiinõli, 10 sm^3 vastavahapet ja 7,5 g tärpiinhüdraati pulbrina. Need reaktsioonikomponendidsegati hästi segi ja asetati reaktsiooninõus termostaati. Teatud aja järelvõeti need termostaadist välja ja määrati juuretekkinud tärpiinhüdraadi hulk.

Jälgides hüdratatsiooniprotsessi, võib tähele panna, et teatud aja järelkogu reaktsioonisegu kõvaks massiks tardub, reaktsioon jääb teatudastmel seisma ja hakkab vastavate happekontsentratsioonide puhul koguntaanduma. Reaktsioonisegu tardumist kõvaks massiks võib seletada sellegaet happepiiskade ümber tekib kõva tärpiinhüdraadi kiht; see takistabpineeni edaspidist juurepääsu happefaasi pinnale ja paneb hüdratiseerumisreaktsiooni seisma.

Kõne all oleva reaktsiooni puhul mängib hape reaktsioonikiirendajaosa. Reaktsiooni kiirust happefunktsioonina vaadeldes võime öelda, etsee muutub happe kontsentratsiooni ruuduga proportsionaalselt. Et sellereaktsiooni puhul pineen veega ühineb, vastavalt reaktsioonivõrrandile

$$C_{10}H_{16} + 3H_2O = C_{10}H_{18}(OH)_2 \cdot H_2O,$$

siis tuleb antud reaktsioonisüsteemis happe kontsentratsiooni tõusugaarvestada. Seda silmas pidades, võime antud reaktsiooni kineetikat järgmise lihtsa võrrandi abil väljendada

$$\frac{dx}{d\tau} = kc^2 \qquad (8).$$

Selles võrrandis tähendab

dx — ajavahemikul $d\tau$ reageerunud pineeni hulka (arvatud ühe grammi peale),

c — vastava happe keskmist molaarset kontsentratsiooni,

k — reaktsioonikiiruskonstanti,

τ — aega päevades.

Olgu siin selle illustreerimiseks kahe katseseeria andmed toodud.

Tabel I

H_2SO_4; t = 35°C

c	τ	x	$dx/d\tau$	k
0·503	5	0·0174	0·00349	0·014
1·018	5	0·0649	0·01297	0·013
1·563	5	0·1472	0·02944	0·012
2·057	2	0·1025	0·05125	0·012
2·560	1	0·0878	0·08776	0·013
3·094	1	0·1135	0·11350	0·012

Tabel II

HNO_3; t = 35°C

c	τ	x	$dx/d\tau$	k
1·020	5	0·0714	0·01428	0·014
1·043	10	0·1499	0·01499	0·014
2·042	2	0·0954	0·04769	0·012
3·106	1	0·1265	0·1265	0·013
3·277	2	0·2987	0·1494	0·014

Nagu neist andmeist näha, võib eeltoodud reaktsioonikineetilist võrrandit (8) antud reaktsiooni kineetika väljendamiseks küllalt rahuldavaks lugeda: k-väärtus püsib mitmesuguste happekontsentratsioonide puhul konstantsena. Reaktsioonikomponentide hulgad ei tule selles võrrandis arvesse: neist reaktsioonikiirus ei olene, see on nende suhtes konstantne. Viimane asjaolu vastab aga nulljärguliste reaktsioonide nõudeile. Ligemalt seda selgitada pole raske. Oma konstitutsioonilt omab pineen kaksiksideme. Sarnastele ainetele on omane Langmuir ja Harkins'i järele teatud pinnaaktiivsus, mis selles seisab, et aine molekulid faasi pinnal teatud viisil orienteeruvad. Antud reaktsioonisüsteemi puhul on tõenäolik, et pineen oma kaksiksidemega happefaasi poole on pöördud ja adsorptsioonitungid selle kaksiksidemega seotud on. Nagu juba eelpool tähendatud, oleneb sarnaste reaktsioonide kiirus, mis toimuvad faaside piirpinnal, sellel piirpinnal adsorbeerunud ainete hulgast. Antud süsteemi faaside piirpind pole kuigi suur, kuna siin tegemist on makroemulsiooniga, mille heterogeensust juba mikroskoobi abil kergesti näha võib. Seega on seletatav antud reaktsiooni aeglus. Kuna meil siin tegemist on nulljärgulise reaktsiooniga, mis eeldab piirpinna küllastust reaktsioonikomponendiga, siis on selle reaktsioonikiirus faaside piirpinna suuruse funktsioon — ja loomulikult on seda ka meie reaktsiooni kiiruskonstant. Arvestades piirpinna suurusega — S — võime reaktsiooni kiiruse jaoks kirjutada

$$\frac{dx}{d\tau} = K_0 Sc^2 \qquad (9),$$

kus K_0 on piirpinna suurusest olenematu reaktsioonikiiruskonstant.

Võrreldes seda võrrandit eelmise võrrandiga (8), saame

$$k = K_0 S \qquad (10).$$

Läheb korda S väärtust antud süsteemis kindlaks teha — on K_0 ker arvutada.

Olen siin lühidalt nulljärgulisil reaktsioonel peatunud. On arvata, see reaktsioonide tüüp heterogeensete reaktsioonide hulgas haruldane po Et meie neid praegu veel vähe teame, tuleb sellest, et heterogeense reaktsioonide kineetika võrdlemisi vähe uuritud on. Arvestades aga se suure tähtsusega, mis heterogeensel katalüüsil tööstuses on, võib arvat et juba lähem tulevik meile palju uut ja huvitavat heterogeensete reak sioonide alalt saab pakkuma — eriti, mis puutub nende reaktsioonide ene geetikasse.

Über die Reaktionen nullter Ordnung (Zusammenfassung). – Die Bestimmung der Reaktionsordnung nach der Halbwertszeit führt b gewissen Bedingungen des heterogenen Reaktionssystems zu den Real tionen nullter Ordnung. Die Reaktionen nullter Ordnung sind durch de Sättigungszustand der Phasengrenzfläche in bezug auf die Reaktionskomp nenten bestimmt. Herrscht dieser Sättigungszustand der Grenzfläche, w die Reaktion sich abspielt, während des ganzen Reaktionsverlaufes, s haben wir eine konstante Reaktionsgeschwindigkeit, und eine solche Reak tion wird vom Standpunkte der Reaktionskinetik als eine Reaktion nullte Ordnung bezeichnet.

Der für die Reaktionen nullter Ordnung massgebende Sättigungszu stand der Adsorption lässt sich leicht nach E. Hückel ableiten.

Als Beispiel für die Reaktionen nullter Ordnung wird die vom Ver fasser untersuchte heterogene Hydratationsreaktion von Pinen angeführt Das Reaktionsgemisch stellt ein dreiphasiges System: Terpentinöl (bzw Pinen), Säure (HNO_3 bzw. H_2SO_4) und Terpinhydratpulver, dar. Diese dreiphasige System kann als eine Makroemulsion, wo das Terpentinöl (bzw Pinen) äussere Phase, die Säure innere Phase und das Terpinhydrat emul sionsstabilisierendes Mittel ist, betrachtet werden. Für die Kinetik diese Reaktion sind die Temperatur, die Grösse der Phasengrenzfläche und die Konzentration der Säure (als Katalysator) massgebend, nicht aber die Menge des Pinens und der wässrigen Säurephase.

In den Tabellen I und II sind die Werte für die Reaktionsgeschwin digkeitskonstante K angeführt, die nach der Gleichung (8) ausgewertet sind. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante K ist von der Grösse der Phasengrenzfläche abhängig. Ziehen wir die Grösse der Phasengrenz fläche in Betracht, so gelangen wir zu einer Gleichung (10), wo K_0 eine von der Phasengrenzflächengrösse unabhängige Reaktionsgeschwindigkeits konstante darstellt.

Keemiatööstuse arenemisvõimalusist Eestis.

J. Mühlman.

Iseseisvuse algaastail leidus meil küllaldaselt optimiste, kes kuulutasid meie tööstusele parimaid väljavaateid; eriti sagedasti riivasid sarnased ettekuulutused meie keemiatööstust. Opteerimisaastail valgus meile palju keemiatööstusis tegutsenud inimesi, kes kõik hellitasid lootusi oma tegevuse jatkamiseks siinpool piiri; neid lootusi kandsid ning tiivustasid eriti nõrk keemiatööstuse arenemisaste sealpool piirijoont ning meie rahaturu võimete ülehindamine. Asutati hooga uusi ettevõtteid, milledest peaaegu kõik olid mõeldud Vene turunõuete rahuldamiseks. Hellitatud lootusile järgnesid karmid katsumisaastad: müügivõimalused Venemaale olid sootu muutunud. Sellele seltsis veel meie krediidipoliitika kõikuv seisukoht, mis ühes äärmiselt kõrgete raha-protsentidega soodustas muidugi juba alanud üldist lagunemist. Järgnesid vastloodud tööstuste seismajäämised ja pankrotid. Sulgumine tabas mitte ainult uueltavatud ettevõtteid, vaid sama saatus tabas ka mitut enne ilmasõda edukalt tegutsenud tööstusettevõtet.

Viimased 3—4 aastat on möödunud vist küll stabiliseerumise tähe all. Alalejäänud ettevõtted on suutnud silmnähtavalt tõendada oma elujõulisust. Mõnedel aladel võib märgata isegi tunduvaid edusamme, nagu põlevkiviutmine ja kunstsarvetööstused.

Käesoleva kirjutise eesmärgiks ei ole anda täielikku ülevaadet meie keemiatööstuse seisukorrast, vaid ainult esile nihutada mõned üksikud tööstusalad, millede arendamiseks ei puudu meil autori arvates eeltingimused. Viimaseil aastail, vastandiks „Gründertum'i ajajärgule", võib sageli kuulda arvamisi, et keemiatööstus pole meil üldse mõeldav ning sellepärast pole ka põhjust kinkida sellele mõnesugust tähelepanu. Eelarvamustega pole kerge võidelda, täielikult ümber lükata võivad neid ainult tegelikud saavutised. Oleme tänapäev täiesti teadlikud, et väga paljude keemiatööstuse alade arendamiseks puuduvad meil igasugused võimalused ja väljavaated, kuid seda südimalt peame püüdma ära kasutada neid alasid, milledeks meil eeltingimused on olemas, nagu: väetisainetetööstus, tärpentiini- ja kolofooniumitööstus. Paljude teiste küsimuste arenemist välismail, nagu: sünteetilised kiudained, sünteetiline nafta ning kummi jne., tuleb hoolega jälgida ja silmas pidada, sest mis täna veel võimatu on, võib homme juba osutuda võimalikuks.

V ä e t i s a i n e t e t ö ö s t u s. Ligikaudu $^4/_5$ meie vabariigi kodanikest elatavad endid vahenditult põlluharimisest; oleme seega põlluharija rahvas puhtamal kujul, ja pääsissetulekuallikaks on põllumajandus. Tänapäev rõhutatakse meil sageli, et seepärast ka kõik riiklikud ja kogukondlikud toetused ja tähelepanu peavad saama juhitud põllumajandusse, kusjuures viimast mõistetakse kõige kitsamal kujul — mis algab kevadise külvi ja heinaniiduga ning lõpeb või kokkulöömisega. Riiklikust seisukohast on

küsimuse sarnane käsitlemine liig kitsarinnaline ja lühinägelik. Meie põllumajandusse mahutatud kapitali äärmiselt vähene tulutoovus, 2—4 %, on tuntud üldiselt; see asjaolu kinnitub ka väga kujukalt, kui võrdleme meie põllumajandus- ja tööstussaaduste väljavedu. Meie majanduselu parimaks osutiks on ja jääb kahtlemata meie sisse- ja väljaveo vahekord, ning meie suurimaks püüdeks peab olema painutada seda vahekorda võimalikult meie kasuks.

Põllumajandus vajab eeskätt põllutööriistu ja masinaid ning siis väetisaineid. Tuleb püüda kõige jõuga, et lihtsamad põllutööriistad ja masinad, samuti suurem osa väetisaineistki, valmistataks kodumaal. Väetisainetetööstus on viimase aastakümne jooksul läbi elanud sügava revolutsiooni, mis veel kaugeltki pole lõpule jõudnud. Põhikoostiselt on väetisained jäänud küll samadeks, kuid nende valmistamises ja üksikainete vahekordades on sündinud põhjalikke muutusi — välja arvatud kaaliumväetisaine tootmine, mis on jäänud endiseks. Kaaliumväetisainete valmistamiseks puuduvad meil lootustäratavad väljavaated (meie glaukoniit), ning seepärast peatun ainult fosfor- ja lämmastikväetisainete tootmisküsimuste juures.

L ä m m a s t i k v ä e t i s a i n e d. Tähtsamaks lämmastikväetisaineks oli maailmasõja lõpuni Lõuna-Ameerika natriumsalpeeter, kaubanduses tuntud tšiilisalpeetri nime all. Peale tšiilisalpeetri saadi lämmastikväetisaineid veel kõrvaltootena kivisöe kokseerimisel ja valgustusgaasi valmistamisel. Katsed kasutada õhulämmastikku väetisainete valmistamiseks on kestnud aastakümneid. Tuntumaid neist maailmasõja lõpuni olid norralaste Birkeland ja Eyde meetod norrasalpeetri valmistamiseks ning Kesk-Euroopas laialt tarvitusel olnud kaltsiumtsüaniidi valmistamine. Esimene neist on mõeldav ainult seal, kus on käepärast odav elektrienergia. Praegu võib juba kindlalt öelda, et norralaste meetod ei jõua võistelda ammoniakmeetodiga; kaltsiumtsüaniidi valmistamine on viimaseil aastail tagasi läinud ja läheb sama teed arvatavasti ka tulevikus.

Esimene vabrik õhulämmastiku fikseerimiseks ammoniakmeetodi järgi alustas tegevust 1913. a. Oppaus, Saksamaal. Ehitajaks oli tuntud keemiavabrik Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen'is.

Vabriku tegevust selle algusaastail soodustas suurelt maailmasõda, sest keskriikide sõjaväevalitsused vajasid määratul arvul lämmastikühendeid lõhkeainete ja püssirohtude valmistamiseks. Maailmasõja lõppedes algas kõigis Lääne-Euroopa riiges palavikusarnane vabrikuteehitamine õhulämmastiku fikseerimiseks.

Allolev tabel näitab lämmastikühendite saamist üksikute allikate järgi.

T a b e l nr. 1 [1]).

Aastad, arvates 1. juulist kuni 30. juunini	1924/25. a.	1925/26. a.	1926/27. a.	Märkus
	Tuhandetes tonnides			
Lämmastik koksiahjudest . .	273	300	310	Tuhandetes tonnides puhtlämmastiku peale arvates.
Sünteetiline lämmastik . . .	450	583	734	
Tšiilisalpeeter	363	323	271	

[1]) L'ind. chim. 14. 394. 1927.

Tõenäoliste andmete põhjal tõusis lämmastikväetisainete toodang 1928. a. 1.844.000 tonnini, sellest saadi koksi- ja gaasiahjudes 437.300 tonni (23,7 %); 976.000 tonni sünteetilisel teel (53 %) ning 429.000 tonni tšiilisalpeetrit (23,3 %).

Nagu näha ülaltoodud tabelist, on tšiilisalpeetri toodang vähenenud kolme aasta jooksul silmatorkavalt; suurenenud on tunduvalt sünteetilise lämmastiku hulk, kuna kivisöe kokseerimisel saadava lämmastiku hulk püsib enam-vähem samasugusena.

Norra meetodi järgi fikseeriti 1926. a. ainult 40.550[1]) tonni; sellest summast langeb Norramaa peale 38.000 tonni, kuna kõik teised riigid tootsid kokku 2500 tonni. Tsüaaniidi toodang oli samal aastal tunduvalt suurem, nimelt 174.250 tonni; sellest valmistati Saksamaal 63.000 tonni ehk üle $^1/_3$ maailmatoodangust.

Õhulämmastiku fikseerimine ammoniak-meetodi järgi suurenes nende kolme aasta jooksul umbes 60 % võrra. Õhulämmastiku fikseerimist üksikute riikide ja meetodite järgi näitab alljärgnev tabel nr. 2.

Tabel nr. 2 [2]).

Firma nimetus ja asukoht.	Töötamismeetod	Tehase aastane toodangu võime arvatud № peale tonni	Vesinikuallikas
Saksamaa.			
Badische Anilin- & Soda-Fabrik Merseburgis	Haber-Bosch	275.000	Vesigaasist
Badische Anilin- & Soda-Fabrik Oppau	„	125.000	„
Mitteldeutsche Stickstoffwerke	Fauser	2.500	Kõrvalaine
Prantsusmaa.			
Société Chimique de la grande Paroisse	Claude	1.500	Vesigaasist
Compagnie des Mines de Bethune	„	6.500	Koksiahjugaasist
Houillères de Sainte-Etienne	„	1.500	„ „
S-té de Commentry Four Chambaultet	„	3.000	„ „
Compagnie d'Alais, Froge & Camargue	Casale	700	Kõrvalaine kloorivalmist.
S-té des Mines de Dourges	„	4.500	Koksiahjugaasist
S-té des Mines de Lens	„	7.000	„ „
Compagnie des Mines de Vicoignes Noeux	„	4.500	„ „
C-nie des Produits Chimiques Anzin Kuhlman	„	7.000	„ „
S-té Houillère de Sarre & Moselle	„	4.500	„ „
S-té des Engrais Azotes & Composés	„	15.000	„ „
Office National de l'Azote	Haber-Casale	57.000	Vesigaasist
C-nie des Produits Chimiques de Roche la Molière	Casale	4.500	Koksiahjugaasist
S-té L'Ammoniaque synthetique	Claude	4.000	„ „
U. S. A.			
Atmospheric Nitrogen Co	Gen. Chem. Co	7.750	Vesigaasist
Niagara Ammonia Co	Casale	7.000	Kõrvalaine kloorivalmist.
Pacific Nitrogen Corp.	F. N. R. L. [3])	865	Vee elektrolüüsist
L'Azote, Inc.	Claude	6.350	Vesigaasist
Mathiesen Alkali Co	Nitrogen Engineer. Corp.	2.880	Kõrvalaine kloorivalmist.
Roessler-Hasslacher Chemical Co	F. N. R. L. [3])	865	Kõrvalaine soodavalmist.

[1]) Ind. & Eng. Chem. 198, 1927.
[2]) Жур. хим. прм. № 1—4. lk. 22. 1928.
[3]) Chisriikide õhulämmastikulaboratoorium.

Firma nimetus ja asukoht.	Töötamis-meetod	Tehase aastane toodangu võime arvatud N₂ peale tonni	Vesinikuallikas
Commercial Solvents Corp.	Nitrogen Engineer. Corp.	4.320	Kõrvalaine
Great Western Electrochemical Co	Mathiesen Alkali Co	300	Kõrvalaine kloorivalı
Inglismaa.			
Synthetic Ammonia & Nitrates Ltd	Haber	14.400	Vesigaasist [1])
United Alkali Co Ltd	Casale	3.000	Kõrvalaine kloorivalı
Italia.			
S-tà Italiana Ricerche Industriali Siri	„	1.500	Veest elektrol.
Terni Societa per l'Industria and Elextricita	„	9.500	„ „
S-tà Ital. Forze Idrauliche della Dalmazia	„	15.000	„ „
S-tà Azogeno Bussi	Claude	15.000	Kõrvalaine kloorivalı
„ „ Sare	„	3.000	Koksiahjugaasist
S-tà Piemontese Ammonia (Montecatini)	Fauser	5.750	Vee elektrol.
Montecatini — Merano	„	14.000	„ „
„ Belluno	„	1.000	„ „
Jaapan.			
Suzuki & Co	Claude	3.000	Vesigaasist
Nippon Chisso Hiryo Kabushiki Kaisha	Casale	9.000	Vee elektrol.
„ „ „ Nobeoka	„	10.000	„ „
„ „ „ Minamata	„	21.500	„ „
Belgia.			
S-té Belge de l'Azote	Claude	4.500	Koksiahjugaasist
S. A. des Fours à Coke Semet Solvay & Piette	Casale	7.500	„ „
S-té Evence Coppe	Fauser	10.000	Vesigaasist
Hispaania.			
Energia Industrias Aragonesas S. A.	Casale	4.500	Vee elektrol.
S-té Iberica del Nitrogeno	Claude	700	Kõrvalaine kloorivalı
„ „ „ „ Felguera	„	2.200	Koksiahjugaasist
Poolamaa.			
Termière des Usines Fiscal de l'Etat Polonais	„	3.000	„
Rootsimaa.			
Stockholm Superfosfat Aktb.	Fauser	2.500	Vee elektrol.
Tšehoslovakkia.			
S-té Czechoslovakia d'Azote	Claude	4.500	Koksiahjugaasist
Šveitsi.			
Usines Electrique de la Lonza	Casale	2.200	Vee elektrol.

Tšiilisalpeetri toodangu vähenemise pääpõhjuseks on viimase v
lemisi kõrge hind. Hobsbawn'i [2]) järgi oli tšiilisalpeetri omahind: Tšiili s
mas umbes 37,57 doll. tonn, vedu Tšiilist Euroopa sadamatesse keskm
7,5 dollarit, seega oleks tšiilisalpeetri hind Euroopa sadamas umbe
dollarit tonn. Asjatundjate arvamise järgi oleks võimalik tootmise
hinda alandada, nii et üks tonn maksaks Euroopa sadamas umbes 30,5

[1]) Kavatsetakse laiendada kuni 55.000 tonni aastas.
[2]) Chile, 1 Nr. 5, lk. 255.

Kui läheb korda tšiilisalpeetri hinda selle piirini alla suruda, võib see väetisaine veel kaua võistelda sünteetiliste väetisainetega.

Nagu ülalolevast tabelist näha, sammub kaugelt esirinnas õhulämmastiku fikseerimises Saksamaa. Lämmastikväetisainete tarvitamises sammub Saksamaa samuti esirinnas. 1925. a. tarvitas Saksamaa 370.000 tonni lämmastikväetisaineid (arvatud puhtlämmastiku peale) ning vedas sealjuures välja umbes 80.000 tonni. Õhulämmastiku laiaulatusliku fikseerimise tagajärjel on Saksamaa väliskaubandusline bilanss päranenud umbes 1 miljardi Saksa marga võrra Saksamaa kasuks.

Õhulämmastik ei võistle tšiilisalpeetriga mitte ainult Euroopas, vaid isegi juba Lõuna-Ameerikas. Peale hinnavahe on sünteetilisel lämmastikul see paremus, et vabrikud võivad seda anda soovikohaselt kas ammoniaagi või salpeetri kujul, või isegi kombineeritult fosfor- ja kaaliumsooladega.

Edasi selgub tabelist nr. 2, et 70% ammoniaaki valmistatakse vesinikust, mis saadud vesigaasist, ja ainult 15% ammoniaaki saadakse elektrolüütilise vesiniku abil; koksiahjude gaasi vesinikust saadakse 12% ammoniaaki ning ülejäänud 3% ammoniaaki saadakse vesinikust, mis tekib kõrvalainena mitmesuguste protsesside juures. Koksiahjugaasidele ennustatakse tulevikus õhulämmastiku fikseerimisel suurt tulevikku, sest ükski praegusist vesinikusaamismeetodeist ei jõua hinna poolest võistelda koksiahjude vesinikuga. Pallemaertsi [1]) andmeil maksab üks kantmeeter vesinikku veegaasist Belgias 2,21—2,32 eesti senti ning koksiahjugaasist ainult 0,88 senti. Sama autori andmeil maksab üks kg lämmastikku $(NH_4)_2SO_4$ valmistatud koksiahjuvesinikust Casale meetodi järele 32,6 eesti senti. Olemasolevate andmete põhjal pidavat näidatud hind olema tuntavalt odavam Saksa- ja Inglismaa valmistushindadest. Ameeriklaste andmeil maksab seal vesigaasivesinikust valmistatud $(NH_4)_2SO_4$ 60 eesti senti kg, lämmastiku peale arvatult, kusjuures väävelhappe hind pole veel võetud arvesse.

