

KEEMIA TEATED

AKADEEMILISE KEEMIA SELTSI VÄLJAANDEL

TOIMETANUD

AUGUST PARIS

(PEATOIMETAJA)

OTTO ERMA

ANTS LAUR

JAAN KOPVILLEM

LEONHARD TIGANIK

Sisukord:

		Lk.
A. Parts.	Raske vesinik ja raske vesi	129
	<i>Heavy Hydrogen and Heavy Water.</i>	
H. Kaho.	Raskemetallsoolade toime sõltuvusest anioonist lüofilsete kolloidide suhtes	132
	<i>Über den Einfluss der Schwermetallsalze auf die Quellung hydrophiler Kolloide und ihr Diffusionsvermögen in Gelen.</i>	
N. King.	Võikslöömise teooriast	137
	<i>Zur Butterungstheorie.</i>	
M. Gross.	Piimhappekäärimine ja selle rakendamine põl- lumajanduses	141
	<i>Die Milchsäuregärung und ihre Anwendung in der Land- wirtschaft.</i>	
L. Tiganik.	Ohtlikkusest eetri käitlemisel	148
	<i>Über die Gefährlichkeit beim Umgang mit Äther.</i>	
E. Walter.	Suhkrulisandi kindlaksmääramisest õlles . . .	155
Kutsealalt		156
Keemia teateid mujalt		166
Mitmesugust		168

Ilmub jaanuari lõpul 1934:

A. Laur, Keemilised arvutustabelid.

Pealadu: Akadeemiline Kooperatiiv, Tartus.

TARTU

28. 12. 1933

Vastsündinud lapse naha fundelikkust ja õrnust arvesse võttes on see terve mõistuse käsuks, et tarvitatakse vaid tõelikku terviseeepi.

Emad, kes ei soovi oma lemmikule pesemise juures valu, vaid vastuoksa, tahavad lõbu valmistada, peaksid tingimata tarvitama ainult **A. Frederking'i „Lasteseepi“**. See seep on balsam õrnade, hoolitsust vajavate laste jaoks ja ta põhjustab väikeste terve ja õitseva välimuse.



Lasteseep

Ta diskreetne lõhn, mis tekitab pesemise ajal õdusa tunde, mõjub veel hiljemgi mahedas alatoonis, ilma et ta seejuures pealetikkuv näiks.

KEEMIA TEATED

1

28. XII. 1933

vihk 4

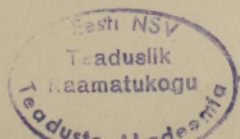
Raske vesinik ja raske vesi.

Adolf Parts.

Läinud aastal rikastus keemiliste elementide perioodiline tabel uue tähelepanuväärse isotoobiga. Kõnesolev isotoop — vesinik massiga 2 — on senistest isotoopidest mitmel põhjusel huvitavam ja tähtsam. Järgnevad read püüavad lühidalt edasi anda seda, mida me praegu teame ja mida võime oodata uuest „elemendist“.

Kohmaka nimetuse „vesiniku-isotoop massiga 2“ asemel tarvitan edaspidi Urey, Murphy ja Brickwedde ettepanekul sõna deuterium (H^2). Protiumi (H^1) all mõistame vesiniku-isotoopi massiga 1 ja lihtsalt vesiniku all mõlema isotoobi segu.

Deuteriumi avastamise ajalugu on lühike, kuid huvitav. 1931. a. maikuu Birge ja Menzel ennustasid deuteriumi olemasolu. Tõsiasiad ja mõttekäik, mis neid selleks sundisid, olid järgmised: keemiliste ja füüsiko-keemiliste meetoditega on leitud (Scott; Morley; Burt ja Edgar) vesiniku aatomkaaluks 1.00777 ning Astoni massspektrograafia 1.00778. Arvesse võttes Qiauque ja Johnstoni poolt leiutatud hapniku-isotoope massidega 18 ja 17, selgub, et keemiline ja Astoni massspektrograafia aatomkaalude määramine ei kasusta standardiks üht ja sama aatomi-liiki. Aston võrdleb aatomkaalusid hapniku sagedamini esineva isotoobiga 16, kuna keemik võrdluseks kasustab harilikku, s. o. kolmest isotoobist koosnevat segu-hapnikku. Segu-hapniku aatomkaal osutub isotoobi 16,0000 aatomkaaluga võrreldes võrdseks 16,0035. Selleks, et üle viia Astoni massspektrograafia määratud vesiniku aatomkaal keemilisele skaalale, peame seda jagama suhtega $16,00035/16,0000 = 1,00022$. Nii leiame väärtuse 1,00756. Vesiniku aatomkaalude erinevuse seletamiseks Birge ja Menzel väitsid, et vesinik koosneb vähemalt kahest isotoobist, milledest raskemat on võrdlemisi vähe. Füüsiko-keemilised ja keemilised meetodid määravad segu-aatomkaalu, kuna Aston oma massspektrograafia määrab aatomkaalu ainult kergemale isotoobile. Sellest lahkumine. Kui uue oletatava isotoobi aatomkaal on 2 ümbruses, siis Astoni mass-



Ep. 1980

spektrograafis temale vastav jälg ühtub protium-protium molekulile (millel ka on mass 2 läheduses) kuuluva jäljega.

Ameeriklased, kes olid veendunud oma kaasmaalaste teoreetilises ennustuses, alustasid otsimist, et võimalust leida isotoobi eraldamiseks ehk tema rikastamiseks. Tehes oluse, et uue isotoobi mass on 2 ümbruses, Urey, Brickwedde ja Murphy arvutasid teoreetiliselt auru rõhu protiumgaaside (H^1H^1) ja protium-deuterium- (H^1H^2) gaasile. Nemad leidsid, et kolmiktäpi juures protiumgaasi aururõhk peaks umbes 2,7 korda suurem olema kui protium-deuteriumgaasi aururõhk. Aurutades vesinikku madala temperatuuri juures, peaks nii siis jääk vedelast vesinikust rikastuma protium-deuterium-molekulidest. Urey, Brickwedde ja Murphy ei viivitanud nimetatud katset korraldamast. Nemad aurutasid aeglaselt 4 liitrit vedelat vesinikku ja uurisid jääki. Spektrograafiliselt leiti jääkgaasis protium-Balmeri joontele lisaks nõrgad, lühemalainelised jooned, mis olid põhjustatud deuterium-aatomitest. Uute lisaspektraaljoonte lainepikkused ühtusid teoreetiliselt deuteriumile arvestatud joontega. Nii oli tõestatud esiteks vesiniku-isotoobi olemasolu, teiseks näidatud, et tema mass on 2 läheduses.

Keemikuile jäi isotoop, vaatamata sellele, et tema olemasolu ei saanud olla mingit kahtlust, sama kättesaamatuse kaugusse kui varem. Deuteriumi keemiliste omaduste uurimiseks ei jatkunud sellest rikastamisest, mille olid saavutanud nimetatud kolm ameerika teadlast. Ligikaudsete arvutuste põhjal oletati, et protiumi ja deuteriumi vaherkord on ca. 30000:1 ja see ebasoodus suhe deuteriumi suhtes võttis praktiliselt võimaluse tema rikastamiseks aurutamiseega säärasel hulgal, et ta oleks keemikuile kättesaadav. Pidi leiutatama uus, kasulikum meetod vesiniku-isotoopide eraldamiseks. Ja see osutus, tänu protiumi ja deuteriumi omaduste suurele erinevusele, väga lihtsaks. Washburg ja Urey sügisel 1932 leidsid, et vee elektrolüüsimisel elektrolüüsitava vee tihedus, kui seda määrata tundlikkude meetoditega, kahtlematult tõuseb. Oletati, et elektrolüüsil järelejääv vesi rikastub deuteriumi suhtes ja seega põhjustab tiheduse kasvamise. Lewis'el ja Macdonald'il õnnestus süstemaatilise elektrolüüsiga valmistada pea puhast deuteriumi. Katse korraldus oli lühidalt järgmine: Monel metallist nõus asusid nikkel-elektroodid 10 liitris NaOH-ga leelistatud vesilahuses. Elektroodid koormati 1 Amp/cm². Elektroodide pind oli nii katoodil kui anoodil ca. 400 cm². Umbes neli päeva kestnud elektrolüüsi järel oli vedelikku järele jäänud 1 liiter. Sellest eraldati umbes 900 cm³ ja temas leiduv NaOH viidi

CO_2 -ga üle normaalseks Na_2CO_3 -ks. Vesi eraldati destilleerimisega naatriumkarbonadist. Destillaat — ca. 900 cm^3 — ühendati varem eraldatud 100 cm^3 leelise lahusega ja elektrolüüsi vähemates nõudes uuesti. Eelmist protseduuri korrati. Nii sai Lewis lõpptulemusena vähese hulga — ca 1 cm^3 — vett. Sellest saadud vesinikus oli protiumi vaid $0,01\%$; deuteriumiga oli seega asendatud $99,99\%$. Niisugusel deuteriumveel on Lewis'e järgi järgmised füüsiko-keemilised omadused: tihedus $1,1056$ 25°C juures, keemistäpp normaaltingimustel $+101,42$, külmumistäpp $+3,8$, maksimaalne tihedus $11,6^\circ \text{C}$ juures. Aurumissoojus on 259 cal . võrra pro mool suurem kui harilikul veel. Nagu Aston nimetab, näitavad need arvud selgesti, kui halvasti oleme talitanud, valides füüsiko-keemiliste konstantide aluseks vee konstandid.

Lewis'e poolt läbiviidud deuteriumi eraldamine elektrolüüsiga nii-ütelda pea tööstuslikus ulatuses on esimeseks juhuks, kus, kasustades isotoopide keemiliste omaduste erinevust, on korda läinud neid nii kergesti eraldada. Nagu juba nimetatud, on see tingitud asjaolust, et deuterium ja protium on kõige lahkuminevamad seni teada olevaist isotoopidest. Ja see teeb nad eriti huvitavaks. Molekulide ehitust, keemilisi tasakaalusid, reaktsioonikiirusi on loota selgitada, asendades vastavates ühendites protium deuteriumiga ja jälgides nähtusi, millest need osa võtavad. Orgaanilisel keemial on vesiniku-isotoopide tõttu avastada lõpmatus hulgas uusi isomeere. Nii on lihtsaimal süsivesinikul — metaanil — neid tervelt viis. Missugused on nende isomeeride erinevused keemilises ja eriti bioloogilises mõttes, seda me praegu ei tea, kuid siin võivad ilmnedä väga huvitavad tõsiasiad. Taylor, Swingle, Eyring ja Frost'i katsete põhjal on vesi, mis sisaldab 92% deuteriumi, tervele reale elusolendeile, nagu konnad, kalad, protozoad, mürgine, mis avaldub selles, et nimetatud elusolendid, asetatuna sellesse vette, väga kiiresti surevad, kuna võrdlusena harilikus destilleeritud vees pikema aja jooksul midagi erilist ei ole märgata.

Praegu juba teada olevaist deuteriumi omadusist, õieti omaduste erinevusest, võrreldes protiumiga, oleks nimetada järgmisi: nagu üldiselt teada Walton ja Cockcroft'i katsetest, purustavad mõned protiumituumad, mis kiirendatud vähem kui 1-miljoni-voldilises elektriväljas, kui nad satuvad liitiumi-aatomitele, need, mille mass on 7, andes kaks heeliumi aatomtuuma. Deuteriumituumad, mis kiirendatud samas elektriväljas, purustavad juba ka liitiumi-aatomeid,

mille mass on 6. Tekkivatel heeliumituumadel on erakorraliselt suur energia, mis avaldub nende suures läbitungivusvõimes harilikus õhus. Nende ulatuspiirkond on ca. 14 cm, seni suurima — ThC' radioaktiivsel lagunemisel tekkiva α -kiirguse — ulatuspiirkonna 8,17 cm vastu. Berülliumituumasid lõhuvad deuteriumituumad samuti kui protiumituumad, selle vahega vaid, et lõhkumine toimub mõnisada korda sagedamini.

Lühidalt kokku võttes: on tegemist põhjaneva leiutisega, mis aitab selgitada paljusid küsimusi, millel võivad olla väga tähtsad praktilised tagajärjed, ühtlasi avardades tunduvalt meie teadusi loodusest ja loodusseadustest.

Heavy Hydrogen and Heavy Water.

Discussion of the discovery, preparation and properties of deuterium and deuterium-containing compounds.

Tartu Ülikool.

Füüsikalise keemia laboratoorium.

6. 11. 33.

Raskemetallsoolade toime sõltuvusest anioonist lüofilsete kolloidide suhtes.

H u g o K a h o.

Raskemetallsoolad on kolloidaktiivseimad ühendid ja koaguleerivad natiivseid valke ning lipoide juba väga madalates kontsentratsioonides. Sellega seletub asjaolu, et nad on energilised plasmamürgid ja surmavad looma- ning taimerakud lühikese aja vältel. Üldiselt on levinud vaade, et nende toimele on mõõduandvad katioonid, kuna anioonide mõju osutub niivõrd väikeseks, et katioonide oma ta kinni katab (H ö b e r¹, B e c h h o l d²).

Uurides raskemetallsoolade toimet taimerakule, selgus hästi väljendunud lüotroopne sõltuvus anioonist, mida senini füsioloogias raskemetallsooladel ei tuntud. Võtame näite. Taimeplasma (kapsalehe epidermirakud) sureb ära (koaguleerub) Co-soolade lahustes (0,3 mool) alljärgneva aja vältel:

Co(CNS) ₂ — 2 tunni järel;	CoCl ₂ — 20 t. järel;
CoBr ₂ — 2,5 " "	Co(CH ₃ COO) ₂ — 35 " "
Co(NO ₃) ₂ — 3 " "	CoSO ₄ — 48 " "
	umbes 1/3 rakke surnud.

Analoogseid tulemusi andsid Cd- ja Zn-soolad. Soolade koaguleeriv mõju taimeplasmale väheneb lüotroopsete

¹⁾ H ö b e r, R., Physik. Chemie der Zelle etc. 1926.

²⁾ B e c h h o l d, H., Die Kolloide in Biologie und Medizin, 1929.

ridade järgi (vrd. Hofmeister³, Pauli⁴, Freundlich⁵):

Co-soolad, 0,3 mooli — CNS > Br > NO₃ > Cl > CH₃COO > SO₄

Cd-soolad, 0,2 mooli — J > NO₃ > Cl > CH₃COO > SO₄

Zn-soolad, 0,3 mooli — Br > Cl > NO₃ > CH₃COO > SO₄

Lähtudes analoogiast neutraalsooladega (Kahlo⁶), tuleks raskemetallsoolade füsioloogilise toime sõltuvust anioonidest otsida nende soolade toimes geelide hüdratatsioonile ja difusioonikiiruses. Et kirjanduses sellekohased andmed puuduvad, siis korraldati järgmised katsed.

Ühesugustesse klaastorudesse (seesm. läbimõõt 9 mm, pikkus 23 cm) pandi 0,5 g agaar- (Merck) resp. želatiinpulbrit ja täideti vastava raskemetallsoola lahusega, kontrollkatseis dest. veega. Torud suleti kummikorkidega ja suspensioon loksutati ühesuguselt läbi. Kolme päeva möödudes jäi sademe kõrgus konstantseks, mille järel sooritati mõõtmisi.

Tab. 1.

Agaarpulber à 0,5 g H₂O = 100⁰/₀ (= 110 mm). t = 20°.