Eelpool nägime, et tonn tšiilisalpeetrit maksab Euroopa sadamates praegu umbes 45 dollarit tonn või 16,9 eesti senti kg. Kui oletada, et tšiilisalpeeter sisaldab keskmiselt 15% N_2, siis maksaks üks kg lämmastikku viimases umbes 118 senti. Tšiilisalpeetri hinna võimaliku alanemise puhul kuni 30 dollarit tonn maksaks üks kg lämmastikku 80 senti, s. o. siiski tunduvalt kallim kui õhulämmastikust fikseeritud väetisained [2]).

Riigi statistika keskbüroo andmeil on lämmastikväetisainete tarvitamine Eestis kasvanud kolme viimase aasta jooksul umbes 30%, nagu näitab tabel nr. 3.

Tabel nr. 3.

Nimetus	1926.		1927.		1928.		Märkused
	kg	kr.	kg	kr.	kg	kr.	
Tšiilisalpeeter . .	1.024.592	233.665	958.135	223.888	1.897.537	388.950	Tšiilist ja Saksamaalt.
Norrasalpeeter . .	120.000	9.620	22.200	4.237	138.535	11.887	Rootsist ja Saksamaalt.
Väävelhapu ammoniaak	125.000	8.750	201.767	26.273	—	—	1928. a. on välja veetud Saksamaale 166.050 kg väävelhapu ammoniaaki.

[1]) Ind. & Eng. Chem. 21. № 1. 22. 1929.

[2]) Ind. & Hand. Zeit. järele olid väetisainete hinnad käesoleva aasta esimesel poolel Saksamaal $(NH_4)_2SO_4$ = 85 senti kg N_2; $Ca(NO_3)_2$ = 79 senti kg N_2 ning tšiilisalpeeter Hamburgis = 116 senti kg N_2.

On enam kui tõenäoline, et lämmastikväetisainete tarvitamine saab meil kasvama, kuid missugusel määral, on muidugi raske ennustada. Kui võrrelda meie tarvitamist teiste maade andmetega, siis peaks meie tarvitus kasvama küll vähemalt 2—3-kordseks.

Enne maailmasõda tarvitas Saksamaa 240.000 tonni lämmastikväetisaineid, pääasjalikult tšiilisalpeetri näol, koguväärtuses umbes 200 miljonit kuldmarka, mis tähendab ühe hektaari põllupinna kohta umbes 7 kg lämmastikväetisaineid. Pärast maailmasõda vähenes Saksamaa põllupind umbes 5 miljoni hektaari võrra, kuid lämmastikväetisainete tarvitamine on kasvanud kuni 350.000 tonni aastas, mis annab ühe hektaari kohta umbes 11,5 kg. Soomemaa õhulämmastiku küsimuse uurimiseks asutatud komisjoni arvates oleks Soomemaa lämmastikväetisainete aastane tarvitus 2800 tonni kg, arvatult N_2 peale, millele vastaks umbes 8,9 kg tšiilisalpeetrit ühe hektaari põllupinna kohta.

Põllupinda on meil praegu umbes 1 miljon hektaari; seega on meie lämmastikväetisainete tarvitus ühe hektaari kohta umbes 2 kg. Kui võtta aluseks Soome komisjoni seisukoht, kus põllupinda ligikaudu kaks korda rohkem, peaks meie aastane tarvitus olema umbes 1400 tonni N_2 või umbes 9800 tonni tšiilisalpeetrit, mis praeguste hindade juures teeks välja 1.960.000 kr.

Kas on meil Eestis põhjust sellele tööstusharule tähelepanu kinkida ning jälgida selle arenemist, sest meie tarvitus praeguse põllupinna juures võiks olla paremal juhusel kuni 10.000 tonni tšiilisalpeetrit, koguväärtuses umbkaudu 2.000.000 krooni. Arvan, et praegusel ajal selleks juba küllalt põhjust ja väljavaateid on. Küsimuse tehniline arenemine näib kõigi tunnusmärkide järele rahunevat ja stabiliseeruvat. Asjatundjate arvates ei ole sünteesi läbiviimises enam oodata üllatavaid uuendusi, ning üldiselt toonitatakse, et protsessi pääküsimuseks praegu on vesiniku hind.

Vesiniku saamiseks pole meil palju valida; meil puuduvad koksiahjud, samuti keemiatööstuski, mis annaks vesinikku kõrvalainena. Muidugi on ju mõeldav kloorivabrik ühes seebikivi valmistamisega, kust siis kõrvalainena saaks vesinikku, kuid sarnane kavatsus meie oludes oleks esialgu vahest liiga julge.

Elektrolüütiline vesinik võiks tulla kõne alla alles siis, kui on välja ehitatud Narva jõujaam, kuid projektis ettenähtud hindadega ei ole selle tootmine võimalik, sest välismaa sellekohased tööstused kasutavad elektrienergiat hinnaga 1—1,5 senti kvt. Jääks seega üle ainult vesigaas. Viimase valmistamiseks võiks kasutada puusütt tõrvaahjudest, mis omakorda võiks elustada seda tööstusharu.

Mis puutub toodangu suurust, siis on välismaa kogemused näidanud juba, et väikesed ettevõtted, toodanguga kuni 3000 tonni N_2 aastas ja vähemad, töötavad täitsa edukalt ning on võistlusvõimelised. Seda näitab ka tabel nr. 2.

Soomemaal asutati juba 1925. aastal küsimuse uurimiseks vastav komisjon, kes nüüd on tööga lõpule jõudnud ning esinenud kindla ettepanekuga vabriku ehitamiseks, missugune ettepanek on hääkskiitmist leidnud. Oleks viimane aeg seda küsimust ka meil tõsisemale kaalumisele võtta.

F o s f o r v ä e t i s a i n e d. Fosforväetisainete tarvitamine ületab meil tuntavalt lämmastikväetisainete tarvitamise ja nende sissevedu on viimase kolme aasta jooksul kasvanud isegi kiiremalt kui esimeste sissevedu, nagu näitab tabel nr. 4.

Tabel nr. 4 [1]).

Nimetus	1926.		1927.		1928.	
	kg	kr.	kg	kr.	kg	kr.
Superfosfaat	18.777.194	1.101.900	23.378.299	1.255.167	29.058.427	1.476.303
Toomasjahu	1.382.500	78.500	1.877.000	87.001	3.181.500	137.967
Kondid toored, jahvatamata .	—	—	—	—	168.000	19.053

Välja on veetud 1928. a. jooksul tooreid konte 450.490 kg. Kokku on meil 1928. a. sisse veetud seega 32.407.927 kg fosforväetisaineid, mis oleks ühe hektaari põllupinna kohta umbes 32 kg väetisainet. Teiste riikide kohta on enam-vähem andmed olemas superfosfaadi tarvitamise kohta, kuna teiste fosforväetisainete kohta ei ole andmeid käepärast, kuid üldist pilti see palju ei muuda, sest teiste väetisainete tarvitamine on väike, võrreldes superfosfaadi tarvitamisega.

1926. a. vedas Soomemaa sisse 55.980.000 kg superfosfaati ja valmistas kodumaal 30.000.000 kg, kokku 89.980.000 kg, mis oleks umbes 42 kg superfosfaati ühe hektaari põllupinna kohta, kui oletada, et Soome kogu põllupindala on 2,2 miljonit hektaari. Lääne-Euroopa riikides on tarvitamine tuntavalt suurem: Hollandis 225 kg, Belgias 170 kg, Daanimaal 132 kg, Saksamaal 96 kg, Itaalias ja Prantsusmaal 82 kg ühe hektaari kohta. Pärast maailmasõda on superfosfaadi tarvitamine tuntavalt tõusnud ainult mõnes üksikus riigis, kus see enne maailmasõda oli väga piiratud, näit. Itaalias. Saksamaal on superfosfaadi tarvitamine isegi vähenenud 10% võrra, kuna tuntavalt on tõusnud lämmastikväetisainete tarvitamine. Näib enam-vähem tõenäolisena, et superfosfaadi tarvitamine Daani- või Saksamaa ulatuses on see piir, milleni meie tarvitus võiks tõusta. Hollandi ja Belgia arvud on meile arvatavasti kättesaamatud, ja need on tingitud nende maade geograafilisest asendist ning muudest erinevatest oludest.

Kui oletame, et superfosfaadi tarvitamises jõuame lähemas tulevikus Saksamaa seisukohani, s. o. 96 kg hektaari kohta, oleks Eesti kogutarvitus 96.000 tonni, koguväärtuses 5,18 miljonit krooni.

See summa on küllalt suur, et seda tõsiselt silmas pidada. Superfosfaaditööstuse loomine on meile seda kergem, et väävelhappevabrik on meil juba olemas. Kodumaa fosforiidid, millede väljavõtmine areneb aastaastalt, tulevad tulevikus ikkagi ühel või teisel viisil ümber töötada. Sisse vedada tuleb väävlit või püriite ja kõrgemaprotsendilisi fosforiite. Kuid meie oludes ei ole see tingimata vajaline, sest meie kauguste juures tohiksid ka madalama-protsendilised väetisained leida tarvitamist.

Ei tohiks lubada, et meilt veetakse välja aastas ligikaudu pool miljonit kg tooreid konte, missugused ümbertöötatult meile tagasi valguvad. Meie lähematel naabritel Lätis ja Soomes töötavad juba pikemat aega oma superfosfaadivabrikud. Püütakse tõendada, et meie tööstus välismaa tööstusega ei suuda võistelda hinnas. See võib-olla on maksev praeguse momendi kohta, kuid pidevalt sarnane olukord ometi kesta ei või, kus müüakse alla oma hinna. Kui lõpeb võistlus, tõusevad ka hinnad.

Iseloomustav on meie sisseveo juures, et veame sisse superfosfaati pääasjalikult neist maist, kus eeltingimused selleks tööstuseks sugugi pole pa-

[1]) Riigi statistika keskbüroo andmetel.

remad kui meil, nagu Rootsi, Daani ja Hollandi. Kõik need maad tarvitavad kas Ameerika või Põhja-Aafrika fosforiite. Ka selle küsimuse vastu peaksid meie vastavad asutised ja kutseesindused tundma rohkem huvi.

Kolofooniumi-, puutõrva- ja tärpentiinitööstus. Üks vanemaist keemiatööstusist on kolofooniumi-, tõrva- ja tärpentiini-valmistamine, s. o. vaigukogumine ja mitmesuguste metsasaaduste kuivutmine. Ka toodangu üldväärtuse poolest ei seisa see tööstusharu kaugeltki mitte viimasel kohal; ameeriklaste andmeil on kolofooniumi ja tärpentiini maailmatoodang umbes 115 miljonit dollarit. Läinud aegadel valitsesid maailmaturgu Rootsimaa saadused. 1648. a. asutatud „The Svedish Tar Co" määras nende ainete maailmaturu hinnad. Seisukord muutus Ameerika koloniseerimisega; praegu ei ole Rootsimaal nende saaduste suhtes maailmaturul mingisugust tähtsust. 60% maailmatoodangust annab Ameerika, teisel kohal seisab Prantsusmaa, kes annab 20%; ülejäänud 20% langevad päämiselt Hispaania, Portugaalia, Poola, Austria ja Meksiko arvele.

Tuntavalt suurem osa tärpentiini ja kolofooniumi saadakse vaigu kogumise teel elavatelt puudelt. Mitmesuguste metsasaaduste ümbertöötamisel kuivutmise teel saadud ainete hulk on palju vähem arvuliselt ja odavam hinna poolest. Vaigust saadud ained on omadusilt kõrgeväärtuslisemad ja hinna poolest umbes 20—25% kallimad.

Tärpentiini ja kolofooniumi päätarvitajad on laki- ja värvi- ning seebitööstused. Hindade alalise tõusu tõttu on püütud neile leida aseaineid, mis ka mitmel puhul on õnnestunud. Laki- ja värvitööstused tarvitavad tänapäev tärpentiini asemel palju mineraalõlisid, seebitööstuses on kolofooniumi tarvitamine tuntavalt tagasi läinud ning püütakse seda asendada mitmesuguste aseainetega. Viimase veerandsaja jooksul on hindade tõus olnud mitmekordne: 1901. a. maksis tonn kolofooniumi 13,20 ning tärpentiini 111,40 dollarit, 1926. a. olid vastavad hinnad 81,00 ning 260,00 dollarit. Vaigukogumine meie kliimas ei ole tasuv ning seepärast selle küsimuse juures lähemalt ei peatu.

Maailmasõda ja sellele järgnevad aastad olid meil metsasaaduste kuivutmise õitseajad. Viimased aastad on möödunud hingitsemise ning sulgumise tähe all. Suurem osa sõja-aastail asutatud ettevõtteist on lõpetanud oma tegevuse arvatavasti jäädavalt. Teised peavad meeleheitlikku võitlust oma olemasolu eest. Säärane on üldjoontes seisukord mitte ainult meil, vaid ka meie lähemate naabrite juures. Milles seisab selle nähtuse põhjus? On ju õige, et paljudel ettevõtteist puudusid eeltingimused korrapäraseks töötamiseks (tooresmaterjali tagavarad, juurdeveovõimalused, oskused jne.), kuid paljudel on siiski kõik eeltingimused olemas. Rootsi ja soome tärpentiin ning puutõrv võistlevad meie turul edukalt omamaa saadustega. Millega on seletatav sarnane nähtus? Tooresmaterjal — kännud — ei ole ju meil kallim kui Rootsis või Soomes, kuna aga tööjõud nende väljakangutamiseks, peenendamiseks ja kohalevedamiseks on tunduvalt odavam kui Soomes või Rootsis, ja see veel tööstuses, kus tööjõud moodustab lõviosa väljaminekuist. Tõendatakse üldiselt, et tärpentiini- ja kolofooniumitööstus võib areneda ainult seal, kus omamaa tarvitus on suur. Meie tarvitus ei ole küll suur, kuid selle tarvituse rahuldamiseks võiks töötada vähemalt 2—3 korda rohkem ettevõtteid kui praegu.

Mis puutub meie metsasaaduste kuivutmisse, siis nähtavasti pääpõhjused selle kiratsemiseks on:

1) Väga piiratud müügivõimalused puusöele,

2) Kapitalipuudus ja kõrge rahaprotsent,
3) Üksikute tööstussaaduste puudulik ümbertöötamine.

Kapitali puudus ühes kõrgete protsentidega on iseenesest mõista seotud riigi üldise majandusliku seisukorraga, ja parandust võib siin loota ainult üldise seisukorra paranemisega.

Puusöe kasutamiseks puuduvad meil praegu väljavaated, sest puudub vastav metallitööstus. Rootsimaa, näiteks, tarvitas 1921. a. mitte vähem kui 16 miljonit hl puusütt umbes 30 miljoni krooni väärtuses, ning puusöe hinnad on sääl tõusnud kaheksa aasta jooksul enam kui kolmekordselt.

Metsasaaduste kuivutmise seisukorda ja tuleviku-väljavaateid käsitab „La Technique Moderne" nr. 22 — 1925. a. Prantsuse „Institut du Pin" direktor mr. M. Dupont. Tema arvates on vaja leida puusöele turgu ja ümber konstrueerida utmississeseadeid vastavalt muutunud olukorrale. Loodab leida lahedaid müügivõimalusi puusöele gaasimootorite tarvitusele võtmisega, milledega just Prantsusmaal on tehtud viimastel aastatel laiaulatuslikke katseid. Duponti andmeil tulevat kütteaine kulu gaasimootoris kaks korda odavam kui praegustes vedelkütteainete mootorites. Utmisahjude konstruktsioonis peab võimalikuks võtta tarvitusele liikuvad utmisahjud.

Ka ameeriklased on pühendanud sellele küsimusele palju tähelepanu. Tehnilisest küljest on äratanud seal tähelepanu töötamisviis, mille järgi kännud peenendatakse umbes tuletiku suurusteks tükkideks; sarnaselt peenendatud materjal käsitatakse ülekuumendatud veeauruga, kusjuures lendub kõik tärpentiin; kolofoonium ekstraheeritakse kas bensiini või mõne teise lahustusaine abil; ülejäänud puumass müüakse paberivabrikutele.

Utmissaaduste, päämiselt tärpentiini ja kolofooniumi, raffineerimine käib üksikuil väike-ettevõtjail muidugi üle jõu. Ameerika kuivutmise laboratooriumi andmeil võib puutärpentiinist saada hoolsa raffineerimise tagajärjel tärpentiini, mis on võrdne vaigu tärpentiiniga ja mille turuhind on viimase hinnast ainult 5% odavam. Ka kolofooniumi pleekimisega loodavad ameeriklased saada kändudest kolofooniumi, mis oleks võrdne vaigu kolofooniumiga.

Raffineerimisküsimuse raskustest ülesaamiseks tuleb luua vastav raffineerimis-keskasutis, kuhu saadaksid kõik kohalikud ettevõtjad oma saadused raffineerimiseks, nagu see on piiritusetööstusel.

Ei saa eitada, et metsasaaduste kuivutmine elab üle raskeid päevi; meil on see tööstusharu praegu sel kujul välja suremas. Parema organisatsiooni ja oskuse juures võib see tööstusharu anda küll vast mitte suurt tulu, aga tööd ja teenistust siiski hulgale inimestele.

Miks areneb meie õlitööstus aeglaselt.

K. Luts.

Kui vabariigi kodanik praegusist majanduslikest raskusist väljapääsu hakkab otsima, siis tulevad talle meele kõigepealt põlevkivitööstus — ja siis veel Narva kosk, millede tööstuslik areng võiks tööpuudust kaotada, saaduste valmistamist suurendada, väljavedu tõsta jne. Eriti põlevkiviõlitööstuse peatset õitselelöömist oodatakse juba mitu aastat iga lähema paari aasta sees.

Kahjuks on ootused senini vaid osaliselt täitunud. — Käib küll võidumehena ringi põlevkivi katlamajades, täites üle 60% sisemaa küttetarvidusest, kuid temaga kooselav õlitööstus ei tunne end ikka veel olevat kindlal alusel asuva korrapärase tööstusena, mis oleks kindlustatud turgude ja tarvitajaskonnaga.

Millest see tuleb ja kust on tärganud takistused õlitööstuse kiirele arengule? Oli ju omaajal niipalju elavust põlevkivi ümber!

Iga tööstuse arengut mõjutab kõigepealt nõue tema saaduste järele ja siit tekkiv kapitali huvi seda tööstust arendada. Kui meie õlitööstust riigi loomispäevil rajati, siis oli nõue õlisaaduste järele äärmiselt suur. Seda tunnistavad kõige selgemalt tolleaegsed õlihinnad. Tooresnafta maksis sõja lõpupäevil viis korda nii palju kui praegu. Neil päevil maksis šoti õlikivitööstus oma aktsiatele ligi 20% dividendi. See oli aeg, mil Ameerikas õlikivimehed naftaallikatele peatset kuivamist ette kuulutasid ja õlikivitööstuse võimsat tärkamist päevast päeva ootasid, kui Inglismaal asutati ühinguid Dorseti ja Kimmeridge'i kehvade savikivide kasutamiseks — kui samal viisil õnne prooviti Rootsis diktsioneema-tahvelkiviga ja Saksamaal Würtembergi posidooniakiviga. Nii kehvad kui need kivid ka olid — tolleaegiste õlihindade tõttu pakkusid nemadki roosilisi väljavaateid ettevõtjaile. Pole ime, et teated rekordilise rikkusega Eesti põlevkivist välisilma kapitaliringkondi ja gründereid äärmiselt huvitasid. Elava huvi tagajärjel sumises neil päevil meie mäeosakonnas kontsessioonitahtjate pere. Polnud nii palju anda kui nõuti. Ja keda seal nende nõudjate ja ettevõtjate seas küll ei olnud! — Endine Narva rätsep oli suur kapitalideligitõmbaja, paari ridiküli täie raha kogunud daam asutas õlitööstust, kehvad riigiametnikud, tikuvabrikant, kirjastaja jne. — kõik katsusid oma õnne. Soliidimate ja tagasihoidlikumate meestega koos käisid väikesed välisilma õnnekütid kui lõvid meie ametiasutistes ringi ja võtsid vastu meie ametkondade kummardusi kui „oma maa kõige rikkamad mehed".

Kus on tänapäev see kihav elu? — Suur muutus on läbi käinud. Kaugesse minevikku on vajunud see üldine ainete puuduse, spekulatiivse otsimise ja järsu rikastumise aeg.

Mis oli seks salajõuks, mis kaotas kontsessionääride huvi? — See oli õlihindade ettenägemata langus. Naftat koteeriti Londoni turul 1. 1. 1921 £ 13 tonnist ja aasta hiljem, 1. 1. 1922, ainult veel £ 4-ga. Ja umbes samal kõrgusel on hinnad püsinud

tänapäevani. See oli hoop, mis raskelt halvas aastakümneid tegutsenud šoti tööstust, nii et see mõne aasta järele aegamisi seisma jäi. Sama hoop lõpetas Ameerika gründerite kavatsused, katsed ja ettevõtted. Ta hävitas Rootsi algatused diktsioneemaga ja lõpetas Saksa lootused posidoonia peale, millest tänapäeval veel vaid tsementi saadakse. Meie põlevkivi pidas vastu ja elab edasi, kuid ka tema ümber ei ole endist elavust. Välisilma suur huvi on ajutiselt otsas. Tegutsevad kaks-kolm soliidimat ringkonda. Meie uuele tööstusele on aga eluliseks küsimuseks just välisilma huvi tema vastu: mida enam ettevõtjaid, mida enam katseid ja mida suuremad kapitalid ettevõtete taga seisavad, seda kiiremini jõutakse üle katsetamiste ja proovimiste paratamatust eelajast ja nende kuludest. Meie õlikivitööstus on ju „rikkamehe-äri", nagu ameeriklased ütlevad: mõnekümne miljoni sendikesega pole siin midagi peale hakata. Sajad miljonid kuluvad tööks. Ja kus on meil need sajad miljonid? Kellel neid ka oleks — on neid ammugi osanud mahutada hästi tasuvatesse ehk tollidega soomustatud ettevõtetesse. See raha ei tule sealt välja, finantseerima teadmatu tagajärje ja eduga töötavaid ettevõtteid. Väliskapital omakorda aga tuleb meile lahedalt siis, kui ta siit loodab suuremat kasu saada kui oma maa ettevõtetest ehk kui temale siin suur võistleja tõuseb.

Edasi on loomulik, et õlitööstusest eesrinnas just välisilma õlikapital peaks huvitatud olema. Kaid samuti on ka arusaadav, et sellel kapitalil praegu erilist huvi ei võiks olla meie maal uusi ettevõtteid õli alal käima panna, kui temal kodupaigas loomuliku nafta turul mitu aastat kaelas ripub üleproduktsioon ja õlihindade madal seis. Kes õliküsimusi vastavas ajakirjanduses jälgib, teab, kuidas ühes ja teises ajakirja numbris korrapäraselt artikleid ilmub, milles õli üleproduktsiooni hädast juttu on. Igasuguseid ettepanekuid ületöötamise kõrvaldamiseks on olnud — kuni riigivõimu vahelesegamiseni; kuid miski pole senini aidanud, ja tagavarad aina kasvavad ja hinnad püsivad endiselt madalal. Ilmaproduktsioon oli 1926., 27. ja 28. aastal 157, 180 ja 189 miljonit tonni. Õliladud olid Ameerikas 1928. aastal 463 miljonit barrelit ja 1929 — 484 miljonit.

Nende arvude valguses on arusaadav, miks väliskapitalil, eriti õlikapitalil, puudub endine rõõmus tahe meile külaliseks tulla.

Aga miks meie omamaised ettevõtted ei arene, on vahel küsitud. — Kõigepealt ei ole õige, et nad ei arene. Meie õlitööstuse seisukord 1929 on sootu kindlam kui 1925, siiski on õige, et meie areng ei ole läinud nii kiiresti kui seda ootasime. Kui õlitööstusel kord õnnelik ajajärk kätte jõuab, siis võib seal imestamisväärset näha. Venezuela oli väike õliprodutseerija maa ja on end mõne aastaga Mehhikost mööda teisele kohale upitanud. Seminoli õliväli Oklahomas andis kuni 1928. a. ainult mõni sada barrelit õli päevas. Üks aasta hiljem — 1929 — on tema produktsioon üle 350.000 barreli! Selle äkilise tõusuga kaasaskäiva maakoha elustamise lugu, linnade tekkimist, rahva kokkuvoolamist, raudteeliini arengut jne. võib lugeda kui romaani. Sarnast tempot meie õlitööstusel muidugi sees ei ole, kuigi see konjunktuuri vastaval muutusel võimalik on. Just selle ebasoodsa konjunktuuriga on meie ettevõtetel käesoleval ajal tegemist.

On majanduselu tuntud ja paratamatu seadus, et kui saaduste hinnad alla surutud on, siis ka nõue nende järele väike on, sest madalad hinnad võisid tekkida ainult suurest ülepakkumisest. Ja nii seisab õlitööstus kahe tõkke ees ühtaegu: madalad hinnad ja saaduste väikene nõue. Juhuslikult on Ameerika õliületoodangule seltsinud juure Saksamaal alanud suur kivisöetõrva saaduste val-

mistamine. Ruhri koksiahjude kiire areng ja tööstusgaasi hulgaline valmistamine paiskab turule suured hulgad tõrva kõrvalsaadusi ja selle destillaate. Sellest lähevad tagasi immutusõli hinnad.

Muidugi on ka see nähtus möödaminev, kuid praegusel hetkel tuleb temaga arvestada. Meie vajame välisturgu. Meie oma siseturg on lõpmatu väike ja ei suuda õlitööstust mingil kombel ülal pidada. Siseturu pisike maht on tõsiseks tõkkeks algajale tööstusele. Tooresõli tarvitajaks on, näiteks, meil ainult kaks laeva. Peale nende läheb riigitööstuselt siseturule vaid mõni üksik vaat. Ja ometi on meie tooresõli peale väikest prepareerimist otse valmis immutusõli, rääkimata veel temast kui kütteõlist.

Fenolaati nõutakse raudteevalitsuse poolt meie olude kohta juba õige suurel hulgal — tervelt 600 kuni 900 tonni aastas, ja kõik meie raudteeliiprid on juba temaga immutatud, kuid siiski võiks valmistada üksainus riigitööstuse vabrik seda ainet aastas 10 kuni 15 tuhat tonni.

Sama lugu kordub iga muu saadusega. Moodne bensiinivabrik, näiteks, mis Ameerikas bensiini krakkimise teel valmistab, laseb päevas läbi 2000 barrelit, andes bensiini ligi 700 barrelit. See on jälle mitu korda enam kui meie praegune bensiini tarvitus.

Nii vajab iga meie õlisaadus endale välisturgu. Seal on aga juba uued raskused ees. Välisturg on äärmiselt nõudlik. Kas need nõuded ka põhjendatud ja tarvilikud on, jäägu kõrvale, kuid nad on olemas ja nendega peab rehkendama. Pisemadki kõrvalasjad võivad otsustavad olla. Narva linavabrikus jutustati mulle, kuidas nende kotid hulk aega Inglise turgu ei suutnud võita. Neil puudus riide läige, millega Inglise turg oli harjunud. Seati sisse uus hiiglapress, kottidele nühiti läige peale — ja sellest peale läksid kotid, ja vabrik võis end laiendama hakata.

Meie õlidel on omapärane lõhn. Mitte halb, kuid omapärane. Juba see paneb ostja mõtlema. Samuti lõhnab asfalt keetmisel. Ja Rootsis jutustati mulle, kuidas nende töölised tõrguvad selle ainega töötamast. Kõditavat nende ninu ja kipitavat kopsus. Teedeehitaja tahab rehkendada väikese vastupanuga ja nõuab meilt hinnaalandust — kas või haisu võrra.

Samasugust takistust avaldab tarvitajate konservatism. Meie õlid on väga hääde immutusvõimetega. See on tõestatud nii laboratoorsete kui ka tegelikkude katsetega, kuid mis öeldakse meile, kui meilt on pakkumine immutusõli peale? — „Immutusõli võime õige hinnang on võimalik alles 15 aasta pärast. Teie katsed käivad viie aasta kohta — väga kena! Oleme teie asjast suuresti huvitatud. Jätkake aga oma katseid ja tulge kümne aasta pärast uuesti!“

Immutusõli suuremaks turuks on Ameerika, kes 40% oma sisemaa tarvidusest väljast sisse veab. Meie ühe õlivabriku aastane toodang on vaevalt 3% sellest sisseveost, kuid katsuge vallutada seda turgu!

Kahju, et meil tegutsema hakanud tööstusist õieti ainult riigitööstusel on õnnestunud end edasi arendada, sest uuel tööstuse alal tuleb lahendada nii tehnilisi kui tarvitamise alade ja viiside ning kauplemise organisaatorlisi küsimusi ühtaegu. Ühes ettevõttes tegutsevate isikute arv on aga ikka piiratud, ja ei või nõudagi, et väike rühm tegelasi kõiki küsimusi kiiresti suudaks lahendada. Ei jätku ka raha kõigiks proovimisiks. Näiteks on riigitööstuselt laboratoorsete eelkatsetega näidatud, et tooresõlist võib saada kuni 50% viskoosseid määreõlisid, kuid seda küsimust edasi viia praktiliste katsete ja proovivalmistamisega — ei ole raha. Üks ja teine miljon senti on meie oludes suur raha. Bergiuse patendi väljatöötamiseks aga ja kivisöest õlide saamiseks on üksi Saksamaal

dr. Brükmanni seletuste järele, kes ise Bergiuse suurem toetaja ja finantseerija on, kulutatud seni üle 30 miljoni kuldmarga, neist laboratoorseteks eeluurimisteks üksi üle 12 miljoni kuldmarga.

Kunas tuleb meie õlitööstusel kätte see oodatud suur arenemishoog? Keegi ei tea seda päevapealt ette öelda. Meil saab olema ka edaspidi sarnast arengut, nagu seda seni on olnud „eesti mõõtudes". Suureilmamõõduline areng aga ei tule enne, kui ilmub uus pööre õliturul, mis hindade tõusu kaasa toob, ehk kui leitakse üles mõni uus saadus põlevkivist ja õlist, mis, pääsaadusena valmistatud, oma omaduste ja hinna poolest murdjana endale teed maailmaturule leiab ja siis vabrikud käima paneb. Sarnane käik on kõige tõenäolisem. — Siis tulevad õlitööstusele tema suurpäevad kätte. Et nad tulemata ei jää, usume kõik. Et nad õige pea tuleksid, seda soovime meie maale ja töötajaile.

Reaktsioonkiirusest ja neutraalsoolade mõjust ioonidevahelistes reaktsioonides väikese üldioontugevuse puhul.

Adolf Parts.

Võime jaotada lahustes kulgevaid reaktsioone, uurides neid reaktsioonikineetiliselt seisukohalt, kahte liiki: reaktsioonideks, mis täidavad reaktsioonikineetilisi võrrandeid, ning reaktsioonideks, mis nimetatud võrrandeid ei rahulda. Nagu teada, saame reaktsioonikiiruseks v praktiliselt ühes suunas kulgeva reaktsiooni

$$mA + nB + pC + \ldots \rightarrow m_1A_1 + n_1B_1 + p_1C_1 + \ldots$$

jaoks

$$v = k[A]^m[B]^n[C]^p \ldots$$

kus tähed nurgelistes klambrites tähendavad vastavate ainete kontsentratsioone ja konstanti k nimetatakse reaktsioonikiiruskonstandiks.

Reaktsioonikineetiliste võrrandite mittetäitumine terve rea reaktsioonide juures ilmutab end kahel viisil: esiteks muutub konstant k reaktsiooni kulgemisega ja teiseks saab tema jaoks, muutes reageeruvate ainete algkontsentratsioone, tunduvalt lahkuminevaid väärtusi. Klassiline teooria nõuab, selle vastu, nii ühel kui teisel juhul reaktsioonkiiruskonstandile k tõsiselt konstantset väärtust.

Kuid samade reaktsioonkiirusvõrrandeid mittetäitvate „anomaalsete" reaktsioonide juures esineb ka eriti tugevalt „neutraalsoolade mõju". Neutraalsoolade mõjule juhtisid esimestena tähelepanu juba 1862. aastal J. L ö w e n t h a l ja E. L e n s s e n, uurides katalüütiliselt vesinikioonide mõjul toimuvat sahharoosi inversiooni. Nähe üldiselt seisab selles, et reaktsioonist mitteosavõtvad neutraalsoolad reaktsioonikiirust ja seega reaktsioonkiiruskonstanti muudavad ja seda ka juhul, kui ioniseeritud reageeruvate ainete puhul neutraalsoola lisamisest tingitud reageeruvate ainete kontsentratsiooni muutustega reaktsioonikineetilistes võrrandites arvestada.

Nii näiteks reaktsioonis: $S_2O_8'' + 2J' \rightarrow 2SO_4'' + J_2$, mis kulgeb bimolekulaarselt, muutub reaktsioonkiiruskonstant 25,0° C. juures, T. S. P r i c e'i mõõtmiste järele, minnes üle 0,00625 m. $K_2S_2O_8$ ja 0,0125 m. KJ lahustelt vastavalt 0,0125 m. $K_2S_2O_8$ ja 0,0250 m. KJ lahustele 0,273-elt 0,361-ni. Samuti reaktsioonis

$$\begin{matrix} CHBr.COO' \\ | \\ CHBr.COO' \end{matrix} + OH' \rightarrow \begin{matrix} CBr.COO' \\ | \\ CH.COO' \end{matrix} + Br' + H_2O$$

muutub reaktsioonkiiruskonstant 25,0° C. juures B. H o l m b e r g'i järele, minnes üle 0,01232 m. ekvimolaarsetelt lahustelt 0,03117 m. lahustele 1,51 pealt 1,95-ni.

Neutraalsoolade mõju selgituseks esitan oma mõõtmisi mõlema reaktsiooni kohta. Kui esimeses reaktsioonis lisada reageeruvale lahusele — mis on moodustatud 0,00625 m. $K_2S_2O_8$ ja 0,0250 m. KJ — KCl, NaCl, NH_4Cl, $BaCl_2$, $CaCl_2$, nii et lahus oleks nimetatud soolade suhtes 0,0500 n., siis muutub reaktsioonkiiruskonstant 0,317-elt vastavalt 0,459, 0,374, 0,417, 0,682 ja 0,485-ni. Samuti tõuseb teises reaktsioonis, kui reageeruvad 0,01813 m. ekvimolaarsed ained, kiiruskonstant 1,70-lt neutraalsoolast vabas lahuses

vastavalt 2,09, 2,33, 4,83 ja 9,61-ni, kui reaktsioon kulgeb 0,0500 n. $NaNO_3$, $LiNO_3$, $BaCl_2$ ja $Ca(NO_3)_2$ lahustes.

Esimene, kes neid ioonidevahelistes reaktsioonides esinevaid anomaalsusi seletada ja arvutada püüdis, oli J. N. Brönsted (1922). Tema teoreetilised arutlused on maksvad kõigi reaktsioonide jaoks, kuid ainult neile reaktsioonele, millest osa võtavad kaks või rohkem ioonideliiki, resulteeruvad klassilistest avaldustest lahkuminevad valemid. Brönsted'i poolt valemite tuletamiseks tehtud oletustest on minu arvates kaks õige tähtsat:

1. Kõik reaktsioonid kulgevad üle niinimetatud kriitilise kompleksi, kusjuures mingile reaktsioonile vastupidine reaktsioon üle sama kriitilise kompleksi toimub.

2. Tõenäosus selleks, et molekul või molekulide kompleks läheks üle normaalsest olukorrast olukorda väga väikese tõenäosusega, on võrdeline suhtele aktiivsuskoeffitsientidest (nii nagu nad termodünaamiliselt defineeritud) normaalses ja väga väikese tõenäosusega olukorras.

Nõndaviisi jõuab Brönsted, näiteks, bimolekulaarse reaktsiooni

$$A + B \rightarrow C + D$$

jaoks reaktsioonikineetilise valemini

$$v = k_1 \frac{c_A c_B f_A f_B}{f_{AB}}.$$

k_1 tähendab siin jällegi reaktsioonikiiruskonstanti, c_A ja c_B vastavalt ainete A ja B kontsentratsioone, f_A ja f_B samade ainete aktiivsuskoeffitsiente. f_{AB} all tuleb mõista mõlemast reageeruvast ioonist tekkinud kriitilise kompleksi aktiivsuskoeffitsienti, seejuures silmas pidades, et kriitilise kompleksi elektriliste laengute arv võrdub üksikute teda moodustavate ioonide laengute summale.

Brönsted'i valem läheb lahku klassilisest avaldusest

$$v = k_0 c_A c_B$$

faktori $\frac{f_A f_B}{f_{AB}}$ korda. Brönsted nimetab seda faktorit kineetiliseks aktiivsusfaktoriks. Valemist näeme, missuguse suure tähtsuse omavad ioonide aktiivsuskoeffitsiendid, need loomult puhttermodünaamilised ja reaktsioonkiirusele võõrad mõisted Brönsted'i järele reaktsioonikineetikas.

Brönsted'i valemi tõestuseks on tarvis peale reageeruvate ioonide kontsentratsioonide teada nende ja kriitilise kompleksi aktiivsuskoeffitsiente. Katseliselt on võimalik — ehkki teatavate raskustega — esimesi, s. o. reageeruvate ioonide aktiivsuskoeffitsiente, määrata. Kriitilise kompleksi kui ebastabiilse vaheprodukti aktiivsuskoeffitsiendi määramiseks ei ole paraku ühtki katselist võimalust. Seega ei saa meie Brönsted'i valemit puhtkatselistest andmetest lähtudes ei tõestada ega ümber lükata. Küll aga lihtsustuvad asjaolud tunduvalt, kuna nii katselised kui teoreetilisedki kaalutlused on näidanud, et iooniliigi aktiivsuskoeffitsient lahustes, milledes üldioontugevus *) ei ole suur, oleneb esijoones iooni elektrilise laengu suurusest ja lahuse üldioontugevusest. Ioonide omapära jääb täiesti tagaplaanile. Andes kriitilisele kompleksile aktiivsuskoeffitsiendi suhtes harilikud iooni omadused saame sel viisil ka temale väärtuse.

---

*) Üldioontugevus, ehk G. N. Lewis'i poolt nimetatud „ionic strength", võrdub avaldusele $\frac{1}{2}\Sigma \gamma_i z_i^2$, kus γ_i tähendab iooni i molaarkontsentratsiooni ja z_i sama iooni laengute arvu; summeerida tuleb üle kõigi lahus esinevate ioonide.

Üldjoontes leiame bimolekulaarsetele reaktsioonidele kaks juhust: a) reageeruvad ioonid on samalaengulised ja b) reageeruvad ioonid on vastaslaengulised. Kineetiline aktiivsusfaktor arvutub esimesel juhusel suuremana ühest, ning kasvava üldioontugevusega kasvab ta. Teisel juhusel on ta ühest väiksem ning kahaneb üldioontugevuse kasvamisega. Suurendades reageeruvate ainete algkontsentratsioone saame suurema üldioontugevuse tõttu klassilisest avaldusest esimesel juhusel suurema $k_o = k_1 \frac{f_A f_B}{f_{AB}}$, nagu seda näitab katsegi. Et reageeruvate ioonide aktiivsuskoeffitsientide suurendamiseks aitab üldioontugevuse suurendamisest neutraalsoolade lisamisega, peab reaktsioonkiiruskonstant k_o ka sel juhusel kasvama. On reageeruvad ioonid vastaslaengulised, siis väheneb kineetiline aktiivsusfaktor ja seega kiiruskonstant k_o nii reageeruvate ioonide kontsentratsiooni tõstmise kui ka neutraalsoola lisamisega. Eksperimentaalsed andmed on leitud tulemustega üldjoontes heas kooskõlas.

Ligemal vaatlusel ja suuremal katsematerjali kogumisel, ka B r ö n s t e d'i enese poolt kogutud literatuurandmete uurimisel ilmutuvad lahkuminekud, missuguseid B r ö n s t e d'i järele ei tohiks esineda. Lühidalt on asjaolu järgmine: on meil tegemist kahe ehk rohkem lahusega, kus reageeruvatele ainetele oleme lisanud neutraalsoola niiviisi, et kõigis lahustes üldioontugevus on üks ja sama, siis peaks seetõttu, et kineetiline aktiivsusfaktor on võrdne kõigis lahustes, ka reaktsioonkiiruskonstandile k_o üks ja sama väärtus resulteeruma. Katsed ei tõesta seda, nagu tabelites 1, 2 ja 3 minu poolt mõõdetud andmed näitavad.

Tabelis 1 leiduvad andmed eelpoolnimetatud persulfaat- ja jood-ioonide vahelise reaktsiooni kohta.

Tabel 1.

Sool	μ	Kiiruskonstant k_o leitud	arvutatud
KCl	0,0939	0,459	0,409
KNO_3	"	0,446	"
NaCl	"	0,374	"
$NaNO_3$	"	0,363	"
$NaClO_3$	"	0,368	"
LiCl	"	0,353	"
NH_4Cl	"	0,417	"
NH_4NO_3	"	0,413	"
K_2SO_4	0,1189	0,430	0,448
Na_2SO_4	"	0,357	"
Li_2SO_4	"	0,349	"
$(NH_4)_2SO_4$	"	0,400	"
$BaCl_2$	"	0,682	"
$SrCl_2$	"	0,533	"
$CaCl_2$	"	0,485	"
$Ca(NO_3)_2$	"	0,484	"
$MgCl_2$	"	0,433	"
$MgSO_4$	0,1489	0,403	0,483

Tabel 2.

Sool	μ	Kiiruskonstant k_0 leitud	arvutatud
$NaNO_3$	0,1225	2,09	2,07
$LiNO_3$	„	2,33	„
$BaCl_2$	0,1475	4,83	2,23
$SrCl_2$	„	5,28	„
$Ca(NO_3)_2$	„	9,61	„

Tabel 3.

Sool	μ	Kiiruskonstant k_0 leitud	arvutatud
$NaNO_3$	0,0924	3,85	3,92
$NaClO_3$	„	3,75	„
KCl	„	3,85	„
KNO_3	„	3,76	„
LiCl	„	3,92	„
Na_2SO_4	0,1174	3,83	4,11
K_2SO_4	„	3,85	„
Li_2SO_4	„	3,93	„
$BaCl_2$	„	4,80	„
$Ba(NO_3)_2$	„	4,58	„
$SrCl_2$	„	4,89	„
$Ca(NO_3)_2$	„	6,29	„

$K_2S_2O_8$ on seejuures 0,00625 m. ja KJ 0,0250 m. Tabelis 2 leiduvad andmed dibroommerivaikhappe aniooni ja hüdroksüüliooni vahelise reaktsiooni kohta — mõlemad reageeruvad ained seejuures 0,01813 m. Tabelis 3 esitatud andmed on maksvad reaktsiooni

$$CH_3COOCH_2COO' + OH' \rightarrow CH_2OHCOO' + CH_3COO'$$

jaoks, kusjuures mõlemad reageeruvad ained on 0,02119 m. Kõik reaktsioonid on mõõdetud 25,0° C. juures.

Tabelite esimeses lahtris on märgitud lisatud sool — alati 0,0500 n. Teises lahtris tähendab μ lahuse üldioontugevust. Kolmandas lahtris esineb mõõdetud kiiruskonstant ja neljandas, lisandita lahuses, mõõdetud reaktsioonkiiruskonstandist ja üksikute ioonide aktiivsuskoeffitsientidest arvutatud kiiruskonstandid. Kõik reaktsioonid on kaks korda iseseisvalt tehtud ja nii reageeruvad ained kui lisatud neutraalsooladki piinlikult puhastatud.

Silmitsedes hoolikalt tabeleid näeme, et reaktsioonkiiruskonstandid lahustes võrdsete ioontugevustega lähevad üksteisest tublisti lahku, rääkimata lahkuminekutest mõõdetud ja arvutatud suuruste vahel.

Leitud asjaolu ühes Brönsted'i valemi tuletamisel tarvitatud oletustega sunnib otsima loomulikumat seletusviisi reaktsioonikineetiliste anomaalsuste ja neutraalsoola mõju kohta lahjades lahustes ioonide reaktsioonidel. Selleni jõuame järgmiselt:

Klassilised reaktsioonikineetilised võrrandid on tuletatud kineetiliste ja tõenäosusvaatluste põhjal oletusel, et reageeruvate ainete kohta on maksvad ideaalgaasi võrrandid, s. o. reageeruvad molekulid ei avalda üksteisele mingit mõju peale kokkupõrke silmapilgu ning nende maht võrreldes üldmahuga on kaduvväike. On aga selge, et ioonid õige tugevasti laetud aatomkompleksidena

üksteist võrdlemisi kaugel — mitte ainult kokkupõrkel — mõjutavad. Klassilise valemi tuletusel tehtud oletused ei ole maksvad — järelikult ei tarvitse ka tuletatud reaktsioonkiiruse valem antud juhusel katsetega kooskõla leida. Peame katsuma arvestada elektriliste jõududega kokkupõrgete juures. Lahus leiduva, vabalt väljavalitud iooni lähimas ümbruses leidub vastaslaengut kandvaid ioone rohkem ning samalaengulisi vähem elektriliste tõmbe- ja tõukejõudude avalduse tagajärjel. Seepärast ei ole iooniliigi B kontsentratsioon iooni A juures võrdne keskmisele iooniliigi B kontsentratsioonile c_B terves lahus, vaid Debye-Hückel'i järele

$$c = c_B e^{-\xi}$$

[ξ on funktsioon ioonide A ja B laengutest ja raadiusest, Boltzmani konstandist, absoluuttemperatuurist, lahuse dielektriliseet jäävast ja lahuse üldioontugevusest]. Et kokkupõrgete hulgale ja seega reaktsioonkiirusele mõõduandev on ioonide kontsentratsioon reageeruvate ioonide läheduses, siis peame reaktsioonkiiruse avaldusesse asetamagi selle kontsentratsiooni. Nii saame

$$v = k c_A c_B e^{-\xi}$$

On reageeruvad ioonid samalaengulised, siis on ξ positiivne ning $k_o = k.e^{-\xi}$ kasvab kasvava üldioontugevusega, teiste sõnadega: reaktsioonkiiruskonstant peab kasvama samas sihis. Vastupidiselt laetud ioonide vahel on ξ negatiivne ning $k_o = k e^{-\xi}$ kahaneb kasvava üldioontugevusega, mispärast reaktsioonkiiruskonstant sarnastes reaktsioonides üldioontugevuse kasvamisega kahanebki. Seejuures on huvitav märkida, et $e^{-\xi}$ ritta arendades ning ainult esimest liiget kasutades avalduse saame, mida puhtformaalselt võib tõlgitseda kui Brönsted'i kineetilist aktiivsusfaktorit.

Nagu näeme, saame loomulikult ioonide elektriliste laengute tõttu tingitud kontsentratsioonimuutustest reaktsioonkiiruse anomaalsustele selgitust. Ühtlasi teeb esitatud seletusviis reaktsioonikineetiliste anomaalsuste ja neutraalsoola mõju seletamiseks Brönsted'i poolt tehtud oletused üleliigseteks. Kuid ka esitatud seletusviisi põhjal peaksid võrdsete üldioontugevustega lahustes resulteeruma võrdsed reaktsioonkiiruskonstandid. Nagu nägime, ei tõesta tabelites 1, 2 ja 3 leiduvad andmed seda võimalust. Järelikult kergib esile mingi muu faktor või koguni terve rida faktoreid, mis mõjutavad reaktsioonkiirust, ja meie ei tohi lahustes ainult ioonide elektrilistest laengutest tingitud kokkupõrgete arvu ja sellest oleneva reaktsioonkiiruskonstandi muutumisega rehkendada. Arvatavasti ja loomulikult võivad lahus esinevad ioonid spetsiifiliselt antud reaktsiooni kulgemiseks tarvisminevaid elektroonide ümberpaigutusi enam ehk vähem soodustada. Et täpselt ioonide spetsiifilise mõjuga arvestada, peame teadma õige hästi ja peensusteni reaktsiooni mehanismi. Kuid lahustes on meie teadmised sellest algastmel. Seepärast võib ainult üldiselt ioonide spetsiifilist mõju oodata, tema arvestamiseks ehk ennustamiseks puuduvad esialgu võimalused.