Mool →	pH (0,2 m)*	0,2	0,4	0,7	1,0
		Sademe kõrgus H ₂ O% % -tes			
CdJ ₂	6,34	89	108	158	166
CdBr ₂	6,42	87	98	112	126
CdCl ₂	5,54	84	85	104	122
Cd(NO ₃) ₂	5,66	83	77	105	117
Cd(CH ₃ COO) ₂	6,44	76	70	68	70
CdSO ₄	5,68	73	65	64	53
Mool →	pH (0,3 m)	0,25	0,5	1,0	
Co(CNS) ₂	6,23	100	110	141	
Co(NO ₃) ₂	5,47	95	97	114	
CoBr ₂	5,99	86	94	91	
CoCl ₂	5,84	88	92	90	
Co(CH ₃ COO) ₂	6,77	80	84	65	
CoSO ₄	5,68	78	64	52	

Pundumiskatsed (tab. 1) näitavad kõigil juhtudel kaunis seaduspäraselt sõltuvust anioonist, niipalju kui käesolev meetod võimaldab selle uurimist. Madalamates kontsentratsioonides on hüdratatsioon Cd-soolade lahustes väiksem kui vees, 0,4 moolist kõrgemale mõjustavad jodiid ja broiid, ning 0,7 moolist nitraat ja kloriid pundumist edenda-

³) Hofmeister, Fr., Arch. für exp. Pathol. u. Pharm. 24.

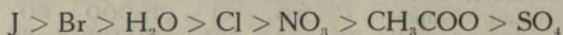
⁴) Pauli, Wo., Beitr. zur chem. Physiol. u. Pathol. 3.

⁵) Freundlich, H., Kapillarchemie, 2. Aufl.

⁶) Kahlo, H., Biochem. Ztschr. 120 (1921); Planta 18 (1933).

*) pH määrati vaid lahustel, mida tarvitati füsioloogilisteks katseteks; määramine soodus Cambridge'i Inst. Co Ltd. potentsio-meetriga.

valt; sulfaat ja atsetaat peatavad seda kõigis kontsentratsioonides. Üldiselt Cd-soolade võime agaari hüdratsiooni edendada väheneb liotroop-rea järgi:



Co-soolad peatavad vee sidumist veidi enam. Kõrgemates kontsentratsioonides on hüdratsioon suurem võrreldes veega vaid rodaniidi ja nitraadi mõjustusel. Co-soolade pundumise toimele on mõõduandev rida: $CNS > NO_3 > H_2O > Br, Cl > CH_3COO > SO_4$.

Hüdratsiooni sõltuvuskõverad soola kontsentratsioonist (vrd. tab. 1) tõusevad esimestel liotroop-rea liikmetel, soola kontsentratsiooni suurenedes, kõige kõrgemale, järgnevatel jääb tõusmine vähemaks, kuna atsetaatidel resp. kloriididel kontsentratsiooni suurenemine pundumisele mõju ei avalda, sulfaatidel hüdratsioon langeb kontsentratsiooni tõustes.

Edasi korraldati katsed samal viisil želatiinpulbriga.

25-^o/₁₀₀ želatiinigeel kuivatati 40^o temperatuuris umb. nädala jooksul, hõõruti uhmris pulbriks ja sõeluti 1/2-mm sõela läbi. Pulbri terasuurus oli umb. samane kui agaaril.

Tab. 2.

Želatiinpulber à 0.5 g H₂O = 100^o/₁₀₀ (= 63 mm). t = 13^o–15^o.

Mool →	0.2	0.4	0.6	Keskm.
	Sademe kõrgus H ₂ O% ^o / ₁₀₀ -tes			
Co(CNS) ₂	89	71	21	60.3
Co(NO ₃) ₂	111	102	117	110.0
CoBr ₂	121	90	128	113.0
Co(CH ₃ COO) ₂	126	124	112	120.0
CoCl ₂	136	109	136	128.0
CoSO ₄	129	127	157	137.6

Želatiini hüdratsioon Co-soolade mõjustusel on märksa suurem kui agaaril¹.

Pundumist peatav toime on vaid rodaniididel, teised soolad mõjustavad želatiini hüdratsiooni enamikus edendavalt. Hüdratsiooni sõltuvus soola kontsentratsioonist on želatiinil vähem reeglipärane kui agaaril; 0,4 mooli lahustes esineb siin „ebareeglipärane rida“, kus pundumine on keskmiselt väiksem kui 0,2 mooli juures; 0,6 moolis tõuseb hüdratsioon jällegi. Anioonide toime seisukohast on želatiinil pundumine peaaegu täpsalt vastupidine võrreldes agaariga: $CNS < H_2O < NO_3 < Br < CH_3COO < Cl < SO_4$,

¹) Agaar on üldiselt võrdlemisi tuim ja seob vähe vett.

mis põhjustub asjaoluga, et agaar on negatiivne, želatiin aga positiivne kolloid.

Kokkuvõttes tuleb tähendada, et raskemetallsoolade kolloidkeemilisel toimel katiooni mõju kaugeltki sedavõrd ei domineeri, et aniooni toime nähtavale ei tuleks, nagu seda tavaliselt arvatakse. Hofmeisteri ridade esinemine ja nende pöördumine lubab väita ka raskemetallsooladel anioonide lüotroopset mõju ja sellest võib edasi oletada, et hüdrolüüsi mõju jääb käesolevates katsetes tagaplaanile; ka pole otsest olenevust hüdrolüüsi ja pundumise vahel.

Et ülevaadet saada raskemetallsoolade taimeplasmasse tungimise kiiruse kohta, korraldati mõningad difusioonikatsed želatiini- ja agaarigeeliga.

Prooviklaasidesse valati 10-⁰/₀-list želatiini, või 1-⁰/₀- ja 3-⁰/₀-list agaari, kuni ³/₄ kõrguseni, ja peale tardumist täideti Co-soolade lahustega (vrd. Bechhold ja Ziegler⁷⁾); 1-⁰/₀ agaariga asetati prooviklaasid ümberpöörduvalt lahustesse, nii et viimased üles diffundeerisid.

Diffusioon võttis aset geelis pea kõigil juhtudel ühetasasel ja katsed näitasid head kooskõla. Üksikuid erinevaid juhtusid, mis nähtavasti olenesid katseveast, ei arvestatud.

Tab. 3.

Sool →	Co(CNS) ₂	Co(NO ₃) ₂	CoCl ₂	CoBr ₂	Co(CH ₃ COO) ₂	CoSO ₄
	Diffusioonitee mm-tes					
Želatiini 10%, soolad 0.5 mooli	16.6	14.6	14.0	12.5	11.2	9.7
„ „ „ 1.0 mooli	13.5	16.7	14.7	14.2	11.9	11.1
Agaari 1%, soolad 0.5 mooli	30	27.5	28	26.5	25	21.5
„ „ „ 1.0 mooli	31	32	34	30	29.5	24
Agaari 5%, soolad 0.5 mooli	51.7	47.7	49.2	46	45.2	41.2

Tab. 3 arvud on keskmised 2—4 mõõtmisest ajavahemikkudel 5—67 tundi; 5-⁰/₀ agaaris mõõdeti difusioonitee 8 ja 10 päeva järel.

Esitatud andmed (tab. 3) näitavad, et anioonid mõjustavad väga mitmesuguselt Co-iooni difusiooni geelides. Tähelepanu väärib asjaolu, et siingi avaldub nende lüotroopne mõju. Nii on difusioonikiirus:

želatiinis — CNS > NO₃ > Cl > Br > CH₃COO > SO₄;
 agaaris — CNS > Cl > NO₃ > Br > CH₃COO > SO₄.

⁷⁾ Bechhold, H. und Ziegler, I., Ztschr. für physik. Chemie, 56.

Tugevad elektrostaatilisid tungid ei lase diffusiooni puhul katioonil eemalduda anioonist kuigi kaugele. Kiiresti liikuvad anioonid mõjustavad ka katiooni diffusiooni, kiirema liikumise mõttes ehk lihtsalt öeldes, veavad katioone enesega kaasa. Analoogete asjaolu leidis Butkewitsch⁸⁾ (1929) neutraaloolade diffusioonil läbi kolloodiumikilede.

Anioonide ebaühtlase liikumiskiiruse põhjust tuleb arvatavasti otsida muu seas nende erinevas hüdratatsioonis, kusjuures suurema veekattega ionidel on diffusioon aeglasem. Anioonide hüdratatsioon suureneb rea järgi: CNS, Br, J, Cl, NO₃, SO₄ (Collander⁹⁾, Nernst¹⁰⁾); selle rea esimestel ionidel on hüdratatsioonivahe võrdlemisi väike, eriti suur on ta aga kahevalentsel SO₄-ioonil.

Kokku võttes kõiki katseid, tuleb tähendada, et anioonide mõju seisukohalt raskemetallsoolade toime geelide pundumisele ja diffusioonikiirus on kokkukõlas nende füsioloogilise toimega. Viimane oleneb peamiselt soolade hüdratatsiooni aktiivsusest ja plasmasse tungimise kiirusest, kusjuures vastandina tavalisele arvamisele katioone saatvad anioonid kaugele-ulatavalt võivad mõjustada füsioloogilist toimet. Anioonidest lüotroopse sõltuvuse esiletulek raskemetallsooladel näitab teatavat analoogiat neutraalooladega, kus mainitud sõltuvus domineerib füsioloogilisis toimetes.

Über den Einfluss der Schwermetallsalze auf die Quellung hydrophiler Kolloide und ihr Diffusionsvermögen in Gelen.

Der Verfasser untersuchte die koagulierende (Gift-) Wirkung der Cd- und Co-Salze auf das Pflanzenplasma. In allen Versuchen zeigte sich eine deutlich ausgeprägte Abhängigkeit von den lyotropen Eigenschaften der Anionen. So nimmt die Giftwirkung der Co-Salze (0.3 mol) auf das Pflanzenplasma) nach folgender Anionenreihe: CNS > Br > NO₃ > Cl > CH₃COO > SO₄ ab. Der Verf. zeigt, dass dieses mit dem Einfluss der Schwermetallsalze auf die Quellung hydrophiler Kolloide und mit der Diffusionsgeschwindigkeit in Gelen im Zusammenhang steht. Die Quellungsversuche wurden mit Agar-, bzw. Gelatinepulver in Röhren, mittels Sedimenthöhenmessung ausgeführt, die Diffusion nach üblicher Weise in Agar- (1%, 3%), bzw. Gelatinegel (10%) untersucht. Die Quellung des Agars (negatives Koll.) wird gemäss den Hofmeister'schen Reihen gefördert:*

⁸⁾ Butkewitsch, N. W., Journ. landw. Wissensch. 6 (1929).

⁹⁾ Collander, R., Kolloidchem. Beih. 20 (1924).

¹⁰⁾ Nernst, W., Theoretische Chemie (1926).

*) *Negatives Kolloid.*

Cd-Salze (0.2—0.1 mol) — $J > Br > H_2O > Cl > NO_3 > CH_3COO > SO_4$;

Co-Salze (0.25—1.0 mol) — $CNS > NO_3 > H_2O > Br, Cl > CH_3COO > SO_4$.

Die Quellung der Gelatine (positives Koll.) wird durch die umgekehrte Reihenfolge beeinflusst:

Co-Salze (0.2—0.6 mol) — $CNS < H_2O < NO_3 < Br < CH_3COO < Cl < SO_4$.

Das Diffusionsvermögen der Co-Salze (0.5 mol) nimmt nach folgenden Anionenreihen ab:

Gelatine — $CNS > NO_3 > Cl > Br > CH_3COO > SO_4$;

Agar — $CNS > Cl > NO_3 > Br > CH_3COO > SO_4$.

Der Verfasser kommt auf Grund dieser Versuche zum folgenden Schluss: je grösser die quellungsfördernde Aktivität resp. das Diffusionsvermögen der Schwermetallsalze ist, umso giftiger wirken sie auf das Pflanzenplasma.

Die lyotropen Einflüsse der Anionen (Freundlich) bei den Schwermetallsalzwirkungen werden hiermit zum ersten Mal gezeigt.

Tartu Ülikool,
Taimefüsioloogia laboratoorium.

11. 11. 33.

Võikslöömise teooriast.

N. King,

Ühes eelmises artiklis¹⁾ märkis autor üldiselt võitööstuse põhijooni füüsiko-keemilisest vaatepunktist. Reast üksik-protsessidest, millest koosneb võivalmistus, kolloidkeemiliselt huvitavamaks osutub võikslöömine. Uuemates tähendatud ala käsitlevates töodes on leidnud viljakat rakendamist vahetude kolloidkeemia, kust ühendusniidid ulatuvad isegi sellise pealtnäha kauge alani kui flotatsioon.

Vanemate võikslöömise teooriate järgi (Soxhlet jt.) toimus koore rasvakerakeste liitumine võiteradeks vedeliku sees. Korduvate tõugete tagajärjel surutakse kerakesed üksteise vastu, nad kleepuvad, esialgu moodustades vähemaid kerade koondisi, mis aga peagi kasvavad silmale nähtavateks võiteradeks. Kolloidkeemiliselt öeldult, pearõhk oli siin pöördud faaside vahepinnale võirasv/piimaplasma (piima rasvavaba vedelik), eriti rasvakerakeste kleepumisomadusele sel vahepinnal.

¹⁾ Keemia Teated 1, 17 (1932).

Ligi 10 aasta eest avaldas O. Rahn oma nn. „vahu-teooria“²⁾ ja viis seega võikslöömisprotsessi kaunis üldiste mõistete piirkonnast vahtude kolloidkeemia teoreetilisele alusele. Ta pööris peatahelepanu uuele faaside vahepinnale õhk/koor, mis tekib võikslöödavas kooses vahu näol. Rahn'i oletuse põhjal on aine, mis adsorptsioonkestana ümbritseb rasvakeri, ja aine, mis vahu tekkimisel koondub vahuseinte adsorptsioonkihtidesse, üks ja sama — nn. „vaht-aine“, mis peaks kuuluma proteiinide liiki. Vaht-aine, koondudes vahu tekkimisel pinnale õhk/koor, tõmbab enesega kaasa ka rasvakerakesi, mille kestaks ta ühtlasi on. Tõepoolest näitasid katsed, et rasva-% koorevahus on suurem kui vahu all olevas vedelikus. Seega koosneb vahusein teda mõlemalt poolt õhust lahutavatest adsorptsioonkihtidest ja nende vahelisest vedelikust, milles asetsevad rasvakerad. Osa rasvakeri leidub ka adsorptsioonkihtides. Rasvakerade koondumisel vahuseintes väheneb nende vastastikune kaugus, nad osalt liituvad kleepuva kestaine abil, moodustades kerade „kuhjakesi“. Siisamaani on liitumisprotsess veel pöörduv, — kui koort ettevaatlikult soojendada, eralduvad „kuhjakesed“ jällegi üksikuteks keradeks. Järgmises staadiumis algab vahuseinte adsorptsioonkihtide „vananemine“, — nad muutuvad kõvemaks ja kaotavad elastse vastupanu tõugetele. Seejuures murduvad nad ja rasv on nüüd kergemini kättesaadav tõugetele ja pressimisele. Rasvakerade „kuhjakesed“ surutakse rasvatükikesteks, mis peagi omakorda kasvavad võiteradeks. Protsess on jõudnud mitte-pöörduvasse staadiumi. Soojendamisel ei lagune need rasvatükikesed üksikuteks keradeks, vaid sulavad kokku suureks „rasvasilmaks“ — läätseks, mis ujub vedeliku pinnal.

Rahn juhtis tähelepanu ka nende nähtude analoogiale flotatsiooniga.

Kuna Rahn'i teooria on piimanduskirjanduses äratanud kaunis elava käsitlemise, oli viimase ajani piimanduskirjandusele tundmatu üks juba 1902. a. ilmunud võikslöömise teooria, kus ka vahutekkimine suurt osa etendab. Tähen-datud aastal avaldas pinnakihtide uurija Agnes Pockels ühe töö pindpinevuse nähtuste kohta³⁾, kus ta saadud andmeid muuseas ka võikslöömise kohta rakendas. Sedagi teooriat võib täie õigusega nimetada „vahuteooriaks“. Pockels'i

²⁾ Vrd. kokkuvõtted O. Rahn u. P. F. Sharp, Physik der Milchwirtschaft, Berlin, 1928. — W. Grimmer, H. Weigmann u. W. Winkler, Handb. d. Milchwirtschaft. Bd. II, 2. Wien, 1931. Lk. 41.

³⁾ A. Pockels, Ann. d. Physik, 4., 8, 854 (1902).

järgi osa koorepinna läheduses asetsevad rasvakeri tõuseb koore pinnale, mille puhul kooreplasma moodustab nendega märgumisnurga. Ühes sellega levitavad nad ka õhukesti pinnakihte, mis pindpinevust vähendavad. Koore vahutamisel koore pind korduvalt suureneb ja väheneb. Pinnal asetsevad rasvakerad viiakse üksteisele lähemale ja lõpuks nad liituvad kas rasva pinnakihi või valkaine abil. Vahukelmete lõhkemisel nende tükid — rasvakerade kogud — satuvad vedeliku sisemusse, kus nad kiirelt võiteradeks kasvavad. Samuti kui Rahn'il on ka siin rasvakerakeste algliitumise kohaks vaht ja Pockels'i arvamuse järgi on rasvakerade kokkupuutumine koore sisemuses ainult juhuslik. Mõlema teooria järgi aga kulgeb suuremate rasvatükikeste liitumine juba vedeliku sisemuses.

Vahe Rahn'i ja Pockels'i teooriate vahel seisab vahu ehituses.

Rahn'i järgi rasvakerad asuvad vahus osalt adsorptsioonkihtide vahel, osalt kihtides enestes, kusjuures nad õhuga siiski kokku ei puutu, sest et nad on kaetud äärmiselt õhukese pinnaaine-kihiga. Pockels'i teooria põhjal aga tuleb oletada rasvakerade otsest kokkupuutumist õhuga. Seega ilmub mängu uus huvitav asjaolu — kolme-faasi-joon. Wo. Ostwald oma hiljuti arendatud flotatsiooniteoorias⁴⁾ toonitab, et 3 faasi üksteisega kokku puutuvad mööda joont, kuna teatavasti 2 faasi puhul on tegemist faaside eraldaja pinnaga. Koore pinnal viibiv rasvakera moodustabki säärase kolme-faasi-joone — joone rasv/plasma/õhk. Vaadeldes 10⁰—14⁰-lise piima pinda vertikaalilluminaatoriga varustatud mikroskoobi abil, näeme tõesti pinnal asuvaid musti rasvakeri, terava piirjoonega⁵⁾. Piirjoone ümbruses on tumedad varjud ja näib, kui oleks piima pind kera ümbermõõdul sisse vajutatud. Nähtavasti ongi siin tegemist kolme-faasi-joonega. Piimaplasma moodustab rasvaga märgumisnurga, mis avaldub tumedas kera ümbritsevas võrus. Ka täispiima vahu uurimisel näeme vahukelmete pinnalt selliseid tumedaid rasvakeri⁶⁾. Osa keril leidub pinna all, pinna lähemas ümbruses. Need on aga heledamad ja nõrga piirjoonega. Isegi Pockels'i poolt kujutatud rasvakerakeste tõusmist piima pinnale — vedeliku pinnakihi „läbimurdmist“ — õnnestub vahel tähele panna: nõrga piirjoonega rasvakera ümbritseb end korraga terava, tumeda piirjoonega. Vahu seismisel muutub terav eraldusjoon laialivalgu-

4) Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 58, 179 (1932); 60, 324 (1932).

5) N. King, Milchwirtsch. Forsch. 12, 500 (1932).

6) N. King, Milchwirtsch. Forsch. 15, 103 (1933).

vaks. On võimalik, et see ühenduses seisab osa rasva levimisega pinnakihi. Üleminek rasvakerast rasvaga kaetud piima pinnale on nüüd pidev. Ühes sellega kaob kolme-faasi-joon. Samal ajal näivad ka rasvakerad rasvakoondisteks liituvat, kusjuures sideaineks on pinnakihi rasv.

Pinnanähtuste suurt osa võitekkimise juures näitavad ka Mohr'i ja Brockmann'i uurimised⁷⁾, kes leidsid, et võilöömise jooksul alanes löödava koore pindpinevus, saavutades oma madalaima taseme võipiima juures. Nende seletuse järgi on see tingitud löömisel vabaneva kerade kestaine koondamisest koore pinnale. Vaadeldes vertikaalilluminaatori abil võipiima pinda, näeme seal palju iriseerivaid õhukesi rasvalaike, mida võikslöömise algul ei olnud olemas koore pinnal. Kuna veepinnal asetsevad õhukesed rasvakihiid vee pindpinevust tunduvalt alandavad, on nähtavasti selge ka võipiima madala pindpinevuse põhjus.

Aga ka maakide (ärtside) flotatsiooninähtustele on ülalnimetatud vertikaalilluminaatori abil toimetatud mikroskoopilised vaatlused heitnud valgust. Selgus, et maagiosad samuti flotatsiooni vahukelmete pinnale kogunevad nagu koore rasvakerad koore vahukelmete pinnale; samutigi tungivad nad läbi kelme pinna, andes kolme-faasi-joont — maak/vedelik/õhk⁸⁾.

Vahu tekkimine võikslöömisel ei ole siiski tingimata tarvilik. Mohr ja Brockmann⁹⁾ näitasid, et on võimalik saada võid ka ilma vahu tekitamiseta, ehkki seesugusel juhul löömise aeg tublisti suurenes — kuni 5 tunnini hariliku ½—1 tunni asemel. Ka juhul, kui koore rasva-% on õige suur, teisiti öeldes, rasvakerad üksteisele õige lähedal, on võimalik, et rasvakerad vedeliku sees liituvad, ilma et tarvis oleks õhu juuresolu. See võimalus on olemas näiteks Siedel'i ja Wendt'i meetodite juures, kus lähteaineks on õige rasvarikas — 60—80% — koor.

Zur Butterungstheorie.

Es wird ein Überblick gegeben über die „Schaumtheorien“ der Butterung, nach welchen dem bei der Butterung sich bildenden Schaume eine grosse Rolle bei dem Sammeln und der Zusammenfüngung von Fettkügelchen zufällt. Die „Schaumtheorien“ von Rahn und Pöckels unterscheiden sich voneinander hauptsächlich durch die

⁷⁾ Mohr u. Brockmann, Milchwirtsch. Forsch. 10, 173 (1930).

⁸⁾ N. King, Kolloid-Zeitschr. 62, 343 (1933).

⁹⁾ l. c.

Auffassung der Schaumstruktur. Während bei der ersten die Fettkügelchen in Schaumlamellen noch mit einer dünnen Adsorptionsschicht aus dem Hüllstoff von der Luft getrennt sind, grenzen nach der zweiten Theorie die Fettkügelchen auch an die Luft, womit dann eine Drei-Phasen-Grenzante (nach Wo. Ostwald) Fett|Milchplasma|Luft in Erscheinung tritt. Die mikroskopischen Beobachtungen mit Hilfe des Vertikalilluminators, welche auch bei der Erklärung der Flotationserscheinungen von Wert gewesen sind, geben der zweiten Auffassung den Vorzug.

Piimhappekäärimine ja selle rakendamise põllumajanduses.

Martin Gross.

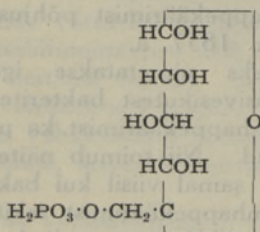
Piimhappe avastati hapupiimas 1780. a. Scheele poolt. Bakterite olemasolu hapupiimas teati juba XVIII sajandil, et aga piimhappekäärimist põhjustavad bakterid, selle tõestas Pasteur 1857. a.

Piimhappekäärimiseks nimetatakse igapäevases elus piimhappe tekkimist süsivesikutest bakterite toimel. Peale bakterite tekitavad piimhappekäärimist ka paljud teised taimed ja loomade rakud. Nii toimub näiteks ka musklites piimhappekäärimine, ja samal viisil kui bakterite rakkudes. Kõige aktiivsemad piimhappekäärimist tekitavad rakud on aga piimhappebakterid. Virtanen'i ja Karström'i määramiste järgi tekitab näiteks *B. casei* E tunni jooksul enam kui 300% piimhappet, arvates bakterimassi kuivkaalu kohta. Loomakudedes on tugevaim piimhappet tekitav kude kasvajakude; Warburg'i ja tema kaastööliste järgi tekitab kasvajast valmistatud preparaati tunni vältel kuni 12% piimhappet, arvates preparaadi kuivkaalu kohta.

Tähtsamateks algmaterjalideks piimhappekäärimisel on *d-glükoos* ja *d-fruktoos*, kuna *d-galaktoos* ja *d-mannoos* raskemini alluvad piimhappekäärimisele. Mõned piimhappebakterid käärivad ka pantoosi — arabiinose, ksüloosi, ramnoosi — ja alkohole — glütseriini, manniiti ja sorbiiti. Ka di- ja polüsahhariidid alluvad piimhappekäärimisele, kuid nende käärimine läheb üle heksooside. Piimhappebakterid saavad kääritada polüoosi ainult siis, kui nad on varustatud ensüümidega, mis hüdrolüüsivad neid süsivesikuid heksoosideks. Nii ei käärita näiteks piimhappevabrikutes tarvitatav *B. Delbrücki* piimsuhkrut, sest tal puudub ensüüm laktaas.

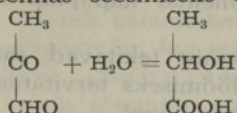
Heksooside käärimist piimhappeks on väga palju uuritud. Eriti tuleb sel alal nimetada Neuberger'i uurimusi;

need uurimused on toonud palju selgust sellesse komplitseeritud küsimusse. Piimhappekäärimine, nagu ka igasugune teine käärimine, toimub teatavasti elavate rakkude tekitatud ensüümide mõjul. Heksooside käärimist tekitavaid ensüüme kutsutakse Oppenheimer ja Kuhn'i järgi tsümaasideks. Tsümaaside all ei mõisteta aga spetsiifilist ensüümi, vaid käärimist põhjustavate ensüümide kompleksi, s. o. preparaati. Kõiki üksikuid ensüüme, mis võtavad osa käärimisest, ei ole senini veel isoleeritud. Piimhappekäärimine heksoosidest läheb praeguste teadmiste järgi vähemalt üle kahe vahepealse produkti. Esiteks tekib piimhappekäärimisel, samuti kui alkoholi käärimiselgi, heksoosi monofosforhappe-ester. Virtanen'i järgi on see heksoosi monofosforhappe-ester aldoosi ja ketoosi monofosforhappe-estrite segu. Robinson ja King'i järgi on aldoos-estril järgmine valem:



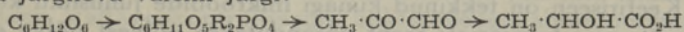
Heksoosi monofosforhappe-estri C kett katkeb Virtanen'i arvates oksüüdo-reduktsiooni tagajärjel keskelt. Missugused primaarsed lagunemisproduktid seejuures tekiavad, selle kohta on üles seatud mitmesuguseid teooriaid. Vanemad arvamised on, et primaarsed lagunemisproduktid on kas 2 molekuli glütseriinaldehüüdi või 2 molekuli dioksuatsetooni, mis omakorda edasi lagunevad üle metüülgliüksaali piimhappeks. Virtanen väidab aga Kobel ja Roth'i ja omade katsete põhjal, et metüülgliüksaal ongi piimhappekäärimisel primaarne heksoosi monofosforhappe-estri lagunemise produkt. Et heksooside monofosforhappe-estri lagunemine piimhappeks läheb üle metüülgliüksaali, seda arvamist avaldas esimesena Nef. Et metüülgliüksaal loomade kudedes kergesti muutub piimhappeks, seda tõestas 1913. a. Neuberg; reaktsiooni esilekutsujat ensüümi nimetas ta ketoonaldehüüdmutaasiks ehk metüülgliüksalaasiks. Hiljem avastati see ensüüm ka taimerakkudes, bakterites jm. Metüülgliüksaali lagunemine toimub vee liitumise tagajär-

jel metüülglüoksaali molekulisse; niisuguseid reaktsioone kutsutakse ensüümikeemias seesmiseks dismutatsiooniks.



Käärimisel tekitavad ühed bakterid parempoolse, teised vasempoolse ja kolmandad ratseemilise piimhappe. Steeriliste piimhapete tekkimist seletatakse seega, et dismutatsioon võib olla sümmeetriline kui ka asümmeetriline.

Kokkuvõttes toimub piimhappe käärimine heksoosidest seega järgeva valemi järgi:



Piimhappekäärimist tekitavad bakterid ei moodusta morfoloogiliselt mingit ühtlast rühma. Enamik piimhappebaktereid on liikumatud, eosteta ja Gram-positiivsed, kujult leidub neid nii kepi- kui ka kerakujulisi. Kerakujulised piimhappebakterid kuuluvad peaaesjalikult streptokokkide hulka. Tüüpilised piimhappebakterid valmistavad Virtanen'i järgi heksoosidest umbes 95% piimhapet, 1—3% lenduvaid happeid ja 1—2% merivaikhapet. Kepikujulised piimhappebakterid tekitavad toitlehustes 1,5—3,5% piimhapet, hapustades kuni pH 3,0 ja isegi tugevamini. Streptokokid ei tekita toitlehustes enamasti üle 1% piimhapet, toitlehuse reaktsiooni viivad nad kuni pH 3,4—4,0.

Mitmesuguste põllumajandussaaduste ümbertöötamisel on piimhappekäärimisel äärmiselt suur praktiline tähtsus. Nimetada tuleb siin piimasaaduste valmistamist, aiasaaduste konservimist, loomasöötade konservimist (silo), hapuleiva käärimist ja piirituse, piimhappe ja pärmitööstusi.

Piimasaaduste valmistamise alal on piimhappekäärimise tähtsus väga mitmekülgne. Kõigile on tuntud mitmesugused hapupiima sordid, mille valmistamine on seotud piimhappe käärimisega. Tähtsamad meil tuntud hapupiima sordid on: harilik hapupiim, võipiim, keefir ja jogurt; peale tähendatud sortide valmistatakse mõnel teisel maal veel venivat hapupiima, kumõssi ja reformjogurti ehk *acidophilus*-piima.

Hariliku hapupiima käärimist tekitab *Streptococcus lactis* (tuntud kirjanduses ka *B. lactis acidii*, *B. Güntheri* ja *Str. lacticus* nime all). Kuna seda bakterit pea alati, eriti aga soojal ajal, piimas leidub rohkesti, seepärast läheb ka piim enamasti 15°—30° C juures iseenesest hapnema. Juuretise lisamine on aga tarvilik keedetud piima hapendamise puhul sest *Str. lactis* sureb kiiresti juba umbes 65°—70° C juures.

Liiga vähe piimhappebaktereid leidub piimas vahel ka talveti. Parajasti hapnenud hapupiim sisaldab umbes 0,8% piimhapet.

Võipiima hapnemist tekitavad samad bakterid, mille abil hapendati või lõõmiseks tarvitatud koort. Võipiim sisaldab 0,5—0,8% piimhapet.

Keefiri valmistamiseks tarvitatakse erilist „keefiriseent“. „Keefiriseen“ pole mingi eriline seeneliik, vaid ta koosneb vähemalt kolmest eri mikroobiliigist, millised mikroobid moodustavad suurel arvul koos kasvades seenemugulaid. Peale mikroobide sisaldab keefiriseen rohkesti ka kaseiini. Keefiriseen on tekkinud kunagi mikroobide juhusliku kokkusattumise tagajärjel; seent pärandatakse põlvest põlve edasi. Bakterioloogidel pole senini õnnestunud keefiriseent puhas-kultuuridest toota. Keefiriseene koostisse kuuluvad: 1) harilik piimhappebakter *Str. lactis*, 2) pärmid ja 3) eriline pikki seeneniite moodustav bakter; viimast pole senini korda läinud isoleerida puhaskultuurina. Keefiri käärimine toimub 18°—25° C juures. Valmis-keefir sisaldab peale harilikude piima koostisse kuuluvate ainete veel umbes 0,5% piimhapet, 0,5% alkoholi, süsihappegaasi ja piimavalkude lagunemisprodukte.