Ilma et sooviksin küsimust vähegi täielikult käsitada, nimetan, et soola lisamisega ehk, üldiselt, lahu üldioontugevuse muutumisega võivad muutuda veel teisedki reaktsioonkiirust mõjutavad faktorid. Nii ei ole meil põhjust oletamiseks, et ainult reageeruvate ioonide aktiivsuskoeffitsiendid Brönsted'i poolt esitatud viisil reaktsioonkiiruseks mõõduandvad on.

Tekib veel küsimus: kuidas kõrvaldada reaktsioonijärgu määramisel esinevat raskust reaktsioonkiiruskonstandi muutumise näol, üle minnes ühelt rea-

geeruvate ainete kontsentratsioonilt teisele. Vastus sellele on lihtne — tarvis vaid kaotada elektriliste laengute mõju, ja seda saab kergesti, tarvitades keskkonnaks, milles toimub reaktsioon, keskmise kontsentratsiooniga soodsaid neutraalsoola-lahuseid. Kuna reageeruvate ainete kontsentratsioonid on võrdlemisi väikesed — ca. 0,1 n. — siis muutub neutraalsoola-lahusest üldioontugevus reageeruvate ainete kontsentratsiooni muutusega vähe; vastav väike muutuskoeffitsient $e^{-\xi}$ on vähemärgatav, ja tulemusena saame püsiva reaktsioonkiiruskonstandi.

Tabelites 4, 5 ja 6 ongi antud eelpoolnimetatud kolme reaktsiooni jaoks reaktsioonkiiruskonstandid neutraalsoola lisandiga ja ilma mitmesuguste reageeruvate ainete kontsentratsiooni jaoks. Kiiruskonstandid soolalisandiga lahustes on mõõdetud minu, lisanditega osalt Price'i, osalt Holmberg'i, osalt minu poolt. Nagu näha, on kiiruskonstandi olenevus reageeruvate ainete kontsentratsioonidest, missugune selgesti näha lisanditeta lahustes, neutraalsoolalisandiga lahustes kadunud.

Kokkuvõttes võime öelda, et reaktsioonikineetilised anomaaliad ioonidevahelistes reaktsioonides järgnevad ioonide elektriliste laengute kandmisest.

Tabel 4.

Kontsentratsioon		Kiiruskonstant	
$K_2S_2O_8$	KJ	lisanditeta	1 n. KCl lahuses
0,00625 m.	0,0125 m.	0,273	2,24
0,00833 m.	0,0167 m.	0,317	2,23
0,00625 m.	0,0250 m.	0,317	2,22
0,0125 m.	0,0250 m.	0,361	2,25

Tabel 5.

Kontsentratsioon		Kiiruskonstant	
Dibroommerivaikhapunaatrium	NaOH	lisanditeta	2 n. $NaNO_3$ lahuses
0,01222 m.	0,01222 m.	1,51	—
0,01232 m.	0,01232 m.	—	7,37
0,01727 m.	0,01727 m.	1,64	—
0,01813 m.	0,01813 m.	1,70	7,40
0,02429 m.	0,02429 m.	—	7,33
0,02473 m.	0,02473 m.	1,85	—
0,03109 m.	0,03109 m.	1,95	—
0,03117 m.	0,03117 m.	—	7,29

Tabel 6.

Kontsentratsioon		Kiiruskonstant	
Atsetüülglükoolhapunaatrium	NaOH	lisanditeta	2 n. $NaNO_3$ lahuses
0,01381 m.	0,01381 m.	3,32	—
0,01609 m.	0,01609 m.	—	5,32
0,02119 m.	0,02119 m.	3,45	5,41
0,02711 m.	0,02711 m.	—	5,42
0,02762 m.	0,02762 m.	3,58	—

Ühelt poolt muutub kontsentratsiooni muutuse tõttu ioonide ümbruses kokkupõrgete arv, ja teiselt poolt võivad ioonid mõjuda spetsiifiliselt antud reaktsioonile. Nimetatud anomaalsuste seletuseks ei ole tarvis aktsepteerida Brönsted'i mitmesuguseid vähepõhjendatud ja ebanormaalseid oletusi. — Reaktsioonkiiruskonstandi olenevuse kõrvaldamiseks reageeruvate ainete kontsentratsioonist tuleb reaktsioonil lasta kulgeda neutraalsoola lahuses.

„KOKK“

SEE ON EESTI

TAIMEVÕI-MARGARIIN.

Prof. Juckenack seletab, et 100 gr. margariinis on sama palju toitvaid kalooriaid kui 100 gr. koorevõis ja nimelt 761,1, seega on taimevõi sama toitev kui koorevõi.

Daanis tarvitab iga inimene, ka lapsed kaasa arvatud, 20,7 kg. taimevõid aastas, Eesti ainult natuke üle 1 kg. Kas oleme meie tõesti nii rikkad, et ainult koorevõid sööme?

Rahva rikkus seisab — kokkuhoius. Taimevõi **„Kokk'a“**, **„Sana“**, **„Java“**, **„Stella“** ja **„Köögi Kokosrasv“** on majapidamises suur kokkuhoid, sest nende hind on poole odavam kui koorevõil.

Kõrges headuses

Pilseni, Müncheni õlut ja keedetud mõdu

soovitab

„LIVONIA" õlletehas Tartus.

Laod kõigis kodumaa linnades!

Mineraalvetetööstus „VELLAMO"

Tallinnas, Klaasingi 11, tel. 20-58.

A.-S. Tartu Pärmivabriku

VESIRAVILA

TARTUS, PIKK t. 60 62. **KÕNETR. 34.**

Juhataja prof. dr. med. Puusepp.

Ravitsetakse: Reumatismi, närvihalvatust, põletikku ja närvivalusid, närvinõrkust, neurasteeniat, hüsteeriat, ainevahetushaigusi (podagrat, liigrasvsust, naiste- ja teisi haigusi).

Ravitsetakse: pärmivedeliku- (praaga-), sõehappe-, hapniku- ja teiste arstiliste vannidega, elektriga (diathermia, faradisatsioon- ja galvanisatsioon-vooluga), valguskiirtega (kõrgustiku-päike „SOLLUX") ja massaažidega. **Arstilised kompressid ja mähised. Dušid, Chaarcot, Shoti,** ring- iste- ja jala-.

Keemikute ülesandeid põlevkiviõlitööstuste tärkamisel.

T. Koern,

Mõni aasta tagasi — kui Tartu Ülikooli keemiaosakonnas oli tunda suurt sisseastujatetungi — kerkis nii mõnegi üliõpilase-keemiku tulevikupanoraami tontlik küsimusmärk: kas tarvitab keegi kunagi neid teadmisi ja oskusi, mida püüti omandada nii suure hoolega ja innuga? Nii imelik ja pentsik kui see ka kuuldub, arvan endal siiski õiguse olevat öeldes, et 90% teadusejüngritest ei teadnud tõesti, milleks õieti nad õppisid keemiat, kulutades armutult oma aega ja jõudu ning rikkudes tervist, viibides 3—5 aastat päevpäevalt hommikust õhtuni improviseeritud laboratooriumide mürgiküllases, õhu- ja valgusevaeses keskkonnas. Nüüd, olles mõni aasta eemal sellest keskkonnast, ei tea enam kinnitada sedasama, kuid arvan siiski, et küllalt on veel neid noori, kes „loodavad" ikkagi kuskilt leida omale „teenistust", kui kõik eksamid ja mõnel ka magistritöö tehtud. — Nende „teenistustlootjate" seisukord on tõesti traagiline, neil tuleb tegutseda sagedasti mittevastavatel aladel.

Ja seda mitte ainult meil, vaid ka mujal. Näiteks Ameerikas, kus kutseajakirjade järgi keemikute tööjõu avalik pakkumine on 3—5 korda suurem nõudmisest. Kuid just siin tuleb alla kriipsutada sõnu „avalik pakkumine", sest asjal on oma teine külg, mitte ainult mujal, vaid ka meil. Industrial and Engineering Chemistry News Edition, Vol. 7 № 6 järele toon andmed Michigani ülikooli tehnilise keemia osakonnast. Jaanuarist 1928 kuni veebruarini 1929 on sellelt ülikoolilt nõutud üldsummas 290 keemiainseneri kohtadele palgaga in minimo 125 dollarit kuus ja in maximo 7500 dollarit aastas, kuna pakkuda on olnud ainult 48 meest. Meil pole statistikat, kuid see asja „teine külg" on kahtlemata ka meil olemas. Vast osaliselt selle vahega, et meil tegevust otsijad keemikud peavad ise alles looma endile tööalasid. Peab toonitama, et meil see teisiti veel olla ei saagi, ja asjata on kellegilt „teenistuse andmist" loota.

Milles siis seisab mõistatus? Pakkumine suurem nõudmisest, kuid ka nõudmine suurem pakkumisest! — Vastus: ebaõige ettevalmistus. Viimane on osalt tingitud sellest, et õppimist algajal ei olnud asjalikku ülevaadet sellest, millisele erialale just ette valmistuda ja milliste üksikute ülesannete lahendamisele tuleb asuda keemikul, kes küllalt kõvast ja tihedast üldkursuse filtrist Tartus läbi on käinud. Sagedasti valitakse lõppeksamitel nõutavaks erialaks ala, mis pole meil eluline, mille kõige suurem tähtsus seisab selles, et ta oleks võimalikult „kerge" eksamiks valmistada, ja mille valijal aimugi pole, millisel alal tal tõesti tegutseda tuleb. Muidugi pole siis sarnase enam kui kergemeelselt valitud ja väga üldjoontes omandatud „erialaga" keemikul midagi peale

hakata. Ta olgu õnnelik, kui pääseb kuhugi laborandiks. Säälgi peab ta tundma vilunud laborantide üleolekut.

Rohkem rõhku oma erialale!

Kui tegelikule elule ligidalseisval asutisel seisab siin Eesti Keemikute Seltsil ees tänuväärt töö — selgitada noortele meile tähtsaid ja elulisi keemiatööstuse alasid ja olla neile nõuandjaks, pidades tihedat kontakti ülikooli keemiaosakonnaga.

Alljärgnevad read tahavad väga lühidalt kirjeldada autorile ligidalt alalt mõnda küsimust, mille lõplik lahendamine tähendab meie põlevkiviõlitööstuse kui rahvusvahelise ulatusega suurtööstuse saatust ja ühtlasi „teeb nime" nii mõnelegi keemikule, kellel osutub võimalikuks nende kallal töötada tarviliste abijõududega, tarvilise ajaga ja rahaga.

Põlevkivi enese kohta on nüüd teada, et tema põlev orgaaniline osa on üllatavalt ühtlase koostisega kasutuskõlbulikkudes kihtides kogu põlevkivivälja ulatusel. Isegi kihtide B ja C ning D ja E vahel lamava bituumpae orgaanilisel osal, mida sääl sisaldub ainult 5—10%, on sama koostis, mis kõige rikkamatel kihtidelgi.

See koostis on:

C	76,5—76,7%	(±0,1%)
H	9,15—9,24	(±0,03%)
S	1,7—2,2	
O+N+Cl .	12,6—11,9	

Suhe C : H = 8,33, hästi vastav bruttovalem on

$$(C_{105}H_{151}SO_{12}{}^{+N+Cl})x$$

ehk lihtsamalt $(C_7H_{10}O)x$. Tema põlemissoojus on 8900±23 cal/g ja kütteväärtus 8400 cal/g ehk kcal/kg.

Kõik seni kirjanduses avaldatud andmed põlevkivi koostise kohta (välja arvatud Brennstoff-Chemie 1927, K. Luts) ei vasta puhtale aegumata põlevkivi orgaanilisele osale. Nagu nüüd katsed näidanud, on see põlev aine tundlik õhu hapniku vastu, eriti niiskel kujul ja kõrgendatud temperatuuril. Näiteks 100° C juures ta esiteks ahnelt absorbib hapnikku (5—6% kaalust) ja hakkab siis lagunema sisseneelatud hapniku kulul ja lõpuks temas eneses juba leiduva O kulul, andes H_2O ja CO_2. Seejuures on tähtis silmas pidada, et vesiniku eraldumine vee kujul sünnib aegumise protsessi algul 5,63 korda kiiremini kui süsiniku eraldumine CO_2 kujul. Nii võime näha laboratooriumis mõne päeva jooksul huvitavat protsessi, mis sarnaneb kivisöe tekkimisele. Värv muutub seejuures helehallkollasest violettpruuniks. See nähtus ongi põhjuseks, miks keemikute kätte sattunud proovid on seni annud 70—74% C ja 7—9% H — nad on kas laboratooriumis kuivatamisel jne. aegunud ehk võetud edaspidisele tööstusele vähese tähtsusega aegunud kivist. Aegumine on toimunud igalpool, kus põlevkivi tuleb maapinnale — õhu ja vee mõjul. Sügavamal olev põlevkivi on kaitstud aegumise vastu paekihtidega. Ainult üksikuis kohis on vesi läbi paepragude suuremal hulgal põlevkiviga kokku puutunud ja oma lahustunud hapniku sisaldusega aegumist põhjustanud. Aegumisel langeb kütteväärtus, veel kiiremini õlisaak. Kuiv põlevkivi, sademete eest kaitstuna, on praktiliselt püsiv aastate kestes nii suvel kui talvel. Lahtise taeva all seisva põlevkivi muudavad niiskus ja külm niivõrd muredaks paari aastaga, et ta pulbriks variseb ja 5—6 aasta pärast tugevat aegumist näitab. — Järeldus: kui kütteainet ja, veel enam, kui õliajamise algainet, ei või kahjuta hoida põlevkivi lahtistes ladudes pikemat aega.

Aegumisel on järelmõju põlevkivisaadustele, bensiinist kuni asfaldini. Oma kindel mõju on ka anorgaanilisel osal ja tema koostisel. Süstemaatilised katsed peavad seda selgitama.

Põlevkivi kasutamine õliajamiseks on mõeldav ja on suuremas ehk vähemas ulatuses läbiviidav kahel teel:

1) põlevkivist püütakse võimalikult palju ja paremat õli saada, ja kogu edaspidine tähelepanu on pöördud õlile ja tema saadustele, kuna utmisel (õliajamisel) — ükskõik mis süsteemi sise- ehk välisküttega retordis — järele jääv alaväärtuslik tuhk ära visatakse. Kuid seda on keskmiselt 50% kogu võetud kivist!

2) Põlevkivi võib kuumutada kinnises retordis, kus õhku ehk hapnikku pole. Sellel teel saame gaasi ja õli, nagu eelpoolgi, kuid lisaks veel loomulikule asfaldile väga sarnase asfaldi. Eelkatsed näitavad, et sel teel on kadu ainult 1—2%! Siin on aga veel terve rida äärmiselt tähtsaid ja huvitavaid nähtusi selgitada.

Viimase protsessi läbiviimiseks tuleb põlevkivi jahvatada peeneks. See on odav töö, sest jahvatada laseb ta ennast kergesti. Saadud pulber ehk puder — kui kivi niiske oli — tuleb segada õliga, et soojuse üleandmine oleks parem ja tarviline segamine võimalik. Tõstes kinnises tugevas retordis temperatuuri 360 kuni 400°-ni, märkame kiire t° tõstmise korral umbes 380° C juures, et senini vedel ja kergesti segatav mass muutub äkki poolkõvaks, elastiliseks (kummisarnaseks). See ongi silmapilk, kus põlevkivi orgaaniline osa hakkab muutuma gaasiks, õliks ja asfaldiks, andes ka õige vähe vett. 10—60 minuti pärast — olenedes temperatuurist — on reaktsioon läbi, mass muutub jälle vedelaks ja segatavaks. Edaspidine soojuse juuretoomine tekitab suuremal määral kergeid õlisid — bensiine, alates 20°-se keemistäpiga. Seejuures tõuseb surve retordis igal juhul üle 10 at, kuid vastava ventiili avamisel võib survet hoida näiteks 10 at piirides, et takistada suurema hulga õli lendumist ja lubada seda ainult gaasil, veeaurul ja kergel õlil. Ülekuumutatud veeauruga võib tarbekorral asfaldist veel õlisid välja ajada. Muutes selle reaktsiooni tingimusi — temperatuuri, aega ja survet — võime saada õlisid mitmesugusel hulgal. Reaktsioonigaas on suure küteväärtusega, 5 kuni 7000 kcal/m³. Lisades retorti mõnesuguseid reaktiive võime õlid in statu nascendi vabastada väävlist. Sel teel saadud asfalt sisaldab põlevkivi anorgaanilise osa kolloidpeenes olekus, mis sarnastab ta Trinidadi asfaldiga. Protsessi läbiviimiseks tehnilises ulatuses on teha veel hulk tööd, mida jatkub keemikute ja konstruktorite grupile mõneks aastaks. Põlevkivi utmine pole kaugeltki veel lõplikult lahendatud. Seniseid vabrikuid tuleb lugeda enam-vähem katsevabrikuiks, mis annavad esimesi ja tarvilisi kogemusi ja ühes sellega toovad esile hulga probleeme, mis ootavad lahendust, enne kui põlevkivisaadused võivad suuremal määral meie kitsaist piirest välja voolama hakata.

Olgugi et utmisviiside täiendamine veel suurt ja püsivat tööd nõuab, on meil praegu juba võimalik saada põlevkiviõlisid suurtööstuse ulatuses. Siin on kohe küsimus: miks ei kerki meil neid suurtööstusi kui seeni sooja vihmaga ja miks ei too nad meile valuuta ja kulla uputust ükskord juba? Põhjus on väga lihtne: ei meie ise ega ammugi siis teised oska suuremat midagi oma õlidega teha, et muuta neid turukaubaks. Praegu võiks olla ja ongi kindel kasutamine toorõlil laevade, vedurite ja tehaste kütteainena ning imbutusõlina. Kuid see oleks kalli kauba raiskamine.

Vaatleme mõnd üksikut ala eraldi.

B e n s i i n. Mootorliikumise ja õhusõidu ajajärgul on bensiiniturg avar. Meie bensiinil on üks omadus, mis teda laseb paista kuningana — seni küll kroonimata — teiste bensiinide seas. See omadus on: ta kannatab mootoris kõrgemat kompressiooni kui naftast saadud bensiinid. Mootorite ehitajad aga teavad, et kompressiooni tõstmine mootori tsilindris tõstab tema võimet. Näiteks võib põlevkivibensiini tarvitades tõsta kompressiooni 4,2 atmosfäärilt

(mis lubatud puhtale parafiinbensiinile) 6-ni ehk veelgi kõrgemale. See aga tähendab, ilma et mootorit suurendaks ehk kütteaine kulu tõstaks, mootori tööhulga suurenemist 20—35% võrra! Piltlikult — mingi õhulaev võiks vahetpidamata lennata 10 000 km asemel 12 000—13 500 km. Autoasjanduses näemegi praegu, et peaaegu kõigil 1929. a. mudelitel on kompressioon nii kõrge, et puht-naftabensiini tarvitamine ei ole enam võimalik, ja ta on ka turult kadunud, andes aset krakkbensiinidele ehk kõiksugu motaliinidele, dapoliinidele jne. Viimaste nimetuste all müüakse bensiine, millele on lisatud mootori „kloppimise" ärahoidmiseks umbes 30 isesugust kallist, eriti selleks sünteesitud ainet. Nendest on 5—6 laiemalt tarvitusel.

Eesti bensiini juures on puhastamise küsimus seni praktiliselt lahendamata ja asja tähtsusega arvestades on temaga haruldaselt vähe tegemist tehtud. Välisturule ta pääseda ei või sellel kujul, nagu ta meil seni müügil on. — Harilikud naftabensiinide raffiinimise viisid meile ei kõlba. Arvesse võivad tulla ühelt poolt väävelühendite ja ebastabiilsete ühendite osalisel polimerisatsioonil ja kondensatsioonil põhjenevad meetodid $AlCl_3$, BF_3, $ZnCl_2$, H_2F_2 jne. abil. Näiteks saab $AlCl_3$ abil väävlisisaldust kergesti ja kiiresti 0,2%-ni alla viia, kuna teised seni katsutud reaktiivid üle 0,4% väävlit sisse jätavad, mis lubamatu on. — Teine ja vististi tähtsam puhastusviis on puhastamine gaasfaasis metallide ja metalloksüüdide abil. Selle juures näivad kulud olevat veel vähemad.

Kõik need on küsimused, mille süstemaatilisele lahendamisele tuleb alles asuda.

On küll teada Saksa keemiku dr. Rostini patent, kes tahab ka meie bensiini puhastamise lahendanud olla. Kuid eeltööd selleks pole ikkagi tehtud meie tingimustes ja lõpuks — võõraste patentide ja litsentside tarvitamine on põhimõtteliselt seesama, mis välisbensiini ostmine ja sellega kauplemine.

Kui ükskõik mil teel saadud toorõlist on eraldatud bensiinid destillimise ehk, parem, fraktsiooniva kondensimise teel, jääb järele rohkem ehk vähem õli, mis võib olla lähteaineks tervele reale keemiatööstusile. — Eelkatsed on näidanud, et madala temperatuuri juures vedela vääveldioksüüdi (SO_2) abil võib seda õli puhtalt lahutada kaheks osaks: süsivesinikud ja hapnikku sisaldavad õlid, s. o. anhüdriidid, estrid, fenoolid, happed jne. Süsivesinikud annavad väärtuslikke määreõlisid, värtnaõlist kuni kõige raskemateni. Viimasel ajal on leitud, et küllastumatud määreõlid on väärtuslikumad kui küllastatud mineraalõlid. Põlevkivimääreõlide hõõrumistegurgi on madalam kui teistel. Tarvis neid ainult täiesti neutraalseks ja stabiilseks teha. Nende saak on suur, näit. Kohtla tooresõlist 30—50%.

Siin on keemikuil jälle avar tööväli, et minna lihtsast kontaktfiltrimisest (mis nii lihtne polegi) voltoolideni, mille abil alles said võimalikuks praegu moesolevad ookeani- ja ümberilmalennud.

Nende süsivesinikkude krakkiminegi peab tarbekorral võimalik olema, kuna 6—7% hapnikusisaldusega toorõli krakkimine paratamatult suurte kadudega seotud on.

Edeleanu protsess ise (SO_2) nõuab detailset ja täpsat kohaldamist eraldi igale õlile. See nõuab terve keemikutesalga koostööd.

SO_2 abil eraldatud hapnikkusisaldavad õlid on iseenesest parimaid immutusõlisid maailmas, kuid kahtlemata on kasulik neidki veel lahutada leelise abil fenolaadiks (ja fenoolideks edasi) ja hapnikkusisaldavateks neutraalõlideks. Fenolaat on vees lahustuv ja lahja lahuna odav puu immutusaine, tulus nii valmistajale kui tarvitajale. Katsed meie raudteeliipritega on näidanud, et 5 aasta

jooksul maasseismise järele fenolaadina sisseimmutatud fenoolidest on 50—90% alale jäänud. Siin seisab fenolaadi suur paremus teiste immutusainete ees selles, et olles vees lahustuv, tungib ta võrdlemisi kergesti puusse ja muutub siis puus lahustumatuks puus leiduvate hapete (abietiinhape etc.) mõjul, mis fenolaadist fenoolid vabastavad.

Puhtal kujul ja värskelt kõrges vaakuumis destillituna on meie fenoolid selged kuldkollased kuni tumepruunid vedelikud, mis võivad olla soodsaks lähteaineks meie isolatsioonmaterjalidetööstusele. Mitmesugustel hästi valmistatud bakeliidisortidel on turg kindel, sest arenev elektrotehnika ja raadioasjandus nõuab järjest suuremal hulgal aparaatide ja masinate isolatsioonivõimelisi ehitusaineid. Siin ootab keemikutegruppi jälle tänuväärt töö. Minu teada pole meil sel alal midagi asjalikku tehtud.

Samuti on turg avar teedesillutusmaterjalidele, mida põlevkivist võib saada kõige vedelamast tõrvast kuni asfaltmastiksini. Viimane võib tarvitamist leida ehitustehnikas igasugu alusmüüride, keldrite jne. ehitamisel isolatsioonikihina niiskuse vastu. Nimetaksin ka emulsioone, kui materjale, mis meie niiskes kliimas teede ehitamiseks ja lappimiseks eriti sobivad peaksid olema, n. n. „külmad asfaldid", samuti katuselakkideks. — Siingi pole laboratoorne töö veel kaugeltki tehtud, emulsioonide kolloidtehnoloogiat pole alatudki.

Siin puudutatud üksikud probleemid moodustavad kaunis väikse murdarvu neist, mis ootavad lahendamist. Enne seda on varajane tõsiselt rääkida ehk kirjutada Eesti bensiinist ehk muist põlevkivisaadusist turukaupadena.

Keegi ei või seda veel nõudagi meie põlevkivimeestelt, kui pilku heita sellele tööle, mida on teinud ja teevad praegugi päevpäevalt juba 70 aastat tuhanded keemikud ja insenerid püsivas töös, et tõsta ja hoida maaõlitööstust sellel täiusel, mis sääl nüüd valitsemas on.

Siiski näib, nagu oleks meie õlitööstus kümne aasta kestes liiga vähe arenenud. See on õige, kui, näiteks, vaatleme Saksa keemiatööstuse võimet kiirelt ja tagajärjekalt kohalduda muutunud ehk tekkinud olukordadele. — Aeglase arenemise põhjuseks on olnud eeskätt muidugi tarvilise, aastate jooksul omandatava õlitööstusliku staažiga keemikute täieline puudumine, kes oleks suutnud küllalt reaalselt äratada kapitali huvi asja vastu. Pole kahtlust, et meil oleks juba ärkamas elujõuline rahvusvaheliste mõõtudega õlitööstus, kui tarviliste tööjõudude ettevalmistamiseks ja uurimistöö korraldamiseks oleks läinud osagi neist miljoneist kroonest, mida nüüd pangad „gründertumi" tegelaste armust aastaastalt tagant järele korstnasse kirjutavad. Tänapäev peame aga leppima välisfirmade tööviisidega ja patentidega, mis lisaks kõigele on meie suhtes täiesti juhuslikud.

Kuidas tuua parandust asjasse ja kiirendada arengut? — Meil on tehtud senini Ülikooli, riigipõlevkivitööstuse ja teisteski laboratooriumides kahtlemata nii mõndagi väärtuslikku uurimistööd, suuremalt osalt küll kaunis primitiivsete eelkatsete iseloomuga — ülaltoodud põhjusil. On olnud juhus tähele panna, et sedagi vähest jõudu on kulutatud mõnda tööd paralleelselt tehes, ilma et ühel tegijal teise tööst aimugi oleks. Meil on tarvis luua ja välja arendada sellane teguvõimas uurimistöökeskasutis, nagu seda näiteks on Londonis Institution of Petroleum Technologists, ehk Saksamaal Kaiser-Wilhelms Institut für Forschung der Kohle, Mühlheim-Ruhr. See asutis ehk

instituut peab eeskätt koguma ja korraldama senini mitmel pool eraldi tehtud uurimistööd, kõrvaldades kõik alaväärtusliku ja mittetarviliku. Ta peab olema kooliks, kus omandavad tarviliku laboratoorse staaži tulevased Eesti õlikeemikud ja -insenerid, tehes ühtlasi uurimistööd kindla ja üksikasjadeni äärmiselt läbimõeldud kavade järele.

Kus on selle kesklaboratooriumi õige koht? — Kõne alla võiks tulla kaks asupaika: riigi põlevkivitööstuse juures Kohtlas ehk Ülikooli juures Tartus. Esimese paremuseks: tegeliku tööstuse õhkkond, mis väga tähtis. Teise paremuseks: avaram ja rahulikum uurimistöö võimalus ja juba olevate laboratooriumide osaliline kasutamine. Mõlemal puhul jääks selle instituudi kaudu kogu tulevase õlitööstuse metoodiline ja tehniline kontroll riigile. Instituudi organisatsioon peab võimaldama kasutada oma kogemusi, teadmisi ja sisseseadeid ka igale asjast huvitatud katsetajale ehk uurijale, kes väljaspoolt tuleb. Muidugi igakord vastava kokkuleppe alusel.

Kui palju keemikuid peaks praegu tööle hakkama hästi sisseseatud laboratooriumides, et ligema 3—4 aasta jooksul rajada alus meie õlitööstusele? Vastus: 20—30 oma aladel kõrge kvalifikatsiooniga meest, et lõplikult lahendada neidki probleeme, mida olen puudutanud ülemal. Keemikuile lisaks tuleks umbes samapalju abijõude ja laborante. Kulu oleks esimese 4 aasta jooksul kokku 700 000 kuni 1 500 000 krooni. Need arvud ei ole kohutavad ega tuulest võetud.

Tüübiliseks näiteks tooksin siinkohal A. M. McAfee enese andmed (Ind. and Engin. Chemistry, July 1929) alumiiniumkloriidi valmistusviisi arengust. 1913. võis McAfee 6 nädalaga valmistada mõne naela $AlCl_3$ hinnaga 1,50 dollarit nael. Tänapäev valmistab aga Gulf Refining Company, Port Arthur, Texas, 75 000 naela päevas hinnaga 5 centi nael. Seejuures nõudis ainult protsessi arengu praeguse staadiumi väljatöötamine terve asjatundjate salga poolt 2 aastat ja ümmarguselt üks miljon dollarit, kuna McAfee ja tema abiliste katsed ja uurimised kestsid 15 aastat ja jatkuvad veelgi.

Meie õlitööstuse 4 suurt üksikut ala: bensiinid, määreõlid (ja immutusõlid), asfaldid ning emulsioonid ja n. ö. peenkeemiatööstuse lähteained moodustavad igaüks omaette oma ulatuse ja keerulikkuse poolest umbes $AlCl_3$ valmistuusele võrdsed alad.

Neist mõne üksiku eraldi väljaarendamine pole ratsionaalne, sest nad on üksteisega niivõrd seotud, et ühe valmistamisel ilmuvad paratamatult teised. Meie kasuks on asjaolu, et võime mõndagi õppida maaõlitööstuselt. Seda imelikum on, et, minu teada, meilt ükski keemik pole käinud õppimas tegelikku õlitehnoloogiat. Tarvis on, et ülalmärgitud töödele asuvaist keemikuist vähemalt 5—10 meest põhjalikult saaks tutvuneda oma aladega maailma õlitööstusis ja instituudes. Siin muretsegu meie saadikud ja konsulid ligipääsu. Praegu võime ühe käe sõrmil üles lugeda neid, kes õlikeemias ja õlilaboratoorses töös enam-vähem vilunud on. Mõnigi kogemus ja saavutis, mis omandatud suure töö ja püsivusega täielise autodidaktina kuude jooksul, oleks võinud omaneda mõnes tööstuses ehk instituudis päevade ehk nädalatega. Summad, mis meil senini kulutatud uurimistööks ja selle alusel ettevõetud katsetusteks, on naeruväärsed, mitte ainult McAfee näitega võrreldes, vaid asja enese tähtsust ja ulatust silmas pidades.

Millised isiklikud omadused peavad olema meie tulevasil õlikeemikuil? — Ülikooli lõpetanud keemikul tuleb vähemalt 1 aasta intensiivselt tööd teha, et koduseks saada õlitööstuse laboratoooriumi iseäraldustega ja tutvuneda senini tehtud töödega. Selle järele oleks paras aeg välisrei-

siks. Ingliskeele oskus on tarvilik. Kõige eelduseks — conditio sine qua non — on tehniline mõtlemisvõime ja terav tehniline taipamine. Kindlad teadmised masinate elementides, elektrotehnikas ja soojustehnikas on tingimata tarvilised, samuti erialade järele: asfaldikeemikul teedeehitus, bensiinikeemikul mootorite ehitus — üldjoontes muidugi. Tööstuse laboratooriumis võib ainult laborandiks olla see keemik, kes on õppinud ümber käima katseklaasidega ja kolbikestega ning nende juurest edasi minna ei suuda. Ka ei tohi siin maksev olla vana armastatud lause: „mis laboratooriumis võimalik, ei ole igakord tööstuses võimalik, ehk ümberpöördult". — Keemiatööstus on küllaltki näidanud, et see lause on saamatuse mask.

Ainult nende eeldustega keemiainsenerid andugu sellele tööle. Vastasel korral oleks „sissetöötamiseks" tarvilikud 2—3 aastat ja kulud asjata raisatud.

Elava näitena tõendab õlikiviuurimise kesklaboratooriumi ehk instituudi tarvilikkust Saksa suurte keemiatööstuste ühinemine „I. G."-ks, kus mõnelgi osalisel omaette olid puht-uurimislaboratooriumides tööl sajad keemikud ja insenerid: B. A. S. F. (= Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen) 322 keemikut ja 266 inseneri üldse, Höchster Farbwerke 307 keemikut jne. Ühinemine viidi läbi just suuremjaolt kuluka uurimistöö ja patendiasjanduse otstarbekohaseks ärakasutamiseks.

Ainult toodud põhimõtteil loodud ja kindla kava järele juhitud instituut suudab elustada meie õlitööstust ja huvitada sellest ka väliskapitali. Üldist edu võib saavutada küll ka seniselt — igaüks omaette ja väiksel viisil edasi töötades — kuid ümmarguselt nii mitu korda pikema aastatera järele, kui mitu üksikut uurijat ehk uurijate rühma omaette töötavad. Ehk jälle välismaalased teevad tarviliku uurimistöö enese juures ära, tulevad siis siia ja lasevad endile õpperaha maksta, mis kahtlemata mitmekordselt ületab neis ridus toodud arvud.

Meie eraettevõtteilt ehk isikuilt on siin vaevalt algatust loota. Riigi põlevkivitööstus, tänu oma energilisele ja väsimatule juhatusele, on põlevkivi kütteainena otse olude kiuste maksma pannud. Samuti mõned õlisaadused. Vististi tuleb ka õlitööstuse katsetejärgust väljaaitamiseks riigi põlevkivitööstusel käed külge panna veel energilisemalt kui senini. Neis ridus toodud tee selleks on ainuke, kui tahetakse kindlalt edasi sammuda ja juhuslikkuse element kõrvale jätta. Selleks on tarvilik aga rahvaesinduse nõusolek vajaliste summade määramiseks.

The Duties of the Chemists in the Rising Oil Industry of Estonian Oil Shale. — It seems as if the supply of chemists in Estonia were more larger than the demand after it. At the same time, there is a number of important problems to be worked out by research chemists. — It is the Estonian oil shale giving, in rich quantities, a large number of products, such as the motor spirit of a great antiknocking value, lubricating oils, asphalts, materials for wood conservation and bakelites. All these specialities cannot be developped separatively.

It is almost evident to day, that the methods of low temperature carbonization, refining etc. are to be applied. Their application and final development to the industrial scale requires immediately a hard research work of 20—30 well-trained oilmen, for 3—4 years. — It is proposed to do this work in a specially established central institute. For this purpose 700 000—1 500.000 Estonian crowns must be available.

Märkusi analüütilise keemia metoodika kohta.

K. Loskit.

Enamalt jaolt alatakse analüütilise keemia teoreetilist kursust leelismetallide rühmaga. Neile järgnevad leelismullametallid jne. Kuid kursust võib ka vastupidises järjekorras minna läbi, nimelt, alates rühmaga, mis soolhappe mõjul sadestub. Viimane järjekord on maksev W. Böttgeri õpperaamatus. Paremuseks on selle juures, et tõeline analüüsi käik sellele järjekorrale vastab. Peale selle on sadestamise põhimõte leelismetallide juures halvasti demonstreeritav, kuna soolhappe-rühma sademed analüütiliselt palju täielikumad on. Ka ei saa leelismetallide juures rühmareaktiivist (-reagentsist) teha juttu, sest et see sääl puudub.

Samuti ei tarvitse analüütilisi ülesandeid leelismetallide-rühmaga alata, vaid soolhappe-rühmaga. Takistavaks asjaoluks selle juures võib lugeda seda, et soolhappe-rühm vajab anioonide määramisel sadestamist soodaga. Kuid sellest saab nõnda üle, et esimeste ülesannete juures vastav seletus antakse. Võib koguni esimestes ülesannetes öelda ette, et neis ainult üks sool sisaldub. Niisuguse „etteütlemise" korral võib ülesandeid varsti mitmest katioonide-rühmast anda, ja see võimaldab mitmekesisemat ülesannete kombineerimist.

Anioonidel puudub seni üldtunnustatud liigitus. Seda on aga siiski võimalik saada. — Kui tarvitada kaht reaktiivi (reagentsi) — $AgNO_3$ ja $BaCl_2$ — siis on loogiliselt neli rühma võimalik:

1. rühm — kumbki reaktiiv (reagents) sadet ei anna;
2. rühm — mõlemad annavad sademe;
3. rühm — ainult Ag-nitraat annab sademe;
4. rühm — ainult Ba-kloriid annab sademe.

Selle liigituse juures tuleb soolade lahustuvus paremini esile kui teiste liigituste juures. Esimeses rühmas on anioonid, millede soolad vees üldiselt lahustuvad on. Seda rühma võib kaheks alarühmaks jaotada: ühed anioonid valastavad indigolahu, teised mitte. Teisel rühmal on vees lahustuvad enamalt jaolt ainult leelismetallide soolad. Vees lahustumatud selle rühma soolad on lahustuvad kangemates hapetes (HNO_3, HCl) või lagunevad nende hapete mõjul. Seda rühma võib alarühmadeks liigitada, nimelt Ba-soolade lahustuvuse põhjal äädikahappes ja Ag-soolade värvi järele. Kolmandas rühmas on CN-rühmaga ja S-aniooni sooladest vees lahustuvad leelismetallide ja leelismullametallide soolad; teised vees ei lahustu, kuid lahustuvad kangemates hapetes (HNO_3). Ülejäänud selle rühma anioonide soolad on vees peaaegu kõik lahustuvad. Neljandas rühmas (anioonid SO_4, F, SiF_6) on soolade lahustuvus juhuslik.

Analüütilise keemia materjal on suuremalt jaolt juhusliku iseloomuga. Üksikuid erireaktsioone tuleb „mehaaniliselt" pidada meeles. Eksamiainena võiks teda vast ainult puhtkeemikuile soovitada. Teistel võiks see aine eksamiainete hulgast maha kustutada. Analüütilise keemia eksami asemel võib praktikantide võimete järelekatsumist „tentaamenitel" (ehk „kollokviumidel") teha. Eksamimaterjal jaotatakse seejuures üksikuteks tentaameniteks ära. Tentaameneid võib, näiteks, järgmiselt korraldada. Esimene tentaamen: ülevaade analüütilistest rühmadest. Teine tentaamen: kvalitatiivse analüüsi käik ja erireaktsioonid. Kolmas tentaamen: kvantitatiivne osa; sellel ten-

taamenil võib ka raskemaid küsimusi harutada, nagu: hüdrolüüs, massi mõju seadus, vesinikueksponent jne. Analüütilise keemia eksami asemel oleksid seega üksikud tentaamenid, millede üldine ulatus vastaks läbimindud kursusele. Sel viisil on võimalik praktikantide võimete hindamist täielikumalt teha. Peale selle on aine niiviisi paremini läbi võetud.

Notizen zur Methodik der analytischen Chemie (Zusammenfassung). Es wird die Reihenfolge für die Kationen, welche von W. Böttger angenommen ist, empfohlen. Auch bei qualitativen Aufgaben kann diese Reihenfolge angewandt werden. Für die Anioneneinteilung wird die Einteilung in vier Gruppen vorgeschlagen: 1. Gruppe — weder $AgNO_3$ noch $BaCl_2$ geben Niederschläge; 2. Gr. — beide Reagentien geben N-ge; diese sind in HNO_3 (bzw. HCl) löslich (oder zersetzbar durch diese Säuren); 3. Gruppe — nur $AgNO_3$ gibt N-ge, welche unlöslich in HNO_3 sind; 4. Gruppe — nur $BaCl_2$ gibt N-ge. Diese Gruppierung ist eine völlig logische; ausserdem tritt bei dieser Gruppierung die Löslichkeit der Salze besser zutage, als bei anderen Anioneneinteilungen. Anstatt eines Examens der analytischen Chemie wird die Einführung der „Tentamina“ empfohlen; das ganze Material der analytischen Chemie wird dabei auf einzelne Tentamina zerteilt.

Märkus orgaanilise keemia metoodika kohta.

K. Loskit.

Orgaanilise keemia õpperaamatuis tuuakse esile side orgaaniliste ühendite ridade vahel. Nii, näit., kirjeldatakse, kuidas metaanirea süsivesinikust mõni halogeenderivaat tekib, kuidas sellest edasi alkohol saab jne. Seejuures arendatakse mõistet radikaalidest. Dr. Julius Schmidt teeb selle nähtuse kohta järgmise kokkuvõtte (Kurzes Lehrb. d. org. Ch., 2-te Aufl., S. 37): „Wenn mehrere Körper sich miteinander umsetzen, so nehmen die in ein Molekül eintretenden Atome oder Radikale im allgemeinen den Platz der Austretenden ein; die Atomverkettung der ausgetauschten Radikale bleibt gewöhnlich unverändert." Niisugust kokkuvõtet enamas jaos õpperaamatuis ei ole. Bensooliderivaatide juures ei tehta isegi ka sellesarnast kokkuvõtet, vaid siin loetakse „iseenesest mõistetavaks", kui, näit., ortoderivaadist jällegi teine ortoderivaat tekib (ja mitte meta- või paraderivaat).

Seda nähet on võimalik üldisemal kujul kokku võtta: selle põhjuseks on ühendite põhistruktuuri säilimise (alalhoidvuse) printsiip.

Peale reaktsioonide, kus põhistruktuur alles hoidub, on reaktsioone, kus see läheb kaduma. Viimasel korral on kolm juhust võimalik: 1) aine laguneb lihtsamateks aineteks, 2) toimub uue aine süntees, 3) lähevad mitmesugused ümberaseldused. Kuid neilgi juhuseil hoidub põhistruktuur võimalikult kaua alles. Lagunemiste ja sünteeside juures tekivad esiteks vaheproduktid, mis lähtainete lähedal seisavad, ja alles kestvama reaktsiooni juures võib põhistruktuur muutuda. Ümberaseldused on ka tihti niisugused, et neis põhistruktuur ei muutu, vaid ümberaseldus läheb harilikult teatud rühmades.

Nagu teada, näitab reaktsioonide käiku Le Chatelier pritsiip. Põhistruktuuri alalhoidvuse (säilimise) printsiip ei eita seda printsiipi; ta väljendab teatud mõtet selgemal kujul ja otstarbekamalt.

Seega oleks soovitav orgaanilisse keemiasse põhistruktuuri alalhoidvuse (säilimise) printsiip üles võtta.

Notiz zur Methodik der organischen Chemie (Zusammenfasssung). — Es wird empfohlen, das Prinzip der Beibehaltung der Grundstruktur einzuführen. Bei Zerlegungen, Synthesen und Umlagerungen kann die Grundstruktur verloren gehen, aber auch bei diesen Vorgängen wird die Grunstruktur gewöhnlich möglichst lange beibehalten. Dieses Prinzip steht nicht im Widerspruch mit dem Prinzip von Le Chatelier, sondern bringt viele Verhältnisse in zweckmässigerer Form zum Ausdruck.

A.-S. Mag. F. Kurrot & A. Benkson.

APTEEGI- ja ROHUKAUBA-SUURLADU

„ESTPHAKOS“

Kõnetr.: 14-38, 5-02, 28-09.

KEEMIA-FARMATSÖIDILISED LABORATOORIUMID.

Parfümeeria: Fascinata.

Ainuesindaja: Dentifrices des RR. PP. Bénédictins de Soulac.

Farmatsöidilised eripreparaadid. Galenica. Puuvilja-, likööri- ja limonadiessentsid, amüülalkohol, estrid, kemikaalid, droogid, patentained.

UNION

Jalanõude hinnad on 1. augustist s. a. alandatud.

Saadaval igalpool.

Praak-jalanõud müüakse eriliselt odavasti

tehase praak-jalanõude kauplustes:

Tallinnas, Maakri 28. (UNIONI tehase vastas)

Nõmmel, S. Pärnu mnt. 38

Tallinn, Narva m. 10. Kõnetr. 305-94; 304-02.

Tarvita **Shell**

maailmakuulsaid tooteid

bensiin – *Shell*

gasoliin

Ameerika kristall-

petrooleum

ÕLI

auto-, määrde-, mootor-, mineraal- j. t.

Spramex. Mexphalt.

Asphalt-lakke.

The SHELL Company of Estonia Ltd.

Tallinn, Narva m. 10.

Suurim osa meie viljasid kannatavad kaalipuudust –

sellepärast on

kaaliväetus

meie põllumajanduses ilmtingimata tarvilik.

◇

Kaali tõstab viljade saaki.
Kaali tõstab heinte saaki.
Kaali tõstab aiaviljade saaki.
Kaali teeb tugevaks kõrre.
Kaali teeb väärtuslikumaks tera.
Kaali teeb orased talvekindlamaks.

◇

Kaalisoolad on müügil kõigis kauplustes.

Kõiki teateid annab kaalisoolade tarvitamise kohta tasuta

Kaali Agronoomiline Büroo,

Tallinn, Estoonia puiestee 15.

Mikroanalüütilistest meetoditest.

A. Laur.

Läinud aastasaja teisel poolel asus analüütilise keemia arenemine teataval määral nagu surnud punktil. Viimased paar aastakümmet on siin aga märgatavat edu toonud. Analüütiline keemia on nimetatud aja jooksul rikastunud mitmete uute meetoditega, millega paljudel juhustel saavutatakse hõlbustust töös, kokkuhoidu ajas ja materjalis, ning tihti ka suuremat täpsust. Rida neid meetodeid on pärit füüsikokeemiliselt alalt, nagu näit. potentsiomeetriline mahtanalüüs, konduktomeetria j. t. Suurima tähtsuse nende enam-vähem piiratud aladega meetodite seas omavad igatahes aga n. n. mikroanalüütilised meetodid, millede tarvitusala ei piirdu mingi ühe analüütilise keemia haruga, vaid ulatub õieti igasse tema harru. Nende väljaarendamisega pole saavutatud ainult eelnimetatud soodustusi, vaid on avatud võimalus lahendada küsimusi, millised ennem täiesti lahendamatud olid. Sadandeid uurimusi ja töid nii puhtkeemilistel kui ka loodusteaduslistel, arstiteaduslistel ja tehnilistel aladel on võimalik olnud läbi viia alles mikromeetodite abil, ja veel suurema arvu uuringute juures on mikromeetodid tööd märgatavalt kergendanud.

Mikroanalüütiliste meetodite populaarsus keemikute seas ei vasta aga praegu veel kaugeltki sellele, mis nad väärivad. Kuna mikromeetodite valitsemine õieti juba iga keemiku raudvarra peaks kuuluma, leidub kahjuks veel küllalt kahtlejaid, kes neisse suure umbusuga suhtuvad ja nendega tegutsemist väikselt mängimiseks peavad. Arusaadav on, kui meil Eestis veel niikaugele pole jõutud, et kõik keemikud mikromeetodeid tarvitama oleksid õppinud. Kuid ka välismail leidub veel küllalt ülikoole, kus mikroanalüüsi õppimise tarvidust veel sugugi ei taheta tunnustada. Teiselt poolt leidub aga juba kaunikene arv ka ülikoole (näit. Delftis, Grazis, Viinis, Ithacas ja mujal), kus mikrokeemia tarvis on olemas juba pikemat aega oma erilised õppejõud ja eriliselt sisseseatud laboratooriumid.

Eelpool mainitud umbusu ja tagasihoidlikkuse põhjused peituvad arvatavasti päämiselt selles, et pole lihtsalt juhust olnud mikroanalüüsi hääde külgedega tutvunemiseks, ja edasi siis vast veidi liialdatud ettekujutuses mikroanalüüsi äraõppimisel ja tarvitamisel üleskerkivaist raskusist. On ju tõsi, et mikromeetodid — mõned, sugugi mitte kõik — veidi suuremaid nõudmisi esitavad eksperimentaatori osavuse suhtes kui harilikud, ja seetõttu on alguses võimalikud mõningad pettumused. Kuid see asjaolu saab kaugelt ülekaalutud kahesugusest tulust. Esiteks tuleb omandatud suuremast osavusest ja ettevaatusvõimest kasu ka muil keemiku tööaladel. Teiseks, mis küll muidugi rohkem suurettevõtete kohta maksev on, jaguneb töö vasta-

vast ettevalmistusest olenedes niimoodi, et sünteetiline töö rohkem ühtede, analüütiline töö teiste tööjõudude hooleks jääb, misjuures siis tööviljakuse suurenemise mõttes väga ratsionaalne tööjaotus tekib.