Jugurdis tekitavad piimhappekäärimist termofiilsed piimhappebakterid: *Thermobacterium jugurt*, *Thermob. bulgaricum* ja *Str. thermophilus*. Jugurdi juuretis koostatakse bakterioloogia-laboratooriumides tähendatud bakterite puhaskultuuridest. Jugurdi käärimine toimub 35°—45° C juures; ta valmib 3—4 tunni jooksul. Jugurdi happesust on võimalik reguleerida soovi järgi, sest *Thermob. jugurt* tekitab kuni 3% ja enam piimhapet. Kuna paras-hapu jugurt sisaldab umbes 0,8% piimhapet, tuleb jugurdi hapnemine õigel ajal allajahutamisega katkestada.

Võivalmistuse alal kasustatakse piimhappekäärimist hapukoorevõi valmistamisel. Kuna hapukoorevõi oma peene maitse tõttu on praegu eelistatavamaid võisorte, siis valmistavad ka meie piimatalitused ainult hapukoorevõid. Koore hapendamise tähtsus seisab veel selles, et hapukoorest on või väljatulek parem kui rõõskkoorest, nimelt on hapukoore võiks lõõmise puhul rasva kadu võipiimaga suhteliselt väiksem, mis seletatav sellega, et võirasva isoelektriline punkt on koores pH 4,3. Koore hapendamine avaldab mõju ka või kestvusele. Biokeemilisest küljest parandab koore hapendamine või kestvust, sest paljud võikahjustajad mikroobid ei kasva võis happelise reaktsiooni tõttu. Puhtkeemilisest küljest vaadates aga kahandab koore hapendamine või

kestvust. Hapukoorevõis, eriti kui ta on tugevasti soolatud, ilmub alalhoidmisel sageli eriline halb kõrvalmaik, mis teataval määral meelde tuleb kalamaitset. Tähendatud viga esineb tihti ka meie eksportvõis, kui seda pikemat aega alal hoitakse. Ameeriklastel (Supplee, Cusick, Sommer, Smit) läks korda tõestada, et see viga tekib võis leiduva letsitiini lagunemisest. Letsitiini hüdroolüüsi põhjustab piimhape koos keedusoolaga; seejuures vabaneb trimetiülamiin, mis ongi kalamaitse põhjustajaks.

Koore hapendamine toimub eksportvõid valmistavates piimatalitustes selleks eriti koostatud koore hapendamise juuretisega. Meil valmistab koore hapendamise juuretist Piimasaaduste Väljaveokontrolljaama bakterioloogialaboratoorium Tallinnas. Koorehapendamise juuretis koostatakse peasjalikult mitmesugustest piimhappe streptokokkidest. Bakterid valitakse välja juuretise koostamiseks pikemaajalise katsetamise teel. Harilikult võetakse juuretise koosseisu üks osa tugevasti hapendavaid streptokokke (*Str. lactis*) ja teine osa niisuguseid, mis tekitavad häid aroomi ja maitseaineid (*Str. cremoris*, *Str. citrovorus*, *Str. paracitrovorus*, betakokid), viimased on enamasti nõrgad hapestajad. Ained, mis annavad hapukoorevõile soovitud maitse ja aroomi, on praeguste teadmiste järgi mitmesugused lenduvad happed ja diatsetüül.

Koore happesust mõõdetakse meil Soxhlet-Henkeli happekraadidega. Need näitavad, mitu cm^3 n/4 leelist kulub 100 cm^3 koore (piima) neutraliseerimiseks, kui indikaatoriks on fenoolftaleiin. Või lõõmiseks paras hapukoor sisaldab umbes 25° S.-H.

Ka juustu valmistamisel on piimhappekäärimine tähtsaid tegureid. Kohupiima juustude valmistamisel sadestatakse piima kaseiin käärimisel tekkiva piimhappega. Ka laabijuustudes käärib piimsuhkur piimhappeks; sellel asjaolul on suur mõju juustude valmimiskäigule. Piimhappekäärimise tagajärjel tekib juustudes happeline reaktsioon, mis hoiab ära mitmesugused valekäärimised, nagu roiskumise, *B. coli* käärimise, võihappekäärimise jne. Juustude valmimise seisukohalt on teatavasti tarvilik osa kaseiini lagunemine kuni amiinhapeteni. Soodsaim reaktsioon kaseiini lagunemiseks on pH 5,7—6. Et juustumass ei muutuks liiga hapuks, selleks on tarvis, et juustu ei jääks liiga palju juustuvett ja seega ühes ka piimsuhkrut. Piimhappebakteritel on juustude valmimise seisukohalt peale piimhappekäärimise veel teine tähtis omadus, nimelt on mõned neist ka tugevad kaseiini lagundajad. Piimhappebakterid on seega tähtsamad kõvade laabijuustude valmimist tekitavad bakterid.

(Pehmeete ja kohupiimajuustude valmimist põhjustavad peaaesjalikult hallitused, pärmid, *B. linens* jt.)

Et piimhappekäärimine juustus ja juustude küpsemine läheks normaalselt, selleks lisatakse piimale enne laabimist tihti piimhappebakterite juuretist. Väikeste juustude juuretiseks tarvitatakse koorehapendamise juuretist, võipiima, või harilikku hapupiima. Šveitsi juustu piimale lisatakse aga *Thermob. helveticum*'i (*B. casei* E) kultuuri.

Juustutööstuse jääki juustuvett ehk vadakut tarvitatakse vahel piimhappe valmistamiseks. Niisuguseid piimhappevabrikuid on asutatud näiteks Soomes mõne suure juustu-meierei juurde. Juustuvees leiduva piimsuhkru kääritamiseks tarvitatakse *Thermob. jugurti*, sest *B. Delbrücki* (*Thermob. cereale*), mida tarvitatakse piimhappevabrikutes, kus algmaterjaliks on tärkliis, piimsuhkrut ei käärita.

Piimhappekäärimist tarvitatakse ka happekaseiini valmistamise puhul kaseiini sadestamiseks. Meil valmistatakse praegu pea erandita laabikaseiini. Happedekaseiini tarvitatakse liimide ja laabikaseiini plastilise massi (kunstsarve) valmistamiseks.

Peale selle tarvitatakse piimhappekäärimist veel kohupiima ja hapukoore valmistamisel.

Aiasaaduste konservide valmistamise alalt tuleks nime-tada eeskätt kapsaste ja kurkide hapendamist. Nende hapude konservide valmimist põhjustavad mitmesugused piimhappe streptokokid ja kepikesed, milledest tähtsamad *B. brassicae fermentati* ja *B. cucumeris fermentati*. Juuretise tarvitamine nende konservide valmistamiseks harilikult ei ole tarvilik.

Umbes sarnane kapsaste ja kurkide hapendamisega on haljaste loomasöötade hapendamine, mida kutsutakse silo valmistamiseks. Praegu tuntakse kaht silo valmistamise viisi, kus konservimine teostatakse piimhappekäärimise abil. Üks nendest on nn. „külm käärimisviis“ ja teine „kuum käärimisviis“. Esimese viisi järgi sõtkutakse toores hekseldatud sileeritav mass silotorni või koopasse tugevasti kinni. Seega hoitakse ära suurem temperatuuri tõus sileeritavas massis. Külma käärimisviisi järgi sileeritud söötades tekitavad piimhappekäärimist peaaesjalikult streptokokid ja *B. cucumeris fermentati*. Kuuma käärimisviisi järgi sileeritav sööt täidetakse algul koredalt silotorni või koopasse. Aeroobsete mikroobide kasvu ja taimede hingamise tõttu tõuseb temperatuur sileeritavas massis umbes 50° peale. Närtsinud taimed vajuvad seejärel kas oma raskuse või pealepandud vajutise jõul kokku, muutes tingimused sileeritavas söödamassis an-

aeroobseiks. Kõrge soojuse juures hakkavad paljunema termofiilsed piimhappebakterid, millistest esineb sagedamini *B. Delbrücki* (*Thermob. cereale*). Korralikult hapnenud silo sisaldab umbes 0,7—2,0% piimhapet.

Piimhappekäärimist hapuleiva taigas tekitavad *Hennebergi* järgi *Thermob. lactis* ja *B. panis fermentati*. Peale piimhappebakterite sisaldab hapuleiva juuretis veel pärme, mis põhjustavad hapuleiva kerkimise. Hapuleib sisaldab *Hennebergi* järgi 0,2—0,4% piimhapet.

Viinavabrikutes tarvitatakse piimhappekäärimist pärimi kasvatamiseks mineva meski hapendamiseks. Meski hapendamine võetakse ette selleks, et ära hoida kahjulikkude mikroobide paljunemist meskis. Meski hapendamiseks tarvitatakse *B. Delbrücki* (*Thermob. cereale*) juuretist. Paras-hapu meski sisaldab umbes 1% piimhapet. Valmis-hapnenud meskis surmatakse piimhappebakterid enne pärimi lisamist pastöriseerimisega. Meil hapustatakse pärimi kasvatamiseks tarvitavat meskit väävelhappega. Kuna väävelhappe viis ei anna alati rahuldavaid tagajärgi, siis on soovitamam hapustada meskit piimhappekäärimise teel.

Samuti ja samal põhjusel kui viinavabrikutes toimub pärimi kasvatamiseks mineva meski hapustamine ka pärimvabrikutes.

Tarvitatud kirjandus:

- 1) Virtanen, A. I., Über die chemischen Vorgänge bei der Milchsäuregärung. Festschrift zu Ehren Prof., Dr. Phil. & Sc. S. Orla-Jensen, Dem Forscher während $\frac{1}{3}$ Jahrhunderts, dem Lehrer während $\frac{1}{4}$ Jahrhunderts gewidmet. 1931.
- 2) Virtanen, A. I., Biokemia Perusteet. Helsinki 1932.
- 3) Oppenheimer, C., Lehrbuch der Enzyme. Leipzig 1927.
- 4) Henneberg, W., Handbuch der Gärungsbakteriologie I, II. Berlin 1926.

Die Milchsäuregärung und ihre Anwendung in der Landwirtschaft.

Im vorliegenden Referat wird eine kurze Übersicht gegeben über die chemischen Vorgänge bei der Milchsäuregärung und über die Anwendung letzterer bei der Herstellung von Sauermilchgetränken, Sauerrahmbutter, Käse, Milchsäure, Milchsäurenkonserven, Sauerbrot und Spiritus.

Ohtlikkusest eetri käitlemisel.

L. T i g a n i k.

Vististi kõik, kellel kutseliselt etüüleetriga tegemist, on teadlikud, selle aine suurest tuleohtlikkusest. Lugupeetud kolleegid on vististi küllalt isiklikult üle elanud suuremaid või vähemaid eetri põlemisi, mis õnneks olid vaid põlemised. Meenub praegu üleelatud juhtum, kus kaheliitri-line keeva eetriga täidetud kolb põlema süttis; kuna eetriaurud õhu välja olid tõrjunud kolvist, plahvatust ei järgnenud, ja kiire tegutsemisega oli oht varsti kõrvaldatud. Kuid on teada juhtumeid, meile õnneks seni vaid välismaisi, kus laborandid võrdlemisi väikese eetri hulga plahvatusel ühes aknaraamidega tänavale paisati. Need kurvad juhud esinesid siis, kui eetriaurude ja õhu segu põlema süttis. Mitte seda laadi plahvatusohust on allpool jutt; on olemas nimelt veel teine oht, kus eeter lausa plahvatusainena võib esineda, kuigi õnneks üsna harva. Loen oma kohuseks ametivendi, kel võimalus puudub välisajakirjandusega jooksvalt kokku puutuda, sellest varitsevast ohust informeerida.

Juba Berthelot¹⁾, Brühl²⁾ ja rida uuema aja autoreid kirjeldavad katseid, kus eetri kuivaksaurutuse jääk lõhkeaine sarnaselt plahvatas. Kõigile aset leidnud plahvatusile on ühine see, et eetri aurutusjääk detoneeris. Nähtuse illustreerimiseks kirjeldan mõnda juhtu.

Brühl²⁾ oli vesinikülihapendit eetriga käsitletud, eetri ära aurutanud; tal oli 1—2 cm³ sitket, värvuseta ja lõhnata vedelikku, mis 100° juures vaakuumis ära ei auranud. Lõhkevuse katsetamiseks võttis ta plaatinalabidakesega tilgakesi ja viis nad bunsenleeki; järgnesid vaid kerged pahvatused. Reaktsioonide korraldamiseks tahtis ta klaaspulgaga (mille otsal murdeteravikud mitte ei olnud ära sulatatud) võtta mõnd tilka, kuid esimesel kokkupuutel vedelikuga järgnes kõrvulukustav plahvatus. 7 cm läbimõõduga kausi asukohalt oli paks lauaplaat kausi dimensioonis nagu granaadi toimel puhtalt läbi löödud. Põrutusest, mitte leegist, süttisid ligiduses olevate purustatud alkoholi ja eetri pudelite sisaldised põlema jne. Õnneks pääses katsetaja kergemate vigastustega, kuigi näiteks kaitseprillide vilk-klaasid purunesid.

Riia keemik Neander³⁾ määras puuvilla rasvasisaldust.

¹⁾ M. Berthelot, Bull. Soc. Chim. Paris, 36, 72 (1881).

²⁾ J. W. Brühl, Ber. 28, 2847 (1895).

³⁾ E. v. Neander, Chemiker Ztg, 1902, 336.

Kuivaks aurutuse jääk lõhkes termostaadis ca. 94° juures. Termostaadi ukse 2 mm paksune riiv paindus välja. Osutus, et autor oli kasustanud 14 kuud keldris seisnud eetrit. Eetri ligemal uurimisel andis see KJ-ga vaba joodi umbes 10 korda rohkem kui värske, mittelõhkev eeter. Katsetaja jõuab otsusele, et eeter sisaldas aktiivset hapnikku, mis orgaaniliste ainete juuresolul põhjustas plahvatuse. Ilma nendeta kõnesolev eeter ei plahvatanud.

Brandt⁴⁾ määras rasvhappeid seesis. Kvartskaus eetri-ekstrakti aurutusjäädiga oli juba kaks korda kaalutud ja asus uuesti termostaadis konstantse kaalu saavutamiseks. Järsku kõlas plahvatus, mis termostaadi täiesti lõhkus, nõnda et tema laialipaiskunud tükid ühe valgustuslambi purustasid. Detonatsioon oli nii tugev, et väljast, õuelt inimesi appi ruttas. Selgus, et kasustatud eeter sisaldas peroksüüde: väävelhappega hapustatud $K_2Cr_2O_7$ -lahus andis eetriga loksutades tugeva sinise värvuse.

Prof. Herbig⁵⁾ uuris vahariide sarnast apretuuri, ekstraheerides seda Soxhleti aparaadis eetriga. Nööpnõelapeasuurune aurutusjääk plahvatas termostaadist välja võtmisel kahurimürsu sarnaselt, paisates töötajale klaasikilde sentimeetrite sügavusele näkku, kätesse ja kehasse.

Nolte⁶⁾ jutustab plahvatusest fenoolide ekstrakti kuivaksaurutamisel. Kaaluklaasist olla vaid klaasitolm järele jäänud, ja detonatsioon olnud nii intensiivne, et ta kuulnud 30 m eemal olevas hoones läbi seinte, kuigi ainult 50 cm³ eetrit oli aurutatud. Järelekatsumisel leidis eetris peroksüüde.