Üldiselt olgu tähendatud, et vastavate õppelaboratooriumide kogemuste järgi väga harva tuleb ette isikuid, kes mikroanalüütilise tööga hakkama ei saa. Harilikult läheb see suuremate raskusteta, ja on teada mitmed, kes ilma mingi kõrvalise juhatuseta raamatute järele ise õppides mikroanalüütiliste meetodite täielisele valitsemisele on jõudnud.

Järgnevad read püüavad anda lühikese ülevaate tähtsamate mikrokeemiliste meetodite arenemisloost ja selgitada ühtlasi nende paremust, võrreldes vastavate mikrokeemiliste meetoditega.

Mikroanalüütilistest meetoditest on kvalitatiivsed igatahes kõige vanemad ja kõige põhjalikumalt välja töötatud, nendest eriti n. n. mikrokristalloskoobilised, millised põhjenevad iseloomulikkude kristallide saamisel analüüsitava aine reageerumisel vastava reaktiiviga ja nende kindlakstegemisel mikroskoobiga vaadeldes. Algatajaks loetakse siin Teichmann'i, kes 1853—1857 vereplekkide äratundmiseks hämiini kristalle kirjeldas. Temal õnnestus seejuures kohe ühe kõige tüübilisema ja tundelikuma mikroanalüütilise reaktsiooni tundmaõppimine, sest hämiini kristallid võimaldavad täiesti kindlalt veel 0,005 mg verd, s. o. 0,0003 mg hämatiini ära tunda.

Teichmann'i katse jäi kauaks ajaks peaaegu ainukeseks. Alles hulk aastaid hiljem hakati tarvitama tema ideed esiteks mineraalide ja pärastpoole ka muude anorgaaniliste ja orgaaniliste ainete analüüsimisel. Erilisi teeneid näitas üles siin hollandi teadlane Behrens, kes 1882. aastast alates hulga töid avaldas mikrokeemia alal. Tema mikrokeemia õpperaamatud on põhjapaneva tähtsusega ja seepärast kutsutakse teda õigusega mikrokeemia isaks.

Viiks liiga pikale siin lähemalt peatuma jääda veel mitmete tööde juures, mis hiljem ilmusid. Anorgaanilisel alal väärib siiski mainimist hollandlase Schoorl'i põhjalik töö 1907—1909, kes terve hulga uusi reaktsioone välja töötas, senised saavutused süsteemi kokku võttis ja ka väikeste hulkade segude eraldamisprobleemile energiliselt juure asus. Ei saa nimetamata jätta veel Emich'it Grazis ja Behrens'i õpilast Kley'd Delftis, kellede tüsedad õpperaamatud mikrokeemikute seas üldises lugupidamises on.

Mikrokristalloskoobiliste meetodite kõrval on viimaseil aastail rohket tähelepanu leidnud n. n. tilkanalüüs (Tüpfelanalyse), siis mitmesugused värvireaktsioonid, eriti puuvillas ehk muis kiudes, millised kõik analüüsitava aine kvalitatiivset määramist võimaldavad hulkades alla 0,01 mg. Väga tähelepanuväärivaid tagajärgi on saavutanud siin eriti Feige Viinis.

Kas omavad kvalitatiivsed mikromeetodid tõesti tunduvaid paremusi, võrreldes makromeetoditega? — Aga kahtlemata. Esiteks tarvitab makroanalüütik juba hulk riiuleid mitmesuguste reaktiivipudelitega, mikroanalüütikul mahub see kõik 1—2 kantdetsimeetrilise ruumalaga kastikesse. Edasi nõuavad, näiteks, bismuti, tina, elavhõbeda, arseeni j. t. lahustumatute ühendite või mitmesuguste orgaaniliste ainete, nagu: dultsiin, sahariin, tsüstiin, holesteriin, aspiriin jne., määramine — nii et resultaatides mingit kahtlust ei jääks — sageli õige aegaviitvaid ja tülikaid manipulatsioone, samuti ka võrdlemisi suuri ainete hulki. Seevastu, kui on olemas mikroskoop (kaugelt suuremal arvul juhtudel rahuldab ka juba kõige lihtsam ja odavam), mõni lahustaja, mõni lihtne reaktiiv, aineklaas ja klaaspulgake — jatkub paa-

rist milligrammist või mõnikord isegi selle sajandikust ehk tuhandikust, et mingi vaevata mõne minutiga resultaadile jõuda. Mis puutub resultaadi kindlusesse, siis võib küll vaevalt usaldusväärsemat resultaati olla kui, näiteks, katsel arseeni peale hõbearsenaadi punased heksagonaalsed kristallid, ehk tsüstiini peale alguses konts. soolahappega väljaaurutamisel tekkivad prismaatilised kloorhüdraadi, pärast vee mõjul vaba amiinohappe heksagonaalseteks liblekesteks üleminevad kristallid.

Võib julgesti väita, et kvalitatiivne mikroanalüüs ka kõige kehvemas laboratooriumis kergesti ja suure eduga kasutatav on. Mitmesugustel ekspertiisi juhustel ei tule ta arvesse mitte ainult kui eelistatuim meetod, vad kui meetod, mille olukord otse peale sunnib. On ju, näiteks, kohtukeemikul sageli ainult mõni kübe ainet analüüsiks tarvitada. Edasi võib ekspert, mikroskoobis nähaolevast pildist mikroülesvõtte tehes, kõige paremini ja kindlamini oma otsuse põhjendamiseks asjalise tõenduse alal hoida.

Kvalitatiivsel mikroanalüüsil on veel üks väga meeldiv külg, mis tema tarvitamise sageli tõeliseks lõbuks võib muuta. See on rahuldustunne, mille annab kergus, kuidas temaga häid tagajärgi võib saavutada. Selget vaimustust võivad tekitada tihti ka üliilusad pildid, mis avanevad mikroskoobis kristallide tekkimisel ja nende kombineerumisel.

Kvantitatiivsed mikromeetodid on palju hilisema aja uurimistöö saavutis. Siin on põhjapaneva tähendusega kahe mehe tööd. Nimelt anorgaanilisel alal Friedrich Emich'i ja orgaanilisel alal Fritz Pregl'i omad. Huvitaval kombel tegutsevad nad mõlemad Grazis ja mikroanalüüsi huvides on see kokkusattumise juhus kahtlemata väga õnnelik. Pregl ei salga ergutust, millist ta sai Emich'i töödest oma uurimisettevõtte alustusel, ja teiselt poolt mõjub Pregl'i edu (teatavasti sai ta muuseas 1923-dal aastal ka Nobeli auhinna) kaasa ka Emich'i tööde populaarsemaks muutumisel.

Esimese töö kvantitatiivse mikroanalüüsi alal avaldab Emich 1909. Sellele järgneb hiljem terve rida mitmesuguste uute võtete ja aparaadikeste kirjeldustega. Muu hulgas väärivad erilist tähelepanu tema filterpulgakene ja filterpeekrikene. Nende abil toimub kaalutise võtmine, üleslahustamine, sadestamine, filtrimine, pesemine, kuivatamine, kuumutamine ja sademe kaalumine kõik ühes ja samas nõus, mille läbi kaalanalüütiline määramine muidugi väga lihtsustub ja hõlbustub. Määramist võib vabalt mõne milligrammiga läbi viia.

Kõige suuremat mõju tähelepanutõmbamise mõttes mikroanalüüsile on avaldanud igatahes Pregl'i tööd ja saavutised. Tema on mikroelementaaranalüüsi looja. Esimest korda esines ta ettekandega oma töö üle Saksa Keemia-Seltsis Berliinis 1911 aastal ja, järjest edasi töötades, avaldas ta lõpuks 1917 õpperaamatu (teine väljaanne 1923), kus on kokku võetud kõik tema poolt väljatöötatud meetodid. Neid ei ole vähe. Peale süsiniku, vesiniku ja lämmastiku (Dumas ja Kjeldahl) määramisviiside leiduvad seal veel juhatused halogeenide, väävli, vosvori, arseeni, metallide, karboksüül-, metoksüül-, etoksüül- ja metüülimiidrühmade kvantitatiivseks määramiseks, mikroelektrolüüsiks, molekulkaalu leidmiseks ja mõningateks võteteks ainete puhastamiseks vähestes hulkades. Kuna need juhatused on antud põhjalikkude järelekatsumiste ja rohkete kogemuste põhjal, ja nende järele käies ka võimalik on rahuldavaid resultaate saada, siis on arusaadav see tähelepanu, mida Pregl'i meetodite ilmumine äratas.

Siinkohal tuleb märkida üht asjaolu, mis õieti eelduseks oli Pregl'i meetodite tekkimisele. See on nimelt

mikrokaalude ehitamine Kuhlmann'i poolt Hamburgis, millised teatud tingimustes ülesseatult lubavad kaalumist toimetada 20 g maksimaalse koormatuse juures täpsusega ± 0,001 mg! Nagu mikroskoop kvalitatiivses töös, nii on need kaalud kvantitatiivse mikroanalüüsi juures tingimata tarviilikud. Asjaolu, et nad ligemalt kaks korda kallimad on kui harilikud analüütilised kaalud, ei tohiks eriti mikroelementaaranalüüsi puhul selle tarvituselevõtmisel kuidagi takistuseks olla. Juhustest rääkimata, kus analüüsitava aine vähesus juba iseenesest mikrotööd nõuab, pakub mikroelementaaranalüüs ka harilikkudel juhustel nii palju tulu, et vahe kaalude hinnas õige pea tasa saab. Öeldu põhjenduseks olgu toodud väike võrdlus. Võtame, näiteks, C ja H määramise. Kaalutis on makromääramisel keskmiselt 0,5 g, mikro— 0,003—0,005 g. Täpsus nii ühe kui teise juures on kuni ± 0,1%. Täidiste (CuO jne.) vahekord on umbes 1:10, samasugune on umbkaudu ka gaasikulude vahekord. Üks makropõletus kestab 2—3 tundi, mikropõletus ühes kaalumistega vaevalt 1 tund, seeriate viisi koguni ainult 45 minutit. Makropõletamistel peab toru täidis igakord vastama põletatava aine koosseisule (N, S, halogeenid). Mikropõletus toimub ikka ühe ja sama „universaaltäidisega", nii et üks ja sama toru Pregl'i äranägemise järele 200 kuni 300 kõige mitmekesisemat põletamist välja kannatab. Ka see asjaolu on kokkuhoiu mõttes muidugi väga tähtis.

Ei ole võimalik palja kirjeldusega küllaldaselt selgeks teha mikroanalüüsi paremusi. Kord ise nendega praktiliselt tutvunedes küsitakse üllatatult ja kahetsusega: miks ei olda juba ammugi palju üldisemalt mikromeetodeile üle mindud. Viimasel ajal on siin siiski juba kiiret arengut märgata: juba mitmeski välismaa suuremas keemiatööstuses on mikromeetodid tarvitusele võetud väga rahuldavate tagajärgedega, pääasjalikult just selle tõttu, et nende kiirus tööstuse paremat kontrolli võimaldab. Nendele järgnevad aegamööda ka muud laboratooriumid. Näib väga tõenäolisena, et paarikümne aasta pärast mikroanalüüs paljudel aladel ainuvalitsejaks on muutunud ja vastavaid makromeetodeid ainult veel kui ajaloolisi kurioosumeid meele tuletatakse. Tuleb soovida, et Eesti selles arengus viimaseks ei jääks. Oma toorainete puudusel oleme sunnitud ju peaaegu kõiki keemilisi reaktiive välismaalt sisse vedama. Et edukalt teiste maade konkurentsi välja kannatada — peame erilist tähelepanu pöörama kokkuhoiuvõimalustele ja ratsionaalseimate meetodite tarvitamisele võtmisele.

Tautomeeria nähtude klassifitseerimisest (liigitamisest).

K. Loskit.

Tautomeeria nimetuse all mõistetakse niisuguseid isomeeria juhuseid, kus üks ja sama aine kahel (ehk mõnikord ka rohkemal) kujul reageerib; nende isesuguste kujude formelid on üksteisest erinevad; nad võivad anda iseseisvaid derivaate. Tautomeersete ainete erikujud on väga tihti üksteisega seguvad; siis on aine tautomeersete erikujude segu („tautomeerne" segu või, L. Knorr'i järele, „allelotroopne" segu). Tihti on üks tautomeerne kuju püsiv (stabiilne), teised (ehk teine) — mittepüsivad (labiilsed).

„Tautomeeria" nimetuse on annud sellele nähule C. Laar. Teisalt (P. Jacobson'i poolt) on nimetus „desmotroopia" ette pandud, kuid seda tarvitatakse vähem. C. Laar on tautomeeria nähtudele klassifikatsiooni (liigituse) välja töötanud: Ber. 18 (1885), 648; 19 (1886), 730. See jaotus on kunstlik ja seepärast vähe tarvitatav. Teisi, paremaid jaotusi ei ole siiski olemas. Käesolevas töös on esitatud klassifikatsioon, mis seni leiduva materjali põhjal on töötatud välja.

Tautomeeria nähud on kolme liiki:

1) keto-enool- (ehk oksü-karbonüül-) tautomeeria;
2) lämmastikuühendite (N juuresolekust olenev) tautomeeria;
3) tautomeeria, mille põhjuseks on H-aatomi või -aatomite liikuvus ja sellega seotud sidemete ümberaseldumine; ka teiste aatomite (peale H) ehk rühmade liikuvusest tingitud tautomeeria on võimalik.

Kolmanda liigi tunnused võivad olla ka esimeses kahes liigis; nimelt on tautomeeria peaaegu alati H liikuvusega seotud. Sidemete ümberaseldumine on nõndasamuti kahes esimeses liigis olemas. On võimalikud ka tautomeeria nähud, kus kahe või kolme eelpool nimetatud liikide tunnused ühel ajal on olemas. Järgnevas on tautomeeria nähtude liigid lähemalt kirjeldatud.

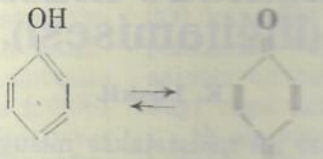
Keto-enool- (oksü-karbonüül-) tautomeeria.

See liik võib esineda ühendeis, kus ketoon- või aldehüüd-rühmi on olemas. Teine juhus on palju haruldasem. Tautomeersete kujude struktuur, millede vahel liikuv tasakaal võimalik, on järgmine:

$$\underset{\text{ketokuju (karbonüülkuju), neutraalne}}{R-C\lessdot^{O}_{CH=}} \rightleftarrows \underset{\text{enoolkuju (oksükuju), hapu}}{R-C\lessdot^{OH}_{C=}}$$

Nimetused „karbonüül" ja „oksü" näivad olevat kohasemad ja õigemad, sest see tautomeeria ei tule üksi ketoonide juures ette, vaid ka aldehüüdide juures. Selles liigis on kõige tuttavamaks esindajaks atsetäädika-liiteeter, mis on kahe kuju segu. Keto- ja enoolkujusid võib ka rohkemal arvul ühes ühendis olla. Tautomeersete kujude vastastikust moondumist nimetatakse „ketiseerumiseks" ja „enoliseerumiseks". Süsiniku-aatomid, kus H vaheldumine toimub, on enamasti kõrvuti, kuid nad võivad ka asuda üksteisest eemal. Siis võib tautomeriseerumisel ring tekkida („Ringkettentautomerie"). „Ketolaktooltautomeeria" on ka niisugune juhus, kus otsekohene ahel ringikujuliseks moondub; peale selle on see tautomeeria anhüdriidi tekkimisega seotud.

Bensoolringi juures on järgmised tautomeersed vormid võimalikud:



bensoidne struktuur — kinoidne struktuur

Sidemed bensoolringis võivad tautomeriseerumisel aselduda ümber ka teisiti; selle üle võrrelda: A. Sonn ja W. Bülow, Ber. 58 (1925), 1691.

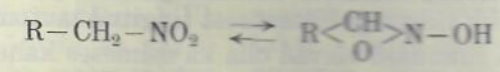
Tautomeeria lämmastikuühendite juures.

Nagu teada, on lämmastik ühendites väga ebapüsiv, ja sellest vist tulebki lämmastiku kalduvus tautomeersete kujude tekkimiseks. Peale juhuste, kus N juuresolek on tautomeeria põhjuseks, on võimalikud juhused, kus veel keto-enool- (oksü-karbonüül-) tautomeeria on olemas.

N-ühendite klassid, kus seniste andmete järele tautomeeria võib tulla ette, on järgmised: nitro- ja nitroosoühendid, oksiimid, amiidid, amidiinid, aasimiidid, aaso- ja diaasoühendid, asiidid, CN-rühmaga ühendid, heterotsüklilised N-sisaldavad ühendid, valkained (munavalged).

Nitroühendid on tautomeeria suhtes A. Hantsch lähemalt läbi uurinud. Üks vorm on neutraalne, teine hapu. Esimest nimetab A. Hantsch „päris nitroühendiks, teist „atsi-" ehk „isonitroühendiks". Ka mitmete nitrorühmade juures võib see nähe esineda ühel ajal.

Struktuuri moondumine on A. Hantschi järele järgmine:



Paremini väljendavad vahekorda järgmised formelid, kus N mõlemates 5-valentne on:

neutraalne — hapu

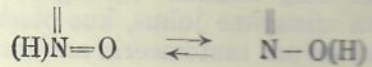
Heterotsükliliste ühendite juures on võimalikud hapude kujude asemel aluslised erikujud. A. Hantsch pani iseäranis rõhku niisuguste hapude ja alusliste erikujude olemasolule; ta arendas sel alusel õpetuse „pseudohapetest" („atsi-ühenditest") ja „pseudoalustest".

Bensoolringiga ühendites võivad nitroühendite struktuurformelid olla järgmised:

bensoidne struktuur — kinoidne struktuur

Vahekord oleks siis sama kui bensoolringiga keto-enooltautomeeria juures.

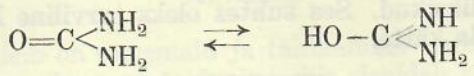
Oksiimide juures on võimalik järgmine vahekord (J. Griffits ja C. Ingold. C. 1925 II 2163):



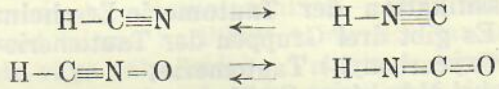
Seejuures võib tautomeeria ringi tekkimisega seotud olla („Ringkettentautomerie").

Amidiinide juures on H. v. Pechmann'i järele (Ber. 28 (1895), 869) järgmised kujud võimalikud:

Karbamiidi juures:

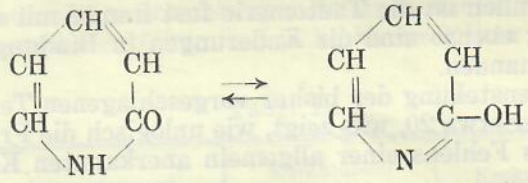


HCN ja HCNO juures:



Peale selle on nende ühendite juures veel teised võimalused, kus C kahevalentseks loetakse: J. Nef. Lieb. Ann. 287 (1895), 303.

Heterotsüklilistest ühenditest olgu siin toodud üks näide, nimelt tautomeeria püridiinringis:



Teiste lämmastikühendite tautomeeria kohta puuduvad enamjaolt selged andmed. Ka valkainete (munavalgete) tautomeeria kohta ei ole teada, kas selle põhjuseks N juuresolu on või on sääl olemas keto-enooltautomeeria või koguni mõlemad põhjused ühtlasi.

Tautomeeria, mille põhjuseks on vesiniku (või teiste aatomite või rühmade) liikuvus ja sidemete ümberaseldumine.

Seda liiki tautomeerianähte on kõige vähem teada. E. Ingold (Usherwood) oletab (C 1924 II 1331) atsetüleeni juures järgmist tautomeeriat:

Ringühendite kohta (kolm C aatomit ringis) leidub tautomeeria nähu kirjeldus: Goss-Ingold-Thorpe (C 1923 I 1309). Ringi tekkimist tautomerisatsioonil on kirjeldanud I. Baker, C 1925 II 805.

Küllastatud metaanirea süsivesinikkudel ei ole tautomeerianähte seni pandud tähele; nähtavasti on neil ainult harilik isomeeria võimalik.

Peale vesiniku on andmeid veel OH-rühma, Cl ja O liikuvuse ja sellest tingitud tautomeeria kohta olemas, kuid neid andmeid on vähe ja nad on õige kindluseta.

Tautomeeria terminite üle.

Tautomeerianähtude kohta on seni puudunud üldtunnustatud klassifikatsioon. Seepärast on siin tekkinud terve rida nimetusi, mis tautomeeria ühe või teise nähte külje peale tähelepanu juhivad ja mis loogiliselt on õige

selguseta. Et näidata, kui segaseks tautomeeria-küsimus ajajooksul on kujunenud, olgu siin toodud seni ettepandud terminid tautomeeria ja lähemate nähtude kohta, nimelt saksakeeles: Desmotropie, relative und absolute Pseudomerie, Allelotropie, Kryptomerie, Homochromisomerie, Merotropie, funktionelle und virtuelle T., Metoxazontautomerie, verhinderte T., Ringkettentautomerie, intranucleare T., intraannulare T., transannulare T., Komplextautomerie, Dreikohlenstofftautomerie, Oxocyclodesmotropie, Lactam-Lactim-T., Keto-Lactoltautomerie.

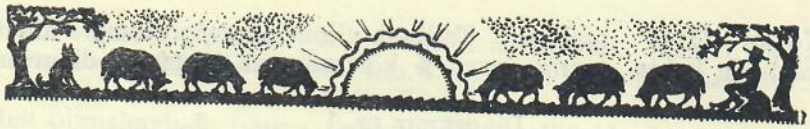
Kahtlemata kaob neist ettepandud terminitest suurem osa ära, ja järele jäävad mõned üksikud. Ses suhtes oleks tarviline kiiremat kokkulepet keemikuteilmas saada kätte.

Über die Klassifikation der Tautomerie-Erscheinungen. (Zusammenfassung). — Es gibt drei Gruppen der Tautomerie-Erscheinungen:

1) Ketoenol- (Oxycarbonyl-) Tautomerie;
2) Tautomerie bei N-haltigen Stoffen;
3) Tautomerie, die in der Beweglichkeit des H-Atoms (oder anderer Atome und Gruppen) und in der gleichzeitigen Änderung in Bindungen besteht.

Die Merkmale der dritten Gruppe können auch in der beiden ersten vorhanden sein; nähmlich ist die Tautomerie fast immer mit der Beweglichkeit von H verbunden; ebenso sind die Änderungen in Bindungen in den ersten zwei Gruppen vorhanden.

Die Zusammenstellung der bisher vorgeschlagenen Termina der Tautomerie ergibt solcher etwa 20, was zeigt, wie unlogisch die Frage zurzeit steht, nämlich wegen des Fehlens einer allgemein anerkannten Klassifikation.



Tallinnas müüdav piim.

A. Aljak.

Piim, liha ja leib on vanemaid ja tähtsamaid inimkonna toiduaineid. Piim nende hulgas on niisugune toiduaine, mis sisaldab kõiki toitmiseks tarvilikke ollusi. Kuigi piim on loomariigi saadus, erineb ta nendest sellepoolest, et sisaldab võrdlemisi rohkesti piimasuhkrut — ainet, mis kuulub süsivesikute rühma; süsivesikuid leiame harilikult taimeriigi saadusis, kuna loomariigi omades neid muidu väga vähe leidub. Valkainete kõrval on kallimaks piima koosseisuosaks piimarasv, mis, võrreldes teiste rasvadega, nendest maitsvam ja seeditavam, mispärast ka või järele turul suur nõudmine on.

Tallinnas müüdav piim on lehmapiim; teiste imetajate piim on harva müügil ja siin kõne alla ei tule.

Piima analüüsid näitavad, et maailmas produtseeritav lehmapiim ei ole alaliselt kindlaprotsendilise koosseisuga. Alljärgnevas tabelis on ära märgitud üksikainete protsendilised kõikumised ja keskmine piima koosseis.

Tabel I.

Piima koosseisuosad	Kõikumised protsentides	Keskmine %
Vett.	86,5—89,5	87,6
Rasva	2,7— 4,3	3,4
Valkaineid	3,0— 4,0	3,5
Piimasuhkrut . . .	3,6— 5,5	4,6
Muid orgaanilisi . .	— 0,2	0,15
Tuhka	0,6— 0,9	0,75
Kuivainet	10,0—14,0	12,4
Rasvavaba kuivainet	7,0—10,0	9,0

Müüdava piima koosseisumuutused ei teki igakord ebanormaalsete põhjuste tõttu, vaid ka kunstlikkude võtete kaudu, mida võltsimiseks nimetatakse. Harilik võltsimine seisab selles, et piima lahjendatakse veega ja kõrvaldatakse temast rasva; teised võltsimised on harvemad.

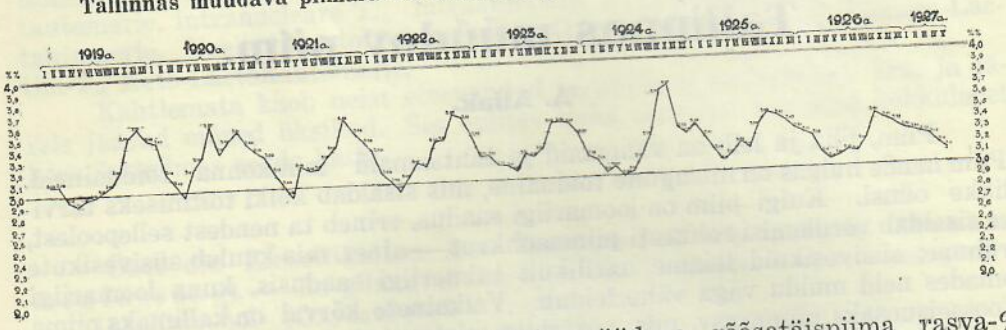
Praeguses kirjutises peatun piima juures, mis Tallinnas rõõsa täispiima nimetuse all müügile tuleb, täh., piima juures, mis saadakse lehma kogu lüpsist ja millelt ei ole võetud mingit koosseisu osa ega ole lisatud ka midagi juurde (sundmääruse § 3), kõrvale jättes kooritud piima, mille rasvasisalduvus on alla 3% (sundmääruse § 4).

Rõõsa täispiima hindamisel peatun selle koosseisuosa juures, mida sealt on kerge kõrvaldada ja mille hind on turul kõrge, nimelt piimarasva juures, sest võltsimine (lahjendamine veega ja koorimine) vähendab rasvaprotsenti.

Kokku võttes andmeid Tallinna linnalaboratooriumis analüüsitud müügipiimade kohta, saame rasva-% kõikumistele järgmise diagrammi:

Diagramm nr. 1.

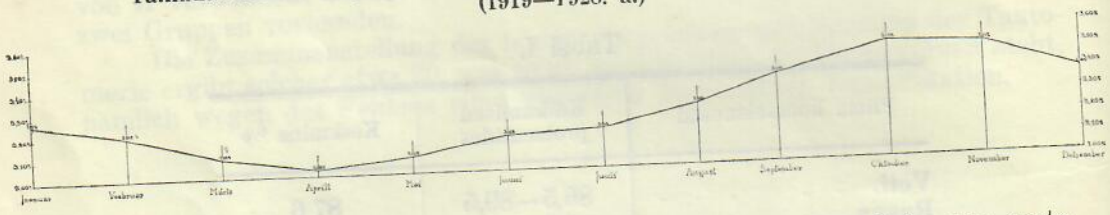
Tallinnas müüdava piimarasva keskmine protsent kuude järele 1919—1927. a.



Nagu diagrammist näha, kõigub müüdava rõõsatäispiima rasva-% aasta jooksul õige tuntavalt, selle kõikumise keskmist käiku 10 aasta jooksul näitab järgnev diagramm nr. 2.

Diagramm nr. 2.

Tallinnas müüdava piima kümne aasta keskmine rasvaprotsent kuude järele (1919—1928. a.)



Diagrammist nr. 2 selgub, et keskmine rasvaprotsendi langus aasta jooksul on 0,5%, kuna üksikaastail — diagramm nr. 1 — rasvaprotsendi kõikumise amplituud hästi suurem on (0,86%). Kõige lahjem piim on Tallinnas müügil maikuul ja naaberkuudel, kuna rasva-%-i maksimum langeb novembrile. Rasvaprotsendi langus maikuus on tingitud jõutoidu vähesusest j. m., kuid koha peal piimakarjade juures ettevõetud analüüsid niisugust langust harilikult ei tõesta.

Võttes vaatlusele müüdava piima aastakeskmise rasvaprotsendi —

tabel II

Aastad	1919	1920	1921	1922	1923	1924	1925	1926	1927	1928	10 aasta keskmine
Keskmine rasva-%	3,15	3,30	3,22	3,25	3,26	3,34	3,30	3,24	3,32	3,31	**3,26**

— näeme, et aastakeskmine on võrdlemisi ühtlane ja selle kõikumine on 0,19% (1924. a. — 3,34%, 1919. a. — 3,15%), olgugi, et loomatoidu saagi suhtes

eelmise aja vältusel paremaid ja halvemaid aastaid oli. Kümne aasta keskmine rasva-% on 3,26, mis ei küüni tab. I näidatud keskmise rasvaprotsendini — 3,4, vaid on sellest vähem 0,14% võrra.

Meil piimakarjade juures ettevõetud analüüsid, kontrollassistentide poolt, näitavad, et piima aastakeskmine rasvaprotsent ei ole alla 3,4%, millest järeldub, et Tallinna piimatarvitajale täispiimast piimarasva vähemalt 0,14% kaduma läheb. Arvestades sellega, et iga Tallinna elanik päevas keskmiselt 200 sm^3 piima ära tarvitab, läheb päevaseks tarvitamiseks ümmarguselt 24.000 liitrit (200 $sm^3 \times 120.000$) ehk 25.000 kg. Kuna piim on 0,14% lahjem, jääb päeva jooksul piimarasvana saamata 35 kg, mis aasta kohta teeb välja 12.775 kg piimarasva (100%-list). Viimase hind on vähemalt 3.500.000 senti (270 senti × 12.775), ja selle sissetuleku kasutab ära osa vahetalitajaid piimamüügi alal, kõrvaldades vastava jõutagavara piima tarvitajailt.

Põlevkivi kõrgetemperatuurigaasi omadustest.

A. Puksov.

Põlevkivi (kukersiidi) ärakasutamise võimalustest valgustusgaasitööstuses on mainitud mitmel puhul eriajakirjanduses [1]). Tegelikult on teda selleks otstarbeks kasutanud esiteks Petrogradi [2]) ja pärastpoole Tallinna [3]) ning Tartu gaasivabrikud. Lähemad andmed põlevkivigaasi omaduste kohta puuduvad. Siinkohal tahan esineda põlevkivigaasi tähtsamate omaduste kirjeldusega.

I. Põlevkivi gaasistamine laboratoorselt.

Võtsin isiklikult kõigepealt vaatlusele laboratoorsel teel saadud põlevkivigaasi omadused. Gaasistamist toimetasin ühest otsast kinnijoodetud kvartstorus [4]), mille pikkus 200 mm, seesmine läbimõõt 12 mm ja seina paksus 1 mm, kasutades soojusallikana Teclu gaasilampe. On peetud kinni järgmisest kuumutamisviisist: alatud soojendamist toru keskelt, lähenedes kuumutamisega aeglaselt toru põhja poole, kus oli põlevkivi kaalutis. Selle töötamisviisi puhul oli tõenäolik oodata, et suurem osa kerogeenist, mis ekgonobituumi astmel püsima jäi esialgsel lagunemisel, krakeerus palavatel toru seintel.

Põlevkivi lagunemisainetest määrati kindlaks vaid gaas, kogudes seda büretiga ühenduses olevasse klaasist nõusse. Gaasistamiseks tarvitati aegumata põlevkivi, millel oli järgmine koostis:

Tabel nr. 1.

Sisuosad	Aine hulk %	
	I katse	II katse
hügroskoopset vett	1·1	1·0
tuhka	29·3	29·4
CO_2	8·3	8·3
orgaanilist ainet	61·3	61·3

[1]) G. v. D. V. D. I. 63. 811 (1919.). C. 1919. III. lk. 856.
C. Gäber. Braunkohle 19. 1921. lk. 597. C. 1921. I. lk. 989.
E. Henze. Petroleum 1922, lk. 1233.
E. Rinne. Petroleum 1922, lk. 1441.
A. Sander. Z. f. ang. Chemie 38. 1925, 825.

[2]) P. N. Kogerman. Acta et comment. Univ. Dorpat. 1922. A. III. 7.

[3]) P. N. Kogerman. Oil-Shale Industry of Estonia. Tartu 1927.
F. Kogel. Eesti Tehnika Seltsi ajakiri 1919. lk. 83.

[4]) Hinna tõttu kättesaamatu Dr. R. Geipert'i aparaadi puudumisel.

Andmed gaasisaagi ja gaasi omaduste kohta on toodud tabel nr. 2.

Tabel nr. 2.

Järjek. nr.	Põlevkivi kaalutis g	Saadud gaasi hulk (0°C, 760 mm) cm³	Gaasi hulk 1 g põlevkivi kohta cm³	Gaasi soojusvõime kcal/m³	Gaasi koostis									Gaasi soojusvõime
					CO_2	H_2S	CnHm	O_2	CO	H_2	C_2H_6	CH_4	N_2	
1	1·7026	691·6	406·1	6803	7·9	0·5	14·7	1·9	15·2	25·0	—	25·6	9·1	2763
2	1·5756	608·5	386·1	7100	8·0	0·5	17·0	1·9	13·7	23·2	0·8	25·8	9·1	2741
3	1·5985	671·6	420·0	6778	8·3	0·5	14·2	1·8	15·1	27·6	—	25·8	6·7	2847

Gaasi analüüs on tehtud Orsat' aparaadiga (Julius Pintschi mudel). Väävli hulk gaasis on määratud titrimeetriliselt Bunte [1]) järele (bürett—Karlsruhe Gaasiinstituudi mudel.)

Gaasi soojusvõime määrati „Union" gaaskalorimeetris [2]).

Tabel nr. 2 andmeil selgub, et gaasisaagi suurenemisega põlevkivi üksusest väheneb gaasi soojusvõime ning raskesüsivesinikkude sisaldavus.

Kui võtame kerogeeni soojusvõime võrdsena 8500 kcal/kg, leiame põlevkivi gaasistamisel 54% sellest soojusvõimest gaasis.

Kivisöe puhul saame vastavaks suuruseks vaid 24%.

100 kg põlevkivist (100 senti) saame gaasina laboratooriumis kätte 100×2784 kcal. Kui 1000 kcal hind on 3,5 senti, maksab mainitud gaasihulk $278{\cdot}4 \cdot 3{\cdot}5 = 975$ senti. Lisades siia veel tõrva väärtuse $5 \times 20 = 100$ senti, saame põlevkivi väärtuslikumaks muutumise $1075 : 100 = 10{\cdot}8$ kordse.

Kivisöe puhul (tööstuslikul gaasistamisel) on see arv:

$$(\text{gaas} + \text{koks} + \text{tõrv} = 578 + 280 + 100)$$

$$\frac{958}{260} = 3{\cdot}7 \text{ kordne.}$$

II. Põlevkivi gaasistamine horisontaalretortides.

Ühtlasema gaasi saamiseks tarvitatakse mitte peent põlevkivi, vaid tükkides ca. 150 mm.

Temperatuur, mõõdetuna kütteruumis, väljaspool retorti, oli keskmiselt 1000° C. Keskmine gaasisaak 100 kg põlevkivist on 30 m³.

Põlevkivist tekkiv gaasihulk jaguneb järgmiselt tundide järele:

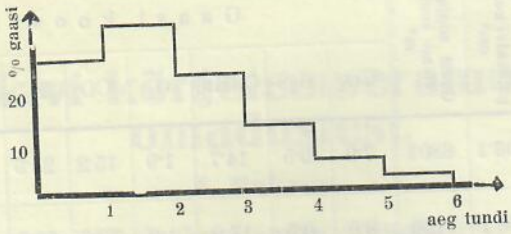
1.	tunni jooksul tekib	28·0%
2.	» » »	33·4%
3.	» » »	22·1%
4.	» » »	10·6%
5.	» » »	4·4%
6.	» » »	1·2%

[1]) Journ. Gasbel. 1919, lk. 483.

[2]) Brennstoffchemie 2, 1921, lk. 155;
» 3, 1922, 83;
» 5, 1924, Heft. 1.

Saadud andmed on esitatud diagrammis nr. 1.

Diagramm nr. 1.



Iga tunni lõpul võetud proovide keskmised (3—4 määramisest) põlevkivigaasi koostised on toodud järgnevas tabelis nr. 3.

Tabel nr. 3.

Võetud proovid	Gaasi komponendid %							Arvutatud soojusvõime kcal /m³
	CO_2	CnHm	O_2	CO	H_2	CH_4	N_2	
1. tunni lõpul	10·3	18·5	0·5	9·1	20·4	38·4	2·8	8468
2. tunni lõpul	9·7	14·6	0·4	9·3	23·1	40·4	2·5	7921
3. tunni lõpul	10·5	10·8	0·6	14·6	27·0	33·4	3·1	6730
4. tunni lõpul	15·2	3·4	0·3	35·3	25·6	18·0	2·0	4292
5. tunni lõpul	9·6	1·1	0·7	64·6	17·4	4·8	1·8	3181
6. tunni lõpul	10·8	0·7	0·5	69·1	14·4	2·7	1·8	2942

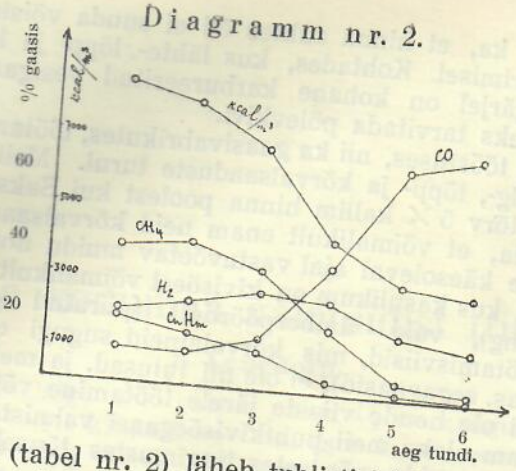
Võttes arvesse toodud andmed, võime arvutada põlevkivigaasi soojusvõime:

$$8468 \times 0{\cdot}280 = 2370 \text{ kcal/m}^3.$$
$$7921 \times 0{\cdot}334 = 2695 \text{ —}$$
$$6730 \times 0{\cdot}221 = 1487 \text{ —}$$
$$4292 \times 0{\cdot}106 = 455 \text{ —}$$
$$3181 \times 0{\cdot}014 = 140 \text{ —}$$
$$2942 \times 0{\cdot}012 = 35 \text{ —}$$
$$7132 \text{ kcal/m}^3.$$

Soojusvõime arvutamisel on raske-süsivesinikkude (määratud $H_2SO_4 + SO_3$ abil) soojusvõime võetud võrdsena 21120 kcal/m³. See arv on leitud katseliselt.

Tabelis nr. 3 toodud andmete põhjal on koostatud diagramm nr. 2, kus on esitatud üksikute gaasikomponentide sisalduvuse muutumine ajaga (CnHm, CO, H_2, CH_4). Sedasama on tehtud gaasi soojusvõimele.

Diagramm nr. 2.



Põlevkivigaas (tabel nr. 2) läheb tublisti lahku kivisöegaasist komponentide %-määra poolest.

Võrdluseks olgu toodud kivisöegaasi (horisontaalretortidest) analüüs:

CO_2 — 2·6%
CnHm — 3·6—
O_2 — 0·6—
CO — 7·8—
H_2 — 52·4—
CH_4 — 26·6—
N_2 — 6·4—

Põlevkivigaas sisaldab enam CO_2, CnHm, CO ja vähem vesinikku. Metaanihulk on aga sama suur. Põlevkivigaasi soojusvõime on ca. 7100 kcal/m³; kivisöel vaid 5800/kcal/m³. On kõrgem ka põlevkivigaasi erikaal.

Üldse on valgustusgaasi soojusvõime normaliseeritud 4300 kcal/m³ peale. Majapidamises tarvitatavad gaasipliidid, gaasiköögid, soojavee-apparaadid j. n. e. on konstrueeritud selle soojusvõimega gaasile. Et majapidamises — ja selleks on 70% hulgas just gaas ette nähtud — gaasitarvitamisel ei tekiks takistusi ebatäieliku põlemise (hais, tahm, madal kasutamistegur) näol, on tingimata tarvilik, et normsoojusvõimest kinni peetaks. Põlevkivigaasi soojusvõime, nagu eelpool nägime, on liiga kõrge (ca. 7100 kcal/m³).

See asjaolu on peatakistuseks põlevkivigaasi tarvitamisele. Sellest raskusest saame üle, kui põlevkivigaasi lahjendada vesigaasiga, mille soojusvõime on ca. 2750 kcal/m³. Normaalsoojusvõimega gaasisegu saamiseks peame võtma 35·7% põlevkivigaasi ning 64·3% vesigaasi. Saadud segu on oma soojusvõime kui ka komponentide poolest täitsa kõlbulik tarvitamiseks valgustusgaasina. Gaasivabrikutes, kus on olemas kõrvuti-retortahjud ja vesigaasi-generaatorid, on võimalus antud vesigaasi karbureerimiseks mitte kallimahinnalise õliga, vaid põlevkiviga, mida gaasistatakse retortides.

Et õligaasi[1]) saak 100 kg õlist (ca. 10 snt/kg) kõigub 27·6—74·9 m³ vahel [2]), siis võib umbkaudu öelda, et 100 kg õli on ekvivalentne 150 kg

[1]) Õligaasi koostis Scheithaueri järele (Journ. f. Gasbel. 1898, lk. 142):

CO_2 — 1·0%
CnMm — 33·0%
O_2 — 0·5%
Co — 2·5
H_2 — 15·0%
CH_4 — 46·0%
N_2 — 2·0%

[2]) Hugo Strache. Gasbeleuchtung und Gasindustrie 1913, lk. 678.

kiviga. Siit järgneb ka, et hinna suhtes õli ei suuda võistelda põlevkiviga vesigaasi karbureerimisel. Kohtades, kus lähte-, lõpp- ja kõrvalainete turu konjunktuuri tagajärjel on kohane karbureeritud vesigaasi produktsioon, võib karbureerimiseks tarvitada põlevkivi.

Nagu igalpool tööstuses, nii ka gaasivabrikutes, töötamisviisi määravad kindlaks hinnad alg-, lõpp- ja kõrvalsaaduste turul. Meil Eestis, kus koks on 2 × kallim ja tõrv 5 × kallim hinna poolest kui Saksamaal, on kasulikum nõnda töötada, et võimalikult enam neid kõrvalsaadusi saaks turule saata. Meil ei ole käesoleval ajal vastuvõetav muidu normaalseks tunnustatud töötamisviis, kus kasulikum on kivisöest võimalikult palju gaasi saada (restlose Vergasung), vaid ümberpöördult (piiratud gaasirealiseerimise võimalused). Töötamisviisid, mis kõrvalaineid sugugi ehk vähe annavad (puht-põlevkivigaas, segagaasid), ei ole nii tulusad, ja meie turul valitsevate hindade juures ei ole nende viiside järele töötamine võimalik.

Kõige tulusam oleks meil puhtkivisöegaasi valmistamine.

Bilansi suhtes muidu võrdsetes tingimustes tõuseks 1m³ gaasi hind järgmiselt, võrreldes puht-kivisöegaasiga:

Puht-kivisöegaas (5800 kcal/m³)		± 0·00 senti.
Kivisöegaas + 20% põlevkivigaasi	(6000 kcal)	+ 0·48 —
kivisöegaas + põlevkivigaas + vesigaas	(4300 kcal)	+ 1·29 —
kivisöegaas + vesigaas	(4300 kcal)	+ 0·79 —
Puhtpõlevkivigaas		+ 3·11 —

Mõni sõna kodumaa galeniidist (tinaläikest).

E. Lebedorff.

Mineraal seatinaläige ehk galeniit — PbS — on hästi kristalliseerunud seatina (Pb) ning väävli (S) keemiline ühend; tema erikaal kõigub 7,6 ümber. Esmakordselt leiti teda meil kvartsis[1]) külvatuna pisikeste kildudena.

Tähtsamaid ning arvurikkamaid leiukohti on Viljandimaal, Malaste külas, mis asub — peidetud madalikkude ning soode vahele — võrdlemisi kaugel teisist inimelamuist, Navesti jõe kallaste lähikonnas — Võhma jaamast Kookvere küla kaudu 12 km, Põltsamaa linnast 22 km ning Kõo mõisast 9 km kaugusel, asundused ning põllud asuvad saartena soode vahel. Lähedalolevaid talusid on Alta ning Kolga, kust saab teateid leiupaikade kohta. Kõige rikkalikum leiukoht asub Rehesaare talu maas, mille omanikuks on taluperemees hallpea Hans Hein.

Galeniiti leidub siin umbes ½ meetri sügavusel paekihtide vahel soontena; soonte vahel asuv paas mingeid tundemärke mineraali leiukoha lähedusest ei avalda. Uute leiupaikade hankimine on raske ja tarvitab teatud seadeldust ning lõhkeainet, kuna soone jälgimine on võimalik vasara, peitli ning kangi abil.

Mineraali tekkimine on väga huvitav. Täpsel uurimisel saab järgmise pildi. — Sügavast maapõuest siirduvad siin ja seal püstloes paepraod ½ m kauguseni maapinnast, milliste kaudu arvatavasti vedel tinamass on üles kerkinud ning siin, ajajooksul tardudes, galeniit pesades hästi kristalliseerunud. Läikiv mineraal on ümbritsetud enam-vähem paksu valkja mullaga — söehaputinaga, kuna pesa ümbritsev paas veel märksa seatina sisaldab. Mainitud paetükid on valgemad ning raskemad lihtpaest seatina suurema erikaalu tõttu. Edasi paistab lahtisel soonel silma koobastes (Einschliessungen) mingisugune sõre pruunikaspunane muld, mis seatinaülihapendi reaktsiooni ei anna, kuid, kuigi temas Pb teise ühendina leidub, sisaldab ta arvatavasti märksa rauaollusi. Tema ligem analüüs on veel tegemata[2]).

Väärib tähelepanu, et mujal saadud galeniidis leidub ikka hõbedat (Ag), keskmiselt 0,5%, ning nendest tinaläigetest saadud hõbe hõbeda üldtoodangust lõviosa välja teeb[3]). Galeniidid sisaldavad tihti 5 kuni 20% hõbedat, arvates Ag_2S peale; edasi on meie ülemere naabril Norral Kongsberg'is isegi tähtsamad leiupaigad „puhast“ l o o d u s e h õ b e d a t[4]) — meie galeniit on aga keemiliselt puhas ning vastab vormelile PbS, sisaldades seatina 86,6% ning metalliga seotud väävlit 13,4%. Peale hõbeda tuleb mujal tihti ette

[1]) Läbipaistev räni ja hapniku ühend: SiO_2.

[2]) Pattinson'eerimisel või, hõlpsamini, Parkes'eerimisel tsinkmetalli abil.

[3]) Sisaldab ka elementaarset vaske.