Hetzel⁷⁾ jutustab plahvatusest piimarasva eetrilahuse aurutusjäägi kuivatamisel termostaadis 105° juures. Termostaat purunes. Eeter sisaldas peroksüüde.

Neist näiteist peaks jätkuma veendumiseks, et eetri aurutusjäägi plahvatused võivad esineda igasugu tingimustes, samuti, et plahvatuse põhjused peituvad eetris eneses. Osutus, et eeter kirjeldatud juhtudel alati sisaldas peroksüüde. Kuid teiselt poolt selgus katsetamisel, et kuigi mõni eetriproov andis positiivse peroksüüdreaktsiooni, alati ei õnnestunud plahvatust esile kutsuda kuivaksaurutuse teel. Sellest võib järeldada, et ainult teatud liiki peroksüüdid plahvatusi tekitavad, et olukorrad sel alal on keerukamad, kui esialgu kaldutakse arvama.

4) L. Brandt, Chemiker Ztg, 1927, 981.

5) W. Herbig, Chemiker Ztg, 1928, 243.

6) Nolte, Z. angew. Chem. 43, 979 (1930).

7) K. W. Hetzel, Z. angew. Chem. 44, 388 (1931).

Vaatleme veel üht tüübilist juhtu⁴⁾. Brandt leidis, et peroksüüdidest saab kergesti lahti, kui antud eetrit loksutada hapustatud konts. FeCl_2 -lahusega. Reaktsioon ei ole puhtakujuline reduktsioon, vaid katalüütiline⁸⁾ ja kulgeb väga kiiresti ning intensiivselt, nõnda et kõvasti peroksüüdne eeter koguni keema tõuseb. Nõnda käsitletud eetrit destilleeris Brandt vähese NaOH -ga; kuid osutus, et ta seismisel jälle hakkas andma peroksüüdreaktsiooni. Selle nähtuse vältimiseks säilitati eeter balloonides FeSO_4 hapustatud vesilahusel; hapustatud sellepärast, et aluselised raudsoolad välja ei sadeneks. Nõnda võib eetrit tagavaras hoida, ilma et tekkiks peroksüüde; kasutamise kohaselt tuleb teda enamasti enne tarvitamist kuivatada ja destillida.

Rieche⁸⁾ näitas hiljem, milles need põhjused seisavad, et eeter kiiresti autoksüdeerub. Peasüüdlaseks on atseetaldehüüd, mis katalüsaatori osa etendab oksüdeerimisprotsessil, eriti valguse käes. Nüüd selgub ka, miks eespoolkäsitletud juhul eeter ikka uuesti oksüdeerus. Nimelt: rauasoolade toimel tekib peroksüüdidest atseetaldehüüd ja äädikhape. Mõlemate kõrvaldamiseks loksutatakse eetrit hapustatud bikromaadi või permanganaadiga, pestakse leeliselt ja destilleeritakse üle alkaalikarbonaadi. Nõnda käsitletud eeter säilib hästi, kuid millalgi pole ülearune korraldada lihtne reaktsioon peroksüüdide peale.

Kui eetrit käsitletakse metalse naatriumiga, langevad eelpoolsed protseduurid ülearustena ära, sest Na kõrvaldab kõik peroksüüdid. Brandt nimetas veel rea katalüsaatoreid nagu MnO_2 , PbO_2 , PbS , amalgaamid Al , kuiv $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ jne., mis peroksüüde lõhuvad, andes vaba hapniku; kuid arvestades suuri hapnikuhulki, ei ole nad hädaohutud. Parimaiks desoksüdeerijaiks tuleb lugeda rauasoolade lahuseid.

Brandt'i järgi läheb reaktiiv kaunis palju, näiteks 1% peroksüüdi puhul (arvatud H_2O_2 kohta) kulub 100 l eetri kohta:

11,8 kg $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 1,2 kg konts. H_2SO_4 + 22 l vett, või
8,5 kg $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + 3,6 l konts. HCl + 7,2 l vett

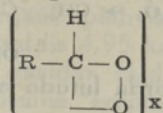
Vaatleme nüüd peroksüüdide küsimust teoreetilisest küljest. Peroksüüdide kemism on paljusid autoreid huvitanud⁹⁾, kuid arvestades eksperimentaalseid raskusi, on tõesused kaudsed.

Eeskätt olgu mainitud, et autoksüdeeritud eetris etüülhüdroperoksüüd $\text{C}_2\text{H}_5\text{—O—O—H}$ ja dietüülperoksüüd

⁸⁾ A. Rieche, Z. angew. Ch. 44, 896 (1931).

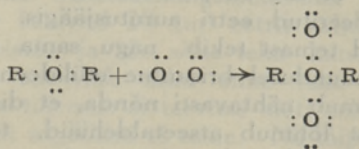
⁹⁾ lit. vt. A. Rieche, l. c., R. Neu, Z. angew. Ch. 45, 519 (1932).

$C_2H_5-O-O-C_2H_5$, nagu kõnekäänuline lühend „etüülperoksüüd“ lubab oletada, kindlasti puuduvad. Seevastu esineb ja on tõestatud või peetakse tõenäosteks mitmeid oksü- ja alkoksüderivaate, mõne autori poolt koguni perhapete estreid. Kõik need ained on enam-vähem „süütud“; lõhkevuse peatekitajaks tuleb lugeda alkülideenperoksüüde:

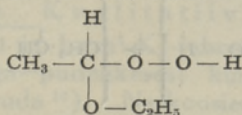


Vaatleme mõnda käsitlust. Kõigepealt: peroksüüdide lagunemisel esinevad muude ainete kõrval H_2O_2 ja $CH_3 \cdot CHO$, mõlemad vahekorras 1:1; see on iseloomustav.

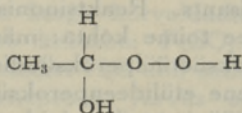
Esimeses oksüdatsioonifaasis oletatakse oksoksüüdide teket:



Need labiilsed ühendid, omades väga liikuva hapniku, annavad kergesti muundussaadusi, näiteks:

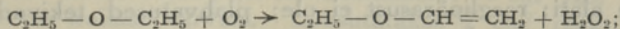


Lagunemisproduktides leiti siin atseetaldehüüdi ja H_2O_2 , vahekorras 1:1; alkoholi lõhbumisel tekiks molekulaarne etülideenperoksüüd; vee liitumisel mono-oksüetüülhüdroperoksüüd:



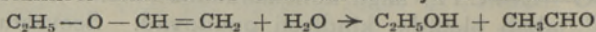
mis tõestati King'i¹⁰⁾ poolt eksperimentaalselt peroksüüdises eetrijärgis.

Teiselt poolt vaadeldakse eetri ja hapniku primaarse reaktsiooni tulemusena dehüdratsioonisaadust vinüületüül-eetrit, mis tegelikult esineb vähesel määral harilikus eetris:

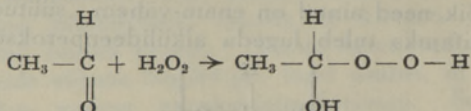


¹⁰⁾ H. King, Journ. chem. Soc. 1929, 738.

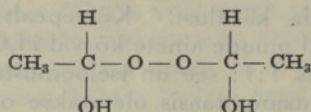
seebistumisel annaks see etüülalkoholi ja atseetaldehüüdi



Viimane liitub H_2O_2 -ga, andes eespoolmainitud oksüetüülhüdroperoksüüdi

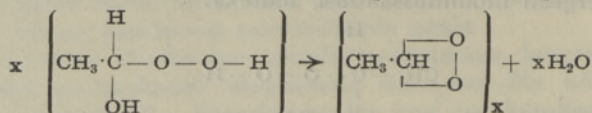


See saadus võib omakorda liituda atseetaldehüüdiga, andes dioksüetüülperoksüüdi



Wieland¹¹⁾ näitas, et see on peamine ois tema poolt valmistatud autoksüdeeritud eetri aurustusjärgis. See aine ei ole kardetav; kuid temast tekib, nagu sama autor näitas, vabalt kulgeval muundusel brisantne etülideenperoksüüd.

Reaktsioon toimub nähtavasti nõnda, et dioksüetüülperoksüüdi molekulist lõhmub atseetaldehüüd, tekitades taas monoksüetüülhüdroperoksüüdi, mis vett ära andes ja polümeriseerudes moodustab kardetava polü-etülideenperoksüüdi



See reaktsioonide teoreetiline käik on kooskõlas nende faktidega, mida peroksüüdidest teame. Ta selgitab, kuidas eetri autoksüdatsiooniproduktid võivad koosneda mitmetest keemilistest individidest, olenedes tingimustest, kuidas segu vahekorrast on brisant. Reaktsiooniskeem lubab teatud järeldust teha näit. vee toime kohta: märja eetri korral tohiks ülekaalus olla oksüetüülperoksüüdid, kuiva eetri korral on tõenäosem otsene etülideenperoksüüdi teke. Veel võib oletada, et eetrijärgis, milles leidis primaarselt vaid oksüperoksüüde, soojendamisel (kuivatades) tekivad kardetavad etülideenperoksüüdid. Kuid see järeldus ei garanteeri kuidagi eetrijärgi ohtlikkuse vastu, sest me ei tea ju vaadeldud reaktsioonide kineetika kohta midagi. Brandt⁴⁾ ütleb: Kunstlikkude plahvatuste tekitamine ei õnnestu mitte alati; reeglipärasust ei ole: plahvatused tekivad või

¹¹⁾ H. Wieland u. A. Wiegler, Lieb. Ann. 431, 301, eriti 316 (1923).

jäävad ära nii märja kui kuiva eetriga; ent niiske eetriga näivad nad sagedamini juhtuvat ja ägedamini kulgevat. Sama autor käsitles ka küsimust, kas vesinikülihappendit sisaldavate või tekitavate ainete, nagu mitmesugused peroksüüde sisaldavad pesuvahendid, pole kardetavad eetriga käsitlemisel, ja jõuab otsusele, et isegi Merck'i perhüdrooli loksutamisel ei oma eetrijääk plahvatavaid omadusi, kuigi sel teel eetri peroksüüdisisaldus 4.95 kaal-%-ni tõusis (autori „loomulik“-lõhkev eeter sisaldas vaid 2,5%, H_2O_2 kohta arvatud); aga ometi kuulsime eespool Brühl'i kohutavast plahvatusest, mis täiesti tuleb panna vesinikülihappendi toimele.

Dederichs¹²⁾ juhhib tähelepanu asjaolule, et isegi tavalised õpperaamatud kemikaalide puhtuse määramiseks (Merck: Prüfung der Reagentien auf Reinheit; Lunge-Berl: Chem.-technische Untersuchungsmethoden 7 Aufl. III; D. A. B. 6, jne.) käsivad 20 cm³ eetrit välja aurutada jäägi kindlakmääramiseks ja siis alles teha katset peroksüüdide peale. Autor soovitab ikka enne teha peroksüüdkatse. Katse positiivne tulemus ei tarvitse alati eeldada plahvatust, kuna see üldiselt sagedasti ei esine. Nii taipab aga katsetaja vähemalt riisiko suurust.

Järgnegu nüüd veel mõned reaktsioonid peroksüüdide peale. Kvalitatiivselt:

a) 10 cm³ eetrit ja 1 cm³ KJ-lahust loksutatakse ääreni täidetud klaaskorgiga pudelikeses; kumbki lahus ei tohi tunni aja vältel värvuda¹³⁾. Narkoosieeter ei tohi värvuda 3 tunni jooksul. Katseid ei tohi sooritada otseses päikese valguses.

b) Loksutades titaanisulfaadilahusega (neljavalentne titaan) osutab nõrk kollane värvus peroksüüdi jälgi⁴⁾; neid leidub tihti (neid on kerge kõrvaldada mõne katalüütilise vahendi abil, näiteks: kristalne $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, aktiveeritud Al, PbS, mis pliiatsetaadist H_2S abil sadestatud ja 100° juures kuivatatud). Tumepruun värvus osutab peroksüüdide rohkust, mis hindamist ei võimalda; siin on otstarbekohane kvantitatiivne määramine, nagu allpool.

Järgmised reaktsioonid on eriti tundlikud.

c) Valmistatakse reaktiiv järgmiselt: 0,1 g puhast pulbrikujulist vanaadiumhapet soojendatakse $\frac{1}{4}$ tundi vesivannil 2 cm³ konts. H_2SO_4 -ga, siis lisandatakse 50 cm³ vett¹³⁾. Reaktiiv on kollast värvust. Loksutatakse 2 cm³ reaktiivi

¹²⁾ Dederichs, Z. angew. Ch. 43, 1097 (1930).

¹³⁾ Lunge-Berl, 7. Aufl., III Bd., S. 1083.

20—30 cm³ eetriga, siis värvub see minimaalsete peroksüüdijälgede puhul pruunikaks või punakas-pruuniks.

d) 5 cm³ külmalt küllastatud bensidiini-vesilahust segatakse 5 cm³ küllastatud keedusoola-lahusega ning lisandatakse mõni tilk väga lahja rauassulfaadilahust (nööpnõelapeasuurune FeSO₄-tükike 5 cm³ vee kohta). Mõne tilga nõrgalt peroksüüdset eetrit sellele lahusele juurde tilgutanud, tekib mõne minuti jooksul sinakas värvus; tugevamalt peroksüüdine eeter annab reaktsiooni otsekohe⁸⁾. Reaktsioon on väga tundlik; peroksüüdide täielikul puudumisel jääb bensidiinilahus, vastandina jodomeetrilisele meetodile, pikemal seismisel värvituks.

Kvantitatiivne määramine⁴⁾: Kindel eetrihulk loksutatakse korduvalt väävelhappega hapustatud K₂J-lahusega, kuni värvust enam ei ilmu; ühendatud lahused tiitritakse n/10 tiosulfaadiga; 1 cm³ vastab 0,0017 g H₂O₂ või 0,0030 g CH₃.HC(O)₂. See meetod annab ka peroksüüdide puudumisel tüki aja seismisel natuke vaba joodi. Jodomeetrilise meetodi asemel võib tiitritud rauassulfaadiga loksutada, kuni tilkkatse K₃Fe(CN)₆-ga osutab vähest Fe⁺⁺ ülihulka.

Täielik peroksüüdide tõestamisviiside literatuur leidub näiteks Rieche⁸⁾ põhjalikus töös. Sama töö ja Neu⁹⁾ oma pakuvad rikkalikku materjali süvenemiseks käesolevasse probleemi.

Lõpetades oleks veel öelda: Arvestades seda, kui palju maailmas eetriga töötatakse ja kui harva kuulduv peroksüüdiplahvatustest, võib väita: õnnetusi eetri aurutusjäägiga juhtub väga harva, kuid juhtub siiski. Näitasin, kuidas neist hoiduda. Kui ma mõnele kolleegile nende riidadega sisendasin hirmu eetri ees, polnud see nii mõeldud, kui ma teda aga suutsin ettevaatusele virgutada, on minu eesmärk saavutatud.

Meie eetritööstusele kiituseks võib öelda, et meie eeter kõrgeväärtuseliselt turustatakse, ja vastavatele võimudele jääb ainult avaldada soov, et nad edaspidigi silmas peaksid nõuete täitmist eetri puhtuse kohta, eriti aldehüüdi puudumise suhtes.

Über die Gefährlichkeit beim Umgang mit Äther.

Es wird die Peroxyd-gefahr, sowie ihre Verhütung an Hand der Literatur besprochen.

Tartu, Ülikool.

Anorgaanilise keemia laboratoorium.

Suhkrulisandi kindlaksmääramisest õlles.

E. Walter.

Seadus õlle valmistamise kohta Eesti Vabariigis keelab lisada sellele suhkrut (Riigi Teataja nr. 27, 1921. a. § 1, märkus 2: „Keelatud on õlle valmistamiseks peale linnaste, vee, humalate ja pärmi muid materjale tarvitada, niisama ka õllele peale käärimisruumidest keldrisse üleviimist vett või muid aineid juurde lisada“). Võib olla, on mõnedel laboratooriumidel sellepärast huvitav tutvuda meetodiga, mida kasustaksin mina selleks otstarbeks.

See prof. Lintneri meetod põhjeneb glükoosi sadestumisel glükoosazoonina.

Normaalse virde suhkur koosneb peamiselt maltoosist, aga tas on vähesel hulgal ka dekstroosi, levuloosi ja roosuhkrut. Seadusele vastavalt (s. t. suhkrut lisandamata) valmistatud õlles leidub meie laboratooriumis selle meetodi järgi tehtud uurimiste tulemusena 8—14 mg glükosazooni. Prof. Lintneri järgi on lubatav ülemmäär 40 mg glükoosazooni, mis arvatavasti on seletatav kangema ekstraktiga keedetud saksa õlledega. Leidub aga õlles rohkem kui 40 mg glükoosazooni, siis on kindlasti lisandatud sinna suhkrut.

Meetod ise on järgmine:

100 cm³ süsihappest vabastatud õlut segatakse 1 cm³ pliiäädikaga ja filtritakse. Selgest filtraadist pannakse 20 cm³ laia katseklaasi ja lisandatakse sinna 1 g fenüülhüdrazini ning 1½ g 50%_v-list äädikhapet. Nüüd kuumutatakse teda 1½ tundi keevas vees ja kurnatakse siis sadestunud osazoon kiiresti läbi kuivatatud ning kaalutud filtri, mille läbimõõt on 9 cm. Siis pestakse veel kuuma veega, kuni filtraadi maht on umbes 100 cm³; selle järel pannakse filter ühes sademega kokku ja pigistatakse teda sisseimbunud vee eemaldamiseks ettevaatlikult sõrmede vahel. Siis asetatakse ta kaalumisklaasi, kuivatatakse 3 tundi 100°—105° C käes ja kaalutakse.

Sahharoosi, mille kindlaksmääramine siin küsimuses, on väga kerge laostada komponentideks vesinik-iooni läbi. Jatkub õige vähesest hulgast hapetest, et kõrgema temperatuuri juures juba võimaldada hüdrolüüsi. Osa roosuhkrut on pärmi-inversiooni läbi juba lagunenu. Hapet lisandatakse selleks, et invertteerida kõike roosuhkrut. Fenüülhüdraziin-äädikhappega moodustab äädikhappe läbi komponentideks lõhustunud sahharoos ainult d-glükoosazooni, sest d-glükoos ja d-fruktoos annavad sama osazooni.

Maltoosazoon eraldatakse glükoosazoonist filtrimise teel kuumuses (tähtis!), sest glükoosazoon sadestub juba kuumuses, maltoosazoon seevastu aga alles jahtumisel. Antud juhul jääb maltoos happest puutumata, sest inversioon teostatakse ettevaatlikult. Üldse toimub maltoosi lõhustumine hapete läbi 2 molekuliks d-glükoosiks palju raskemini kui sahharoosi oma. Armstrongi järgi on vastavate hüdrolüüside kiiruste suhe umbes 1 : 1000.

Roosuhkrulisandit saab kindlaks määrata ka veel teisel viisil, nimelt pärmi abil. On pärme, mis mõjuvad roosuhkrusse, maltoosisse aga mitte; nende hulka kuulub m. s. *Saccharomyces Ludvigii*. Ta ajab käärima glükoosi ja roosuhkru, aga mitte maltoosi.

Teda võib kasustada järgmisel viisil: esiteks määratakse üldsuhkur Fehlingi lahusega Kjeldahl-Bertrandi järgi; siis lisandatakse teatavale vedelikuhulgale *Saccharomyces Ludvigii*, lastakse käärida ja määratakse pärast suhkur jälle Kjeldahl-Bertrandi järgi;

vahe näitab siis roosuhkrut. Igatahes on siin kaas määratud ka linnastest ölesse tekkinud sahharoos, selle hulk on aga väike võrreldes lisatud suhkruga.

Seda meetodit võib väga hästi kasutada linnasepreparaatide puhtuse kindlaksmääramiseks. Kui näeme neis peale *Saccharomyces Ludvigii* lisandamist rikkalikku süsihappe tekkimist, siis on pandud neisse suhkrut.

Need suhkrut kindlaksmääramise viisid võivad tulla tarvitusele siis, kui suhkrut on lisandatud pärast käärimise lõppu. Sel juhul on suhkrut lisamise eesmärgiks anda selgeks filtritud, valmis öllele magusamat maitset.

On olemas aga ka võimalus, et suhkrut lisandatakse enne käärimist. Siis leidub see hiljemini ölles alkoholina, ja sel juhul pole ülalkirjeldatud meetoditest mingit abi. Nüüd tuleb teha täielik ölle-analüüs (alkohol, algvirre, tõeline ekstrakt jne.). Siin tuleb leida tõelise ekstrakti (n) ja alkoholi (A) suhe, et teha kindlaks, kas on lisandatud suhkrut. Juhtub $\frac{n}{A}$ olema väiksem kui 1, siis

tuleb ölut pidada kahtlaseks, sest normaalsel ölles on see suhe ikka suurem kui 1. Võtame hariliku Pilseni ölle, mille algvirde kangus on 10.8^o/_o, alkohol 3.15^o/_o, tõeline ekstrakt 4.65^o/_o, näiline ekstrakt 3.2^o/_o; $\frac{n}{A} = \frac{4.65}{3.15} > 1$; käärimisaste 56.9; näiline käärimisaste 70.4^o/_o.

Võtame õige kõrge käärimisastme, mis tegelikult ainult harukorral ette tuleb, nimelt algvirre 10.8^o/_o, alkohol 3.61^o/_o, ekstrakt 3.75^o/_o, tõeline käärimisaste 65.3^o/_o, näiline käärimisaste 80.6^o/_o. Ka siin on $\frac{n}{A} = \frac{3.75}{3.61} > 1$. On aga sellevastu $\frac{n}{A} < 1$, siis on ölu valmistatud linnasesurrogaatidega, mille hulka meie seaduste järgi tuleb arvata ka suhkur.*

Öllele suhkrut lisamisega tehakse riigile tunduvalt kahju, sest loomulikult ei teatata lisatavast suhkrust aktsiisivalitsusele, mille tõttu see jääbki makustamata.

Kutsealalt.

III Eesti Keemikute Päev.

III Eesti Keemikute Päeva korraldas käesoleval aastal Eesti Keemikute Selts 23. ja 24. septembril Tallinnas Seltskondliku Maja ruumes. Päeva kavas olid ette nähtud avamine, ekskursioonid tööstustesse, referaadid, läbirääkimised ja omavaheline koosviibimine. Päevast osavõtjaid oli umb. 70 isikut, neist kena koguke ka väljastpoolt Tallinna. Tartust olid sõitnud 6 keemikut, professoreid ja assistente. Päeva juhatajateks valiti tallinlased dr. phil. nat. J. Hüsse, cand. chem. A. Mühlman ja cand. chem. A. Aljak, kirja-toimetajateks teg. ing. chem. E. Allas, dipl. keem. A. Niiländer ja mag. chem. H. Arro (Tartust).

Peale Päeva avamist korraldati algul kohe ekskursioonid kahes rühmas tööstustesse: Üks rühm umb. 20 osavõtjaga siirdus dipl. ing. A. S a i d e l s o n'i juhatusel keemiatehasesse „Eesti Destillaat“, kus juht, kes ise üks nimetatud tehase omanikkudest, oli seks pu-

* Nimetatud ölle ^o/_o on kõik kaalu ^o/_o, aga mitte ruumala ^o/_o.

huks töö nõnda korraldanud, et ekskursandid võisid jälgida tehase tegelikku töökäiku koos lahkelt antud selgitustega. Samale rühmale kavas ettenähtud ekskursioon J. Halbreichi käärimisäädikatoöstusse jäi viimase remondi ning selle läbi tekkinud tööseisaku tõttu ära. Teine rühm külastas teg. ing. chem. E. Allas'e juhatusel Johanson'i paberivabrikut ja linna filterveevärki. Ära jäi ka kavas ettenähtud referaat dipl. keem. K. Luts'ult „Põlevkivi ja tema õlide krakkimise teooria ja praktika“ üle, kuna referent ei olnud saanud Päevale ilmuda. Sellepärast muudeti kavas ettenähtud referaatide järjekorda nõnda palju, et kuulati esimesena ära dr. phil. nat. A. Parts'i ettekanne „Uuemaid saavutisi keemiliste elementide uurimisel“.

Referent andis algul lühikese ülevaate keemiliste elementide uurimiste saavutisist, millest eriti tähelepanu väärivad vesiniku isotoobi ja uue keemilise elemendi neutroni avastamised.

Vesiniku isotoobi olemasolu postuleerisid Birge ja Menzel. Nad võrdlesid selleks vesiniku keemilist ja massspektrograafiliselt määratud aatomkaale. Peale seda kui läks korda vesiniku fraksioneeritud destilleerimisel rikastada niivõrd isotoobiga, Urey, Brickvedde ja Murphy tõestasid ka juba spektrograafiliselt vesiniku isotoobi olemasolu massiga 2. Edasi Lewis elektrolüüsides vett valmistas vee erikaaluga 1.073, milles 6.75% kogu vesinikust oli moodustatud uuest isotoobist.

Juba varemalt jõuti arvamusel, et peab mingi element olema, mis alljärgnevatele omadustele peab vastama. Selle keemilise elemendi avastasid alles hiljuti Curie, Joliot ja Chadwick, uurides poloniumi α -kiirte mõju berülliumile. Kuna uuel avastatud elemendil tuuma laeng on 0 ja elektronid puuduvad, mille tõttu temal puuduvad ka keemilised omadused täielikult, siis anti uue elemendi nimeks neutron. Mainitud puudused võimaldavad neutroni aatomitel üksteisele väga lähedal asuda ja element omab määratu suure erikaalu — 2 milj. kg ning asub gravitatsioonitungle alludes rikkamalt maakera masskeskes.

Dr. phil. ing. chem. A. Stange kandis pikema ja ülevaatliku referaadina ette „Die Gärung als Industrie-Faktor“.

Käsitledes paljusid käärimistööstusharusid, näidas referent, et käärimistööstus tarvitab tooresainetena peaaesjalikult ikka põllu- ja aiasaadusi ning ka Eestis, kui põllumajanduslikus riigis, on need tööstused küllaldaselt väljaarenenud. Neil tööstustel on majanduslikult suur tähtsus, eriti veel kui kasustame käärimise jätteid loomatoiduna.

Kuna produktide valmistamine käärimistööstuses sünnib biokeemiliste protsesside toimel ning võib anda seda paremaid tagajärgi, mida korralikumalt osatakse luua käärimise tingimusi, siis iseenesest mõista on siin esmajärgulise tähtsusega ka vilunud eriteadlased, kelle juhatusel töö toimub. Meil on küllalt käärimistööstusi, sellepärast tuleks osal keemikuist oma tähelepanu nendele pöörata, et sealt hea eriteadlasena tulevikus teenistust leida.

Cand. chem. D. Buxhövdén oma ettekandes „Keemiku kohused G-kaitse alal“ selgitas küsimust, kuivõrd tähtsad on moodsas sõjategevuses keemiku ülesanded ja kohustused oma rahva ja riigi vastu. Maailmasõja kogemused on näidanud, et ei ole hädaohus üksnes need, kes asuvad tuleliinil, vaid sõda nõuab ohvreid ka neilt, kes asuvad rahulikult tagalas. Lennuasjanduse arenemisega on see võimalikuks saanud. Ootamatu pealetung õhust riigi tähtsamatele asutistele aitab küllalt purustada vastase vastupanu ja demoralisee-

rida rahvast. Sõjagaaside tarvituselevõtmine tõstis sõjapidamise esirinda keemiku. Paistab tõenäolisena väide, et sõjas tulevikus võidab see, kelle keemikud on tublimad ning kelle keemiatööstus on paremas seisukorras. Seega langeb keemikuile tuleviku sõjas tähtsam ülesanne nii pealetungis kui ka gaasikaitsevahendeid. Hilja oleks seda veel tegema hakata sõja ajal. Selleks on tarvis rahuajal suurem organiseerimistöö ära teha. Kahjuks on aga meie keemikud sellest tööst eemale hoidunud. On asutatud kodukaitseosakondadega, kelle juures asuvad ka gaasikaitse osakonnad, kuid neis ei leidu keemikuid. On tungivalt tarvilik, et kõik meie keemikud, iseäranis need, kes on ametis suurtööstustes, võtaksid elavamalt osa gaasikaitse organiseerimise tööst.

Ettekanne kutsub kuulajaskonnas esile elavama mõttevahetuse. Leitakse üldiselt, et kaitseministeeriumi senine tegevus ei rahulda keemikkonda, kuna sealpool on keemikute vastu vähe huvi tuntud. Arstid, farmatseudid, juristid jt. eriteadlased on seal võetud eriarvele. Keemikud on aga laiali pillatud mitmesugustesse väeosa- desse, saatuse hooleks jäetud. Lõplik seisukohavõtmine selles as- jas jäetakse järgmiseks päevaks.

Õhtul kell 8 oli keemikute omavaheline koosviibimine söögi- lauas Eesti Keemikute Seltsi ruumides. Koos viibiti lõbusas üks- meeles kuni hilise õpni.

24. septembril.

Prof. P. K o g e r m a n refereeris teemal „Ülevaade rahvusva- helisest koostööst naftasaaduste standardiseerimise alal”.

Kõneleja mainib naftasaaduste standardiseerimise vajadusest üldse. Esimene rahvusvaheline maaõli kongress peeti Pariisis maa- ilmanäituse ajal 1900. a. Siin tehti täiesti rahuldavat tööd ja moo- dustati ka alaline rahvusvaheline komitee tulevaste kongresside korraldamiseks jne. Teine kongress peeti Liège'is 1905. a. ja kol- mas Bukarestis 1907. a., kus moodustati nn. petrooleumikomisjon. Rahvusvaheliste olukordade põnevaks muutumisega ei saanud aga vast ellukutsutud komisjon midagi ära teha ja suikus kohe unne. Alles pärast maailmasõda hakatakse jälle katkenud tööd jätkama. 1924. a. kutsutakse ellu jõuküsimuste komitee juhatuse asukohaga Londonis. Prantslased leidsid aga, et naftasaadusi sagedasti seo- takse poliitikaga, mis ei võimalda koostööd, ja asutasid sellepärast oma erilise vedelkütteenainete komitee ja soovitasid seda ka teistel riikidel teha. Et ainete nimetustes valitsev ebaühtlus koostöös ala- tihti segadusi võis tekitada, kuna sagedasti üks ja sama nimetus tähendas ühe rahva juures üht ja teise juures teist ainet või tege- vust, siis Haagi konverentsil leiti eeskätt tarvilikuks välja anda no- menklatuuriseadus. Londonis 1928. a. peetud nn. 28-ndal konve- rentsil valiti siis täidesaatev komisjon, kes pidi välja töötama ka nomenklatuuri. Säärane lai organ ei leitud aga küllalt paindub olevat ja sellepärast valiti ka alamkomisjon, nn. diktaatoritekoogu Prantsuse, Inglise, Saksa ja Am. Ühendriikide esindajaist. Viima- sel ülemaailmsel naftakongressil Londonis 19.—25. juulini s. a. otsus- tati nüüd maaõlisaaduste nomenklatuuri ja analüüsimeetodite suhtes järgmist, nagu selle oli välja töötanud ka 4 mehe komisjon: iga maa rahvuslik keskus, kes huvitatud naftatööstuse arenemisest, ho- lultsegu selle eest, et vähemalt ühe riigi piirides analüüsimeetodid ühtlustataks. Ainult peale kokkuleppe saavutamist sisemaal koon- datagu materjalid vastavasse rahvusvahelisse ühingusse või komis-

joni, mis omakord võtab küsimused põhjalikumale kaalumisele enne nende esitamist järgmisele rahvusvahelisele kongressile. Samuti tuleb hoolt kanda standardmääramismeetodite väljatöötamise eest aladel, kus sobivad meetodid veel puuduvad.

Tulevikus kuis toimida? Tuleks ära kasustada need üksikud asutused, mis juba on olemas. Suurem neist rakkudest on Am. Ühendriikide materjalide proovimise asutis. Euroopasse tuleks sellele lisaks luua sekretariaat, mille asukoht oleks vahelduv. Teisena oleks uus rahvusvaheline materjalide proovimise ühing, mis pidas kongressi paari aasta eest Zürichis. Nii oleks iga rahva seisukohast tähtis ikkagi oma keskkohat.

Meil Eestiski peaks loodama seesugune keskkohat, mille ellu kutsuks Eesti Keemikute Selts. Võib-olla võtab ka juba käesolev Keemikute Päev selles küsimuses mingi seisukoha.

Mag. chem. J. Usk annab ülevaate oma kauaaegse töö tulemustest teemal: „Eesti põlevkiviõlis esinevate leelises lahustuvate ainete kasustamise võimalustest.“

Nende leelises lahustuvate ainete hulk, mis kõigub 20—35% vahel, on leib mitmesugustest teguritest, näiteks: retordisüsteemist, utmise temperatuurist, õhu hulgast, mis utmisel retorti pääseb ja võib-olla ka põlevkivist endast. Leelises lahustuvate ainete hulk üksikuis toorõli fraktsioones ei ole püsiv, vaid suureneb ühes temperatuuri tõusuga, välja arvatud ainult madalad fraktsioonid. Leelises lahustujad moodustavad bensiini ja õliga segu. Segu keemistäpp on madalam üksikute komponentide keemistäpist, mille tõttu leelises lahustujaid siin leiame palju madalama temperatuuri juures kui õlist eraldades. (Ettekannet selgitasid vastavad diagrammid.)

Nagu selgub prof. P. Kogerman'i ja dr. N. Veiderpass'i tödest, et osa leelises lahustujast koosneb peamiselt kresoolidest ja ksüleenoolidest, siis tundub, et peaks leiduma võimalusi ka nende kasutamiseks. Kõne alla võiksid tulla järgmised võimalused: farmatseutiliste preparaaside, värvainete ja lõhkeainete valmistamine. Peale eeltoodud võimaluste, mis nõuavad enne veel vastavate valmistusviiside väljatöötamist, võib leelises lahustujaid otsekohe kasustada alkoholi denatureerimiseks, kuid erilisel heade tulemustega võib leelises lahustujaid tarvitada kunstvaikude valmistamiseks.

Referent annab ülevaate kunstvaigu-tööstuste arenemisest ja väidab, et kunstvaigu küsimusega on töötatud kauemat aega Tartu Ülikooli Õlikivide Uurimise Laboratooriumis. Nagu töö tulemustest ja samuti ka edasiantud proovidest (elektri-isolatsiooni tarbed) selgub, on võimalik ka meie põlevkiviõli leelises lahustuvast osast kunstvaiku valmistada, mis omadusilt ei ole halvem kui vastavad välismaa produktid (bakeliit, resiniit jne.) Kunstvaigu-tööstuse ellukutsumine on meil täiesti teostatav ja selle asemel, et kunstvaigust valmistatud esemeid välismaalt sisse vedada, tuleks meil mõtlema hakata nende ainete väljaveole.

Dots. dr. phil. J. Kopvillern käsitleb küsimust „Kõrgema tehnilise hariduse korraldamisest Eestis“, mis on seni lahendamata päevakorras püsinud juba mõnda aega. On iseenesest selge, et me kõrgemat tehnilist haridust vajame ja ei ole selle vastu ka tõsisemalt vaieldud, et seda kodumaal ei võiks korraldada. Lahendamata seisab aga küsimus peamiselt asukoha valiku mõttes, kas Tallinna uus õppeasutis polütehnikum või Tartu ülikooli juurde tehnikateaduskond. Analüüsides põhjalikult seda küsimust kumagi linna kasuks ja ka välismaal valitsevaid voole kõrgema teh-

nilise hariduse korraldamise alal, jõuab lõpuks otsusele, et Tartul on eeldusi rohkem ja meie rahva kandejõu kohaselt oleks siis küsimuse ainsaks ja õigeks lahenduseks Tartu ülikooli juurde tehnika-teaduskonna avamine. Kui rõhutatakse, et Tartu valmistaks liiga teoreetilised insenerid, siis välismaadel seda teooriat sugugi nõnda palju ei kardeta, vaid just rõhutatakse seda, et pärast õppeaega oleks alus, millel edukamalt praktilises elus edasi jõuda. Isegi praktilises Ameerikas on juba 20 ülikooli juures tehnikateaduskonnad. Seisukoht, et Tallinnas on hea ettevalmistusega insenere õpejõududeks, kuna neid Tartus ei ole, ei pea paika. Ületulek ei ole ju raske. Kaks tööd — õpetada ja pidada kõrvalametit või ümberpöörduvalt — käiks üle jõu ja poleks loomulik praegusel ajal. Samuti ei oleks loomulik säärane pakutud soodustus ka üliõpilastele, mis venitaks õppeaega ja vähendaks üldist õppetöö intensiivsust. Tartu ülikoolis õpetatakse juba praegu umbes üht kolmandikku inseneridele vajalikkudest distsipliinidest, rääkimata keemia-osakonnast. Samuti on valmis administratsiooni-aparaat, mida polütehnikumile alles tuleks luua. Kõrgemat tehnilist haridust on aga tarvis kogu riigile, mitte üksnes Tallinnale.

Dr. phil. nat. A. P u k s o v refereeris keemikute kutseõiguse seaduseelnõust. Ta andis algul ülevaate küsimuse kohta, millest tekkis vajadus keemikkonnas mainitud seaduse järele ja kui kaua aega on kulunud selle väljatöötamiseks ning viimistlemiseks. Küsimuse võttis esmakordselt üles rohkem kui 10 aastat tagasi Akad. Keemia Selts Tartu ülikooli juures, kui hakkas selguma, et teised kutsealad oma korraldamisega seaduseandlikul teel olid asunud keemikute õigusi piirama.

I Eesti Keemikute Päeva poolt (1929. a.) valitud komisjon on nüüd mitmeaastase töö tulemuste järele koostanud keemikute kutseõiguse seaduseelnõu ja selle juurde ka vastava seletuskirja. Loeb mõlemad ette.

Kuna kõnealune seaduseelnõu ühes seletuskirjaga oli saadetud ka Tartu Akad. Keemia Seltsile arvamise avaldamiseks, siis pöördus käesolevate ridade kirjutaja läbirääkimistel referendi poole küsimusega, kas komisjon on läbi kaalunud A. K. S-i juhatuse poolt saadetud soovivaldusi seaduseelnõu ja seletuskirja kohta. Selgus, et ei, sest andmed Tartust olid saabunud hilja ja ei olnud E. K. S-i juhatuse poolt veel edasi antud komisjonile. Tuli selgitada hilinemise põhjused. Need olid tingitud peamiselt seaduseelnõu Tartu saabumisest alles kevadel peale ülikooli töö lõppu, mil A. K. S-i juhatuse oli juba laiali ning ei saanud küsimust sellepärast enne arutusele võtta, kui alles sügisel. A. K. S-i seisukohad põhjendustega tehti nüüd koosolekule teatavaks suuliselt. Neist olgu siin mainitud vaid tähtsamad: ülikooli lõpetanud keemik nimetatagu diplom-keemikuks ja selle asemel, et keemikuid registreerida Haridus- ja sotsiaalministeeriumis, kutsutagu ellu oma painduvam ja otstarbekohasem registreerimis-instants Eesti Keemikute Seltsi juurde, nagu selline on advokaatidel vandeadvokaatide nõukogu näol jne. H.-s.-ministeeriumil jäägu vaid kontrollimise ja hääleõigusliku esindaja kaudu registreerimisest osavõtmise õigus. Seletuskirja kohta on A. K. S-i juhatuse arvamusel, et seda võiks lühendada ja teha loetavamaks, mõne osa väljajätmisega, ilma et selle all sisu otstarbekohasus kannataks, nagu see ära märgiti kirjavahetuses. Ära kuulates põhjendusi, lubab eelnõukomisjon A. K. S-i soovivaldusi seaduseelnõu lõpliku redigeerimise puhul kaalumisele võtta. Eelnõu võetakse üldiselt vastu.

Viimsena refereeris dipl. keem.-tehn. M. Kreela „Meie keemikkonna õigusliku seisukorra väärnähteid, eriti maksvate sundnormide alusel“. Oma pikemas ettekandes referent valgustas küllaldaselt ja põhjalikult konkreetsete andmete varal, kuivõrd kaitseta ja organiseerimata on keemiku kutse ja õigused võrreldes teiste kutsealade õigustega, millised enamikus on korraldatud juba seaduseandlikul teel. Selle tõttu väga mitmedki alad, mis oma iseloomu tõttu peaksid kuuluma keemikute juhatamisele, on asendatud teiste, keemias vähem kvalifitseeritud eriteadlastega. See kõik näitab kujukalt, kuivõrd vähe ühiskonnas hinnatakse keemikute tööd, ja seda osalt sellepärast, et keemikud on tagasihoidlikud olnud oma kutseala väljatõstmises.

Referaatides kui ka läbirääkimistel ülestõstetud küsimuste kohta võeti III Eesti Keemikute Päeval vastu alljärgnevad resolutsioonid:

I.

III Eesti Keemikute Päev, arutades keemikute kohuseid gaasikaitse alal, leiab:

1. et keemikuil tuleks aktiivselt osa võtta üleriiklikest gaasikaitse organisatsioonidest;
2. loeb mitte-õigeks senise kaitseväe gaasikaitse eriteadlaste-keemikute komplekteerimise ning ettevalmistamise mooduse, kusjuures tegevvaes teenivad ohvitseri komandeeritakse ülikooli keemiat õppima, et neist ette valmistada gaasikaitse eriteadlasi kaitseväs leiduvate vastavate ametikohtade täitmiseks;
3. riigikaitse huvides tarviliku olevat keemikuid kaitseväs eriarvele võtta sarnaselt arstide, farmatseutide, juristide ja teistega.

II.

III Eesti Keemikute Päev, arutades meie keemikkonna õigusliku seisukorra väärnähteid, eriti maksvate sundnormide alusel, leiab, et tuleks kiires korras ellu viia Eesti Keemikute Seltsi poolt väljatöötatud Keemikute Kutseõiguse seaduse eelnõu.

III.

III Eesti Keemikute Päev, arutades kõrgema tehnilise hariduse korraldamise küsimust Eestis, leiab, et tehnika eriteadlaste ettevalmistamist tuleks korraldada Tartu ülikooli juures vastava teaduskonna avamisega, kusjuures selle all ei tohiks aga kannatada mõnede teaduskondade vajalikud teoreetilised distsipliinid.

IV.

III Eesti Keemikute Päev, arutades Riikliku Katsekoja küsimust, leiab, et ühenduses Tallinna Tehnikumi likvideerimisega tuleks luua Katsekojale uus organisatsioon eriasutise näol, mille asukoht oleks Tallinnas ja mis seisaks praeguse aja teaduslikkude ja tehniliste nõuete kõrgusel ning sellekohaste eriteadlaste juhatamisel.

V.

Arvestades füüsikalise keemia tähtsust üldkeemia kui ka tehnilise keemia distsipliinide alusena, III Eesti Keemikute Päev ei saa nõustuda füüsikalise keemia professuuri muutmisega dotsentuuriks, nagu seda näeb ette Haridus- ja sotsiaalministeeriumi kava.

IV Eesti Keemikute Päev otsustati pidada Akadeemilise Keemia Seltsi korraldusel Tartus hiljemalt 1935. a. jooksul.

Lõpuks dots. dr. phil. J. K o p v i l l e m pööras koosolijate, eriti tööstustes tegelevate keemikute poole üleskutsega võimaldada kee-

mia üliõpilastele suvivaheaegadel praktiseerida nende juhtimise all olevates tööstustes.

Kokkuvõttes III Eesti Keemikute Päeva võib täiesti kordaläinuks lugeda ajakohaselt valitud tuumakate ettekannete kui ka tehitud töö rohkuse ja koosolekul valitsenud asjaliku üksmeele pärast.

Heinrich Arro.

Valmivast keemikute kutseõiguse seaduseelnõust.

Keemiku kutseala õigusliku korraldamise küsimus on juba aastaid keemikute ringkonnis kõne all olnud ja hädavajalikuks tunnistatud. Nüüd näib asi olevat niikaugele arenenud, et ligemas tulevikus on oodata Eesti Keemikute Seltsi poolt vastava kutseõiguse seaduseelnõu esitamist Riigikogule.

Möödunud suvivaheajal sai AKS-i Juhatus EKS-i juures tegutsevalt õiguste komisjonilt selle poolt väljatöötatud kutseõiguse seaduseelnõu projekti sinna juurde kuuluva seletuskirjaga tutvumiseks ja seisukoha võtmiseks. Suvivaheaja tõttu ei olnud AKS-i Juhatusel võimalik neid küsimusi arutusele võtta üldkoosoleku korras. Asja arutati korduvalt laiendatud Juhatuses koosolekuil, töötati välja muudatused ja täiendused, milliseid AKS-i Juhatus pidas soovitavaks seaduseelnõu projektis ette võtta. Juhatuses seisukohad koos vastavate motiividega tehti EKS-ile teatavaks enne III keemikute päeva ja AKS-i ametlikul esindajal keemikute päeval oli ülesandeks tarviduse korral neid seisukohti veel selgitada ja kaitseada.

Küsimus iseenesest tohiks äratada eranditult kõikide keemikute huvi ja tähelepanu. Seepärast olgu alljärgnevas toodud EKS-i juures moodustatud kutseõiguste komisjoni poolt väljatöötatud kutseõiguse seaduse eelnõu ühes vastava seletuskirjaga nii, nagu need on avaldatud Tehnika Ajakirjas nr. 9, 1933. a. lk. 132—133 ja lühidalt puudutatud AKS-i Juhatuses olulisemaid seisukohti kõnesoleva seaduseelnõu asjus.

I. Keemikute kutseõiguse seadus (eelnõu).

§ 1. Keemikuks loetakse isikud, kes lõpetanud kursuse keemia alal Tartu Ülikoolis või Tartu Ülikoolile vastavas õppeasutises kas sise- või välismaal.

§ 2. Keemikud omavad õiguse:

1) tegutseda riigi-, omavalitsuse- või eraasutistes ning -ettevõtetes kohtadel, kus keemik ette nähtud seaduse, määruse või koosseisu põhjal;

2) pidada ja juhatada keemia-analüütilist laboratooriumi ning toimetada keemilisi analüüse ja ekspertiise;

3) juhatada ning esindada igasugust keemiatööstust, -laboratooriumi või -ettevõtet;

4) juhatada ning esindada kosmeetilist ja farmatseutilist laboratooriumi, samuti mürgiste ja kangemõjuliste ainete ning uimastusainete valmistamise ja müügi kohti väljaspool apteeke;

5) osta oma allkirja vastu mürgiseid ja kangemõjulisi aineid ning uimastusaineid ilma õiguseta neid edasi müüa või anda;

6) õpetada keemia eriaineid ning matemaatikat ja füüsikat igasugustes kesk-, kutse- ja erikoolides, samuti omandada neis aineis õpetaja kutset.

§ 3. Keemik, kes soovib kasustada § 2 loendatud õigusi, on kohustatud enese registreerima Keemikute registreerimise komisjonis.

§ 4. Keemikute registreerimise komisjon asub Haridus- ja sotsiaalministeeriumi juures ning koosneb Haridus- ja sotsiaalministeeriumi, Tartu Ülikooli Keemia-Osakonna ja Eesti Keemikute Seltsi esindajaist pariteetsel alusel. Komisjoni koosseisu kinnitab Vabariigi Valitsus haridus- ja sotsiaalministri ettepanekul, kusjuures komisjoni esimeheks on Haridus- ja sotsiaalministeeriumi esindaja.

§ 5. Keemikute registreerimise komisjon võib tegevusõiguslikuks keemikuks registreerida ainult Eesti kodakondsusse kuuluvaid isikuid.

Registreeritud keemikute nimed avaldatakse Riigi Teatajas.

§ 6. Süüdlast selles, et ta nimetab ennast keemikuks, ilma et tal käesoleva seaduse põhjal seks oleks õigust, karistatakse rahatrahviga mitte üle 200 krooni või arestiga mitte üle ühe kuu, või korduval juhul mõlematega koos.

§ 7. Süüdlast selles, et ta võtab enda peale tööde teostamise, milleks tema ei ole õigustatud käesoleva seaduse järgi, karistatakse rahatrahviga mitte üle 500 krooni või arestiga mitte üle kolme kuu, või korduval juhul mõlematega koos.

§ 8. Käesoleva seaduse elluviimiseks annab Vabariigi Valitsus tarvilikud määrused.

II. Seletuskiri Keemikute kutseõiguse seaduse eelnõu kohta.

Kui piirduda vaid vaatlusega Eesti avaliku elu ulatuses, siis võib tähele panna, et viimasel ajal on märgata intensiivsemat kutsealade korraldamist. Paari aasta eest avaldus see tendents isegi Vabariigi Valitsuse deklaratsioonis, kus kavatseti ellu kutsuda kodjad järgmistele kutsealadele: inseneridele, põllumeestele ja tööliste. Käesoleval ajal on meil juba olemas kutsetegevuse korraldamise seadused: inseneridele, arhitektidele, tehnikutele, meistritele, õppinud tööliste, advokaatidele, tervishoiupersonaalile; tegutsevad kaubandus-tööstus- ja põllutöökojad.

Kui kutsealade korraldamisel välja minnakse üldsuse või riiklikust seisukohast, siis on kutsealade korraldamine soovitav nähe.

Keemiku kutseala meil Eestis üldse on senini olnud korraldamata seaduseandlikult. Seda olukorda on mujalt mitmeti suudetud ära kasustada; sellest on tekkinud keemikuil õiguselises suhtes ebaloogilisi seisukordi.

Keemiku kompetentsi kuulub igasuguste sünteeside läbiviimine ja ainete valmistamine. Siia juurde kuuluvad loomulikult ka mürgised ja kangemõjulised ained. Kui aga keemik soovib osta mingit seesugust ainet, mis tal on kutsetöös möödapääsematult tarvilik, siis peab ta mööda asutisi käima ostuloo saamise otstarbel. Olgu siin nimetatud mõned kemikaalid, mida keemikule väga tihti tarvis läheb, mida aga ilma asutiste lubadeta keemikule apteekidest ei müüda: (1. järgu mürgid:) arseenhape ja selle soolad, arseenishape ja selle soolad, tsüaanvesinikhape ja selle soolad, elavhõbesoolad, fosfor; (2. järgu mürgid:) mitmesugused soolad, hõbenitrat, baariumsoolad, broom, elavhõbe, jood, leelised, kaaliumkromat, kaaliumklorat, naftool, nikkelsulfat, nitrobensool, seatina atsetat, tsinkkloriid; (3. järgu mürgid:) heksametüleentetramiin, kalomel kaaliumnitrat, kaaliumrodaniid, naatriumnitrit, paraldehüüd, perhüdrool, fenoolftaleiin, urotropiin, tsinkatsetat, tsinksulfat jne.

Seebikeetmine kui keemiatööstus, kus on tegemist keemiliste protsessidega, kuulub keemiku kompetentsi. Määrus aga kitsendab arstlike seepide valmistamise tehases, kus keemik juhatajaks. See teatud ringkondade algatusel maksmapandud määrus ainult sunnib fiktiivselt juhataja kohal pidama isikuid, kes on seebivalmistamisprotsessis palju vähem kompetentsed kui keemikud. Kui keemikud seadusega loetakse kohaseks vabriku juhatamiseks, kus valmistatakse liitfarmatseutilisi preparaate, siis jääb arusaamatuks, miks mitte ainete segamisel (V. S. K. XIII köide, 1905. a. väljaanne, 1912. a., 1913. a. ja 1914. a. järg §§ 398—407).

Missugune on keemiku kutseala? Lühidalt sellele küsimusele vastates, peab tunnistama, et keemik omab laialdased teadmised ja ettevalmistuse ainete füüsikaliste ja keemiliste omaduste tundmises, ainete analüüsimises ja ainete ümbertöötamises ning valmistamises. Keemiku ettevalmistusel ülikooles on just pearõhk pandud nendele kolmele punktile. Ettevalmistus ei ole mitte ainult teoreetiline, vaid ka praktiline. Suurem osa keemiku õppeajast möödub just praktilises töös laboratooriumides ning kabinettides. Võrreldes teiste ülikoolis ettevalmistatavate eriteadlaste õppekavasid, leiame kohe, et need kavavad põhjalikkuselt ja ulatuselt jäävad kaugel maha keemikute õppekavast, võrdluse aluseks muidugi võttes ülaltoodud 3 punkti: ainete analüüsi, ainete sünteesi ning valmistamist.

Majanduslikud ja tööstuslikud organisatsioonid on tulnud äratundmisele, et keemiatööstust peavad juhtima isikud, kes on keemia alal saanud põhjaliku ettevalmistuse ja küpsed keemiliste protsesside läbiviimiseks. Riigid peavad ülal kõrgemaid õppeasutisi, kus valmistatakse ette ka eriteadlasi keemia alal, s. o. keemikuid, ja keemilisi tööstusi kutsutakse juhtima eriteadlased-keemikud. Eesti riik kannab küll majanduslikku ohvrit keemikute-eriteadlaste ettevalmistamiseks, annab välja 1 keemiku väljaõpetamiseks ca. Kr. 1.500 (teistel aladel Kr. 800). Avalikus elus aga keemilised alad on jäetud korraldamata. Ja kui tehaksegi katsed neid korraldada, siis jäetakse selle teostamine isikute hooleks, kel ei ole selleks vastavat teaduslikku ettevalmistust, keemilist orienteerumisküpsust ega ka praktikat.

Keemiadistsipliin on väga omapärane distsipliin, mis nõuab keemikuilt põhjalikku ettevalmistust ja süvenemist. Katkendiliste teadmistega ei ole siin midagi ära teha, kui ei ole õnnestunud saada põhjalikku ettevalmistust ja mõtlemisviisi tema tervikus. Selle küpsuse saavutamine keemia alal nõuab vaevarikast, pidevat töötamist vähemalt 4 aasta jooksul. Statistika näitab, et tegelikult kulub selleks 6 aasta ümber. Ülikooli statistilistest andmetest üliõpilaskonna kohta näeme, et eriti väikese protsendi moodustavad need üliõpilased-keemikud, kes ka lõpetavad kursuse oma alal.

Korduvalt on räägitud ja kirjutatud, et me veame liiga palju kaupu sisse. Nende hulgas figureerivad artiklid, mida võiks koha peal valmistada. Kapitali puudus ei peaks kohutama, sest keemia alal on võimalik tegutseda võrdlemisi väikeste investeeritud summadega. Looduslik energia on meil olemas põlevkivi ja veejõu näol. Ei puudu ka tehnilis-oskuseline intelligents keemia alal, mis on leidnud võrdlemisi vähe rakendust.

III. AKS-i Juhatus seisukohti eeltoodud seaduseelnõu ja selle juurde kuuluva seletuskirja asjus:

1. AKS-i Juhatus pooldab, et isikuid, kes on lõpetanud kursuse keemia alal Tartu Ülikoolis või sellele vastavas kõrgemas sise- või välismaa õppeasutises, tuleb lugeda diplomitud keemikuiks. Tegelikult nimetab praegu ennast keemikuks iga keemia alal tegutsev isik, kes omab teatava kutseoskuse sel alal, vaatamata sellele, kas tema on omandanud keemilise erihariduse vastavas kõrgemas õppeasutises, või ainult kuulunud kas osaliselt või täielikult läbi selle kursuse, või jälle omandanud vastavad oskused mõnel muul teel. Kutseõiguse seaduseelnõu § 6 ettenähtud karistus keemiku nime ebaseaduslikul tarvitamisel ei suuda tegelikult võõrutada seda kirjut peret, kes senini on harjunud nimetama end keemikuiks, vaatamata oma kutseharidusliku ettevalmistuse ulatusele ja iseloomule, omistamast keemiku nime ka edaspidi, kuna neil liiatigi puudub teissugune nimetus oma kutseala äratähendamiseks. Et seaduseelnõu loob uue, kvalifitseeritud ja eriliste õigustega varustatud keemikute klassi, siis oleks loomulik anda sellele diplomitud keemiku näol ka uus seaduslikult kaitstud erinimetus. Analoogiline nimetusviis on praegu tarvitusel näiteks inseneride ja advokaatide juures, kus kutseõiguste maksimumi osalist klassi nimetatakse vastavalt diplom-insenerideks ja vandeadvokaatideks. Diplomitud keemiku nimetus ei too keemikule mingit kahju, vaid vastupidi omab iga inimese silmis suurema erikaalu kui keemiku nimetus.

2. AKS-i Juhatus soovib täiendada kutseõiguse seaduseelnõu järgmise punkti võrra: Diplomitud keemikud omavad õiguse sisustada ja projektida igasugust keemialaboratooriumi oma allkirja vastutusel.

Mitmesuguste aparaatide paigalepanek ja laboratooriumi sisse-seadete läbiviimine on tihti seotud mõnesuguste ümber- või juurdeehitustega. Sellekohased projektid on alati valmistatud keemiku enese poolt, kuid maksvate seaduste põhjal on keemik sunnitud selle kinnitada laskma inseneril, kuna tal enesel puudub vastav õigus. See olukord on ebaõige, keemiku oskusi ja võimeid alahindav ja tuleb sellepärast kaotada.

3. AKS-i Juhatus leiab, et kaugelt otstarbekohasem ja kasulikum on selline moodus, kui keemikuid registreeriva, keemikute kutseõigustesse puutuvais küsimusis otsustava ja seeläbi ühtlasi keemikute tegevust kontrolliva ja reguleeriva instantsina funktsiooniks keemikute kutseorganisatsioon — Eesti Keemikute Selts — sel kujul, nagu näiteks advokatuuri alal teotseb vandeadvokaatide nõukogu. Hasominile jäägu õigus ja võimalus võtta osa hääleõigusliku esindaja kaudu registreerimisistungeist ja teostada kontrolli kutseõigustesse kinnitamise küsimusis. Sel moodusel oleksid järgmised paremused:

a) Leiaks teostamist see üldiselt riikides valitsev tendents võimalikult hoiduda kutseõiguste korraldamisse segamast. Ühtlasi veereks ära vastava ministeeriumi kaelast uus töökoormatis, kusjuures aga ministeeriumile oleks reservitud kõik võimalused pidada silmas ja kaitseda riiklikke huve.

b) See kindlustaks kõige kompetentsema ja õiglasema otsustuse keemikute kutseõiguste küsimusis;

c) võimaldaks reguleerida ja teostada kindlat kontrolli kutseõiguslike keemikute tegevuse üle;

d) annaks kutseorganisatsioonile vahendi selleks, et sundida üksikuid liikmeid respektseerima keskorganisatsiooni otsuseid ja korraldusi, kui tekib vajadus välja astuda organiseeritud keemik-konna kutsehuvide kaitseks, ja *last not least* —

e) muudab asjaajamise lihtsamaks, kiiremaks ja painduvaks.

4. Seadus-eelnõu § 2 pp. 3 ja 4 oleks mõningatel põhjustel otsarbekohasem ühendada järgmiselt: Keemikud omavad õiguse juhatada ning esindada igasugust keemiatööstust, -laboratooriumi või -ettevõtet, nende hulgas ka kosmeetilisi ja farmatseutilisi, samuti mürgiste ja kangemõjuliste ainete ning uimastusainete valmistamise ja müügi kohti ninglaspool apteekke.

5. Seadus-eelnõu juurde kuuluvat seletuskirja oleks soovitav kärpida mõningate targutava iseloomuga fraaside võrra, et mitte kurjasti tarvitada ja asjatult koormata nende härrade aega ja tähelepanu, kellele seletuskiri määratud. Seadus-eelnõu üksikute punktide otstarbe selgitamiseks ja põhjendamiseks pole tarvis filosoferida keemiliste distsipliinide omapära ja studiumi üksikasjade üle, vaid on vaja ette tuua faktilist materjali ja iseloomulikke näiteid.

E. U.

Keemia teateid mujalt.

Uus ülitundlik reaktsioon ammoniaagi tõestamiseks¹.

Võrrand:



Reaktiiv: 2,87 g $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ lahustatakse 40 ml H_2O , filtritakse, lisandatakse 1,69 g AgNO_3 lahustatult 40 ml H_2O ja täidetakse 100 ml-ni. Hüdrolüüs-happe kesendamiseks tilgutatakse juurde lahja NaOH kuni musta sademe tekkimiseni. Lastakse settida ja filtritakse. Lahus hoitakse pruunis pudelis.

Katse: Valmistatakse lühike (~ 3 cm pikk, 10–15 mm \emptyset) katseklaas ja varustatakse kummikorgiga, millest läbi pandud laiendatud otsaga klaaspulk. Katseklasi püstihooldmiseks võib teha traadist kohase kolmjala. Klaasi asetatakse 1–2 tilka katselahust, lisandatakse 1–2 tilka 20% NaOH , klaaspulga otsale pannakse tilk reaktiivi, suletakse katseklaas, nii et reaktiivitilk on 3–5 mm katselahuse pinnast kõrgemal, ja soojendatakse asbestplaadil või -võrgul 5 min. $\sim 40^\circ$ juures. Pühitakse siis reaktiivitilk klaaspulgalt kvantit. filterpaberile. NH_3 olemasolu avaldub paberil musta plekina, mis äädikhapu bensidiinilahuse tilga pealepanemisel läheb siniseks. Tajumispiir: 0,000005 mg NH_3 . Piirkontsentratsioon: 1 : 10 000 000.

A. L.

Autoklaav klaasist. Firma Georg Klein, Berlin N 24, Elsässerstr. 52, on lasknud turule $\frac{3}{4}$ -l ruumalaga klaasautoklaavi 160° temperatuuri ja 6 at töö rõhu piiirilusega. Eriline klaasisort pidada kuni 15 at rõhku kannatama. Uuel töövahendil on laboratooriumis mitmeid paremusi võrreldes metall-autoklaaviga; eriti hinnatav on reaktsiooni jälgitavus.

L. T.

Uus materjal keemia tööriistadele. 1800^o juures paatunud puhas alumiiniumoksüüd on kvartsisarnane aine, omab ainult pisut väiksema kõvaduse kui teemant ja on resistentne sulalakkalide ja soolhappe vastu. Uuel ainel on mitmeid paremusi portselani ees, eriti installatsioonitehnikas. On oodata tema tungimist laboratooriumi.

L. T.

¹ F. Feigl, Mikrochemie 13, 129 (1933).

Ultra-lühikeste helilainete (723 000 pro/sek) toimet keemilistele indiviididele uuris ungarlane A. Szent-Györgyi ja saavutas üllata-vaid tulemusi. Roosuhkur laguneb lihtsamateks