[4]) Kõik mainitud mustrid on E. K. Seltsile üle antud, kus neid näha võib.

vismuti (Bi_2S_3) ning väike kulla (Au) ning vase (Cu) sisaldavus. Galeniidi „kaaslasiks" osutuvad harilikult tsinkläige (ZnS), markasiit (FeS_2) ning vaseläige ($FeCuS_2$) — meil neid aga ei leidu. On selge, et meie tinaläike, samuti teiste meil leiduvate mineraalide tekkimine on iselaadi. Samuti, kui loengutes ehk kirjanduses leiame, et meretaimedes (Fucus) leidub joodi, merevees kulda või kartulites ning kaeras j. m. vaske, mis mõjub antiseptiliselt — siis otsime meil neid aineid asjata: meil viimaseid ei leidu — meie geosfäär on teistest maadest erinev.

Einige Worte über den estländischen Bleiglanz (Zusammenfassung. —

Der estländische Galenit (Bleiglanz) ist, dank seiner eigenartigen Bildung, wie überhaupt infolge der Verschiedenheit unserer Geosphäre chemisch rein, d. h. frei von Silber, Kupfer, Wismut, Eisen; auch fehlen die üblichen Trabanten, Zinkblende u. a. Seiner Zusammensetzung nach entspricht er der chemischen Formel PbS, mithin 86,6% Blei und 13,4% Schwefel chemisch gebunden enthaltend. Ferner, anstatt in Sandstein gebettet zu sein, oder in Gängen vorzukommen, finden wir hier, z. B. im Dorfgebiet Malaste (Felliner Kreis), Bleiglanz in Kalkspat (Fliese) in ca. ½ m Tiefe vor. Es zeigen sich fast parallele Adern, wo das Mineral in Nestern, die mit mehr oder weniger kohlensaurem Blei umhüllt sind, sitzt. Beachtenswert ist hierbei, dass auch die benachbarten Fliese bleihaltig sind, — das ist aber kohlensaures Blei.

I Eesti Keemikute Päev,

sisemaalise tähtsusega, peetakse Eesti Keemikute Seltsi korraldusel ära

23. ja 24. novembril 1929. a. Tallinnas,

millest kõik Eesti keemikud osa võtma on kutsutud.

Päevakorras on ette nähtud ekskursioonid Tallinna tehastesse ning ettekanded ja läbirääkimised teemidel:

1. Prof. M. Vittlich — Keemiatööstuse ülevaade ja arenemissuund mujal.
2. Cand. chem. J. Mühlman — Keemiatööstuse ülevaade ja arenemisväljavaated meil.
3. Mag. chem techn. E. Haugas — Meie väetisainetemajandus.
4. Dipl. keemik K. Luts — Meie põlevkivitööstus ja selle väljavaated.
5. Prof. dr. A. Paris — Meie teaduslikkude saavutiste ülevaade.
6. Prof. D. J. P. Kogerman — Keemikute ettevalmistuse korraldusest mujal ja meil, selle vajaline suund.
7. Mag. chem. techn. O. Erma — Keemikute kohustest ja õigustest.

IX tööstusliku keemia kongress

13.—19. okt. 1929. a. Barcelonas.

(9-em congrès de chimie industrielle.)

H. Nõmberg.

1929. a. ülemaailmlise näituse tõttu on miljonilinn Barcelona muutunud rahvusvaheliseks läbikäimise keskpaigaks. Peaaegu igapäev peetakse siin teaduse, kunsti, kirjanduse ning tehnika alal kongresse ning näitusi, ja see intensiivne vahetus läbikäimises ning töös annab ilusale ning uhkele linnale rahvusvahelise ilme ja tõrjub tagasi selle linna puht-rahvusliku iseloomu.

Barcelona — Hispaania provintsi Catalonia pealinn — ei ole enam toreadooride (hisp.: toreros), katolikupühade ning romantiliste seikluste linn; see, kes Barcelonat mõni aasta tagasi külastas, leiab tänapäev, et tänavaelu linnas täielikult muutunud on, sest suurepäraselt asfalteeritud tänavad, kenad, laiad platsid (hisp.: plazas) ning pargid purskkaevudega ja kujudega, mis on püstitatud linna iseloomule vastavalt — annavad Vahemere äärsele suurimale hispaania linnale ilusa ning mugava välimuse, mida omakord aitavad tõsta veel imestamisväärne kliima ja lõunapoolse looduse värviküllus.

Rahva lahke iseloom, hästi sisseseatud võõrastemajad, kus ka nõudlikuim välismaalane oma vajaduste rahuldamist leiab, ning peaasjalikult üleilmline näitus ise mõjuvad kaasa võõraste juurevoolu päev-päevalisele suurenemisele.

Hulgaarvuliselt on esitatud kunstiasutisi. Nende seast tuleks esikohal nimetada linnateatrit „Liceo“, mis publikule parimat pakkudes mingisuguseid kulusid ei karda. Praegu esinevad siin Šaljapin ja Anna Pavlova ning muud rahvusvahelised suurused.

Oktoobri keskel kavatseti siin kaks tähtsat kongressi ära pidada: „XVIII rahvusvaheline ajakirjanikkude kongress“ ning „IX tööstusliku keemia kongress“. Olin seepärast veendunud, et sel puhul siin delegaate oma kodumaalt tervitada saan, kuid 12. okt. sain telegrammi härra Puksov'ilt, Eesti Keemikute Seltsi abiesimehelt, kus mind paluti IX tööstusliku keemia kongressil Eestit esindada.

Pärast seda, kui olin kongressi üksikasjade üle informatsioone saanud, anti mulle sissepääsuluba kõikidele kongressi istungitele ja pidudele. Pühapäeval, 13. okt., kell 10 õhtul kogunesid peaasjalikult välismaa delegaadid oma daamidega „Valderrobles raekotta“, n. n. „Hispaania linna“ (Pueblo Español) ülemaailmliku näituse väljal. „Pueblo Español“ on näituse keskkohaks ning külgetõmbejõuks; tema hooned ja tänavad väljendavad täpselt tüübiliste hispaania linnade iseloomu.

Vastastikuste tutvumiste järele, mistõttu loodi uusi tutvusringkondi, mindi „Plaza del Pueblo Español'i“ tantsima ning muusikat kuulama. „Sardanad“, „Jotad“ jne. — Catalonia, Aragonia, Valencia ja Andalusia ilusad rahvatantsud kütkestasid külalisi. Ei puudunud ka kuulsad mustlaste tantsud: „Bailerinas flamencas“ kastanjettide ja käteplaksutamise saatel, missugused aga imelikul kombel publiku poolehoidu ei võitnud. Peale etendust paluti külalisi raekoja saali, kus sütitav Manzanilla ja hää vana Malaga külaliste vaimu teritasid ning sundimatut olekut keemikute ja nende daamide rahvuslisse seltskonda aitasid luua.

Lahkudes näituseväljalt võitis meie tähelepanu vaimustav haldjaslik õrn tulestik, mis oli noore hispaania inseneri Bohigas'e kunstiline looming, kes selleks valgustuseffektiks oli geniaalselt ära kasutanud valguse reflekse.

IX tööstusliku keemia kongressi pidulik avamine T. M. Hispaania kuninga protektoraadil.

Esmaspäeval, 14. oktoobril, pidas kongress Barcelona inseneri-instituudi aulas oma avamiskoosoleku ära. Külalisi oli rohkelt ilmunud. Nende seas tuntuimaid kuulsusi teaduse ja tehnika maailmas, nagu: prof. M. Sabatier Toulousist, prof. Armstrong Londonist, Mr. Seidell Ameerikast, Inglismaa niklikuningas Mr. Robert L. Mond, härrad Kournakoff ja Zelinski Moskva teaduste akadeemiast, Mr. J. Gérard — Société de chimie industrielle'i abiesimees Pariisist ning esindajad Itaaliast, Greekast, Portugaaliast, Rootsist, Rumeeniast, Serbiast jne.

Täpselt kell 2 ilmusid saali riigi ning linna esindajad. Tööministeeriumi esindajana ilmus tsiviilkuberner Milan del Bosch, Barcelona linnapea Baron de Viver, vägede juhataja kindral Barera, Hispaania rahvusliku keemikute seltsi esimees Antonio Llopis. Viimane tervitas külalisi kui kongressi organisaator. Selle järele pidas prof. M. Sabatier, kui S-té de chimie industrielle (Pariis) esindaja, lühikese kõne ja andis Hispaania mäeinsener Hauser'ile teenete eest oma seltsi 1929. a. kuldauraha üle. Peale selle avas kuberner Milan del Bosch hispaania ja prantsuse keeles kongressi.

Järgnesid kõned: „Molekulaarstruktuur“,

„Elu ja värv“,
„Keemiku allegoorilised mõtted Hispaanias“,
prof. Armstrong'i kõne.

Koosolijad jälgisid kõnesid suure huviga.

Sellele järgnes dr. Enrique Moles'i ettekanne: „Ülikool ja tööstus“. Dr. Moles rõhutas keemia ja keemiatööstuse silmapaistvat arenemist ning pöördus Hispaania tööstusrite poole sooviga keemia teaduslikku tähtsust mitte ebahinnata; ühtlasi pööras tähelepanu Prantsusmaa „Société de chimie industrielle“ viljarikkale tegevusele. Peale selle rõhutas ta tööstuslikkude laboratooriumide positiivset mõju rahvusliku keemiatööstuse arenemisele, tähendades, et hüdroelektri-energia rohkuse tõttu Hispaanias rahvuslik

keemiatööstus tähtsamat osa ülemaailmlikus keemiatööstuses võib etendada. Seega on ka seletatav, et nõudmine haritud keemikute järele kasvab.

Tähtsamatest Hispaania tööstusharudest tuleks nimetada keemia alal:

mäekaevandust, metallurgiat ja agrikultuuri,

ja oleks soovitav, et riik nende 3 tähtsa rahvusliku tööstusharu arendamist toetaks. „Sociedad Española de Quimica" seltsil, kui Hispaania keemiateaduse esindajal, on ülesandeks laboratooriumides teaduslikku tasapinda tõsta ning selle tähtsaima rahvusliku tööstuse edaspidise arenemise eest hoolt kanda.

Koosolek lõppes kell 2 p. l., ja kell 7 õhtul kogunesid külalised Barcelona raekoja saali, kus peeti lühikesi tervituskõnesid ja kus linnapea Baron de Viver kongressi liikmeid kostitas ning daamidele lilli jagas.

Kongressi teisel päeval harutati üksikuid moodsa keemiatööstuse tehnilisi küsimusi. Kõnedest tuleks nimetada:

1. Metallurgia osakonnas.

a) Pomey & Vourlet tööd teraste ning teiste püsivate terassortide üle, milledele happed ei mõju.

b) Härrade Michel ja Benazet seletused titaani mõjust terasetööstuses.

c) Härra Scarpa (Milan) rääkis pronksijäänuste ärakasutamisest; ta mõjutab pronksijäänustele elektrolüütidega märjas keskkonnas, mille abil sulandi lagunemist esile saab kutsuda.

2. Keemia suurtööstuse osakonnas.

a) Härra Moritz'i kõne väävlihappe moodsast valmistamisviisist, tarvitades Gay-Lussac'i kambris H_2SO_4 62/63° Bmé.

b) José Maria Soler Carreras soovitas väävlihappe-vabrikuis tarvitada püriittolmu kõrvaldamiseks „Turbo-capteurs'i".

c) Norra esindaja hra J. Moltkehausen teatas kongressile Norra keemiatööstuse määratu suurt arenemist, mis on rahvusliku keemiateaduse ja tehnika teene, kes tööstusega alati ühes töötada on püüdnud.

3. Parkimisteaduse osakonnas.

Avaldati härrade Meunier ja Lesbre ülihuvitavaid teadaandeid, ja härra Meunier luges isiklikult n. n. „Fotoelektrilise kolorimeetri" (värvimõõtja) üle, värvitute või tuhmide vedelikkude määramiseks. „Fotoelektriline kamber" tuuakse võrdlusaparaadi lähedusse ja kõrvaldatakse nii vea tekitaja, mis kutsutakse esile vaatleva inimese silma poolt, sest, nagu teada, annavad niisugused vaatlused muutlikke isiklikke tagajärgi. Autor tõi näiteid nimetatud aparaadi tarvitamise oskusest parkimise alal, nagu näiteks p_H äramääramisel ning kroomlahuste vaatlustel.

Härra Boidin tutvustas kuulajaid bakterbeitside analüüsimise uue meetodiga, mis mõõdupuuks võtab beitside koaguleerimisjõu piimale, võrreldes standartbeitsiga. Sel teel on võimalik nende beitside mõju täpselt mõõta.

Härra Bruère avaldas oma uurimusi kaoliini mõjust parkimisanalüüside filtratsiooni juures ning rääkis „fotokolorimeetri" tarvitamisest parkaine värvi kindlakstegemisel; lõpuks käsitas ta veel kastani- ja tammeekstraktide vahet.

Härra Chambard luges ette oma töö formooli tarvitamise kohta nahatööstuses.

Härra Thuan andis ülevaate mehaaniliste nahaproovimiste meetoditest jalanõude tarvis, ning härra Meunier andis lõpuks ülevaate parkimistööstuse üle.

7*

4. Konstrueerimise osakonnas.

Härra Patricio Palomar pidas väga huvitava kõne Hispaania tsemenditööstuse üle.

Järgnesid veel mõned läbirääkimised tsemenditööstuse, rohuteaduse, päevapildistamistarvete, käärimistööstuse ja eriti veinivalmistamise üle.

Pikema kõnega esines prof. Hackspill Strassbourgist väetisainete tööstusest Prantsusmaal.

Prof. Glasunov, Praha tehnilise ülikooli õppejõud, tutvustas kuulajaid oma katsetega hapnikujälgede kõrvaldamises terassortidest metallilise naatriumiga.

Kesknädalal, 16. okt., jatkati kõnesid ja läbirääkimisi. Üksikutes osakondades tulid keemia-suurtööstuse, rasva- ning kummitööstuse küsimused arutusele. Anti ka praktilisi näpunäiteid kalasaaduste konserveerimises kalarasva saamise otstarbel.

Jesuiitide paater Vitoria, Sarrea keemiainstituudi direktor, tutvustas koosolijaid selle instituudi töö ning tegevusega keemiateaduse alal ja kiitis selle instituudi lõpetajate kõrget teaduslikku tasapinda.

5. Kooli osakonnas.

Insener Maurice Dechiens pidas väga huvitava kõne keemiaõpetusest Prantsusmaa koolides ja keemiainstituutides. Need hiilgavad ümberkujundused ning uuendused moodsas keemiatööstuses, mida toovad enesega ühes uus aeg ja uued leidused, nõuavad töös-tureilt tehniliselt haritud keemikute kasutamist, kes valitsevad kui teaduslikku keemiat, nii ka täiesti kodus on tähtsates tehnilistes sisseseadetes ning ökonoomilistes printsiipides. Kõrgelt kvalifitseeritud jõudude muretsemiseks tööstusele on Prantsuse ülikoolid mitmesuguseid eriinstituute ja koole ellu kutsunud, näiteks: parkimise, õllevalmistamise, rasva-ümbertöötamise, elektrotehnika, paberitööstuse, vaigu- ning lakitööstuse, põletisainete jne. instituudid, missugused tähendatud eritööstusi põhjalikult mitte ainult puhtkeemia mõttes, vaid tehnilisestki küljest käsitavad. Kõneleja juhtis tähelepanu sellele, et Prantsusmaa alati on üldise kultuuri arendamise eest võidelnud ja et tema tehnika- ning teadusväravad kõigile avatud on.

Pärast lõunat peeti inseneride-instituudi aulas härra Jean Gérard'i, „Société de chimie industrielle" esindaja juhatusel üldkoosolek ära.

Kolonel César Serrano, offitsiaalse mootori- ning autokomisjoni esimees, esines kõnega: „Kodumaa petrooleumi (vedelad põletisained) nõudmisküsimuse lahendamine"; kõnet selgitasid valguspildid. Kõneleja püüdis kindlaks teha, et kui ülemaailmlik vedela põletisaine tarvitus aastas 160.000 miljonit liitrit on, ja kui arvesse võtta mootoritööstuse arenemisvõimalusi, siis tuleb peaaegu kindlasti petrooleumi tagavarade lõppemist umbes 1990. aastal oodata. Ameerika Ühendriikide ja Mehhiko tagavarad lõpevad arvatavasti juba 1942.—1947. aastail. Hispaania vedelate põletisainete ning õlide tarvitus kasvab iga aastaga. Kui 1922. a. tarvitati 135.609 kg, siis tarvitatakse 1954. aastal juba 4.000.000 kg. Sõja puhul peaks Hispaania end varustama sünteetiliste põletisainetega, et ses suhtes absoluutsesse äraripuvusse mitte sattuda. Hispaanias on uute õliallikate ülesleidmiseks suuri summasid annetatud nii riigi kui eraasutiste poolt, kuid tagajärgedeta, sest õliallikate olemasolu pole teaduslikult põhjendatud. See küsimus ei leiaks Hispaanias ka siis mitte lahendamist, kui püütaksegi aseainete abil või poliitiliste lepingutega petrooleumi tagavara endale kindlustada.

Selle küsimuse ainuõige lahendus oleks söe, mida praegu suurel arvul välja veetakse, vedelakstegemises. Kõneleja pani ette luua terve võrk organiseeritud ettevõtteid, missugused suudaksid rahuldada mitte ainult sise- vaid ka Lõuna-Ameerika turgu ja missugused ühtlasi hoolt kannaksid kõrvalainete edaspidise ümbertöötamise eest.

Lõpuks pööras ta mitmesuguste asutiste poole, nagu: rahvusliku põletisainte-komisjoni, offitsiaalse mootori- ning autokomisjoni, materjali-katsekomisjoni ja Hispaania

monopoliseeritud petrooleumitööstuse seltsi poole — tema ettepanekut toetada ja sellega rahvuslikku suursaavutist ellu kutsuda.

Neljapäeval, 17. okt., kogunesid kongressi liikmed viimast korda inseneri-instituuti, kus peeti huvitavaid loenguid laboratooriumi-tehnika ja nende uuemoelisema sisseseade üle. Eriti tuleks nimetada ultraviolettkiirte-aparaate ning tsentrifuuge.

Harutusele tuli peale selle veel küsimusi pürotehnikast, paberitööstusest ning plastilistest massidest. Juhiti tähelepanu meetodeile, mis vetikaid joodi ja plastiliste masside valmistamiseks ära kasutaksid.

Härra Tadeo Zamoiski — Poolast — kirjeldas tööstuslikku organisatsiooni Poolas, ja härra Moltkehausen palus kongressi asutada rahvusvahelise iseloomuga ühingu (Alianza), missugune rahvusvaheliste poliitilis-rahvamajanduslikkude lepingute sõlmimisel keemiatööstuse huvisid kaitseks.

Peale lõunat peeti näituse projektsioon-palasti saalis lõpuistung. Pea kõik välismaa esindajad olid ilmunud ning pidasid tänukõnesid; erilist tänu avaldati Hispaania valitsusele tema kaasabi ja suurejoonelise toetamise eest, millega ta kindlustas kongressi suurt edu.

Lõpuks luges prof. Sabatier katalüüsi nähtest ja prof. Rocasolano — Zaragoza ülikoolist — mulla uurimistel tarvitatavatest colloid-biokeemilistest reaktsioonidest.

Peale välismaa esindajate üldist pildistamist lahkuti näitusplatsilt, et mõni tund hiljem koguneda hotel Ritz'i lahkumisbanketile.

Lahkumisbankett hotell Ritz'is.

Hotell Ritz'i pidulikult kaunistatud saali kogunes umbes 800 isikut. Banketil viibivaist riigi ning linna esindajaist võiks nimetada järgmisi: don Manuel Alonso Martos — tööministri esindajana, kindral Barrera, krahv Figols, krahv Munster, prof. Sabatier, krahv Caralt ning kõik välismaa esindajad.

Härra Llopis tänas hispaania keeles kongressi nimel IX keemiakongressi suurejoonelise toetamise puhul riigi- ning linnavalitsusi ja ülemaailmlist näitust, mille järele prantsuse keeles lühidalt kirjeldas keemiatööstuse arenemist; lõpuks tänas ta kõiki välismaa esindajaid kongressist osavõtmise eest.

Meie lauas oli 10-ne külalise hulgas 7 rahvust esindatud, nimelt: Hispaania, Čehhoslovakkia, Portugaalia, Vene, Saksa, Belgia ja Eesti. Mul oli siin juhus portugaalia keelt kuulda, sest minu parempoolne naaber oli Porto ülikooli professor Salgado. Samuti oli mul võimalus peale pikemat aega jälle vene keelt kõnelda, sest minu lauanaabrid, prof. Glasunov ja Kurnakov, olid Eesti oludest väga huvitatud; nimelt iseäraliselt rõõmustasid prof. Glasunov'i teated oma endiste kolleegide üle Peterburi politehnikumist, kes nüüd Eestis töötavad.

Sellega lõppes tähtis rahvusvaheline kongress, missugune oma tööde ning mõtetevahetuse tõttu tehnilise keemia alal määratumaks abinõuks oli rahvuste lähendamises ning üksikuile võimalust andis teiste rahvuste esindajatega teaduse ja tööstuse alal lähemasse ühendusse astuda.

Reedel ning laupäeval, 18. ja 19. okt., korraldati kongressi liikmeile veel ekskursioone Barcelona suurimaisse vabrikuisse. Ajapuudusel ei olnud mul kahjuks võimalik neist huvitavaist ekskursioonest osa võtta.

Muidugi on võimatu ses lühikeses kirjelduses täpsemaid ning laialdasemaid seletusi tuua üksikute lahendatud teaduslik-tehniliste küsimuste üle, kuid kongress ise nagu ka „Société de chimie industrielle" (Pariis) avaldavad ärapeetud kõned ja läbirääkimised, kust vastavat täielikku materjali võib leida igaüht eriti huvitava siin mainitud küsimuse üle.

Barcelona, Hispaania.

Sisu:

		Lk.
	Sissejuhatuseks	3
P. Kogerman	— Jooni keemia ja tööstuse koostööst	5
H. Perlitz	— Ülevaade struktuurtüüpide jaotusest perioodilises süsteemis	10
J. Kuusk	— Eesti fosforiidi loistamisvõimalus, teda liiva juuresolekul kuumutades	14
A. Paris	— Nulljärgulisist reaktsioonest	23
J. Mühlman	— Keemiatööstuse arenemisvõimalusist Eestis	31
K. Luts	— Miks areneb meie õlitööstus aeglaselt	40
A. Parts	— Reaktsioonkiirusest ja neutraalsoolade mõjust ioonidevahelistes reaktsioonides väikese üldioonitugevuse puhul	44
T. Koern	— Keemikute ülesandeid põlevkiviõlitööstuste tärkamisel	53
K. Loskit	— Märkusi analüütilise keemia metoodika kohta	60
„	— Märkus orgaanilise keemia metoodika kohta	62
A. Laur	— Mikroanalüütilistest meetoditest	65
K. Loskit	— Tautomeeria nähtude klassifitseerimisest (liigitamisest)	69
A. Aljak	— Tallinnas müüdav piim	73
A. Puksov	— Põlevkivi kõrgetemperatuurigaasi omadustest	76
E. Lebedorff	— Mõni sõna kodumaa galeniidist (tinaläikest)	81
	I Eesti Keemikute Päev	83
H. Nõmberg	— IX tööstusliku keemia kongress 13.—19. okt. 1929. a. Barcelonas	83

Õiendusi.

Lk. 10 tabeli III rida: trükitud Ar, peab olema A
„ 10 „ V „ „ Yl, Nb, peab olema Yt, Cb
„ 10 „ VI „ „ HM lugeda: haruldased mullad
„ 10 1. rea lõppu alt lisada: Tabel on „anglo-ameerika-jaapani".

M. JÄNES'E suurär

Tartus, Kaubahoov 10, 11, 12. Kõnetr. 5-91

Asut. 1899.

Suurem ja maitserikkam valik Eestis

villastest
puuvillastest ja } kleidiriietest.
siid-

Üleilma kuulsad Lindeneri kleidi- ja mantlisametid.

Schveizi ja prantsuse

tüll ja file aknakardinaid ja mööbliriideid.

Kodumaa ja inglise

palitu-
ülikonna- ja } riideid.
püksi-

Igal nädalal uudiste juurdetulek.

Hinnad väljaspool igat võistlust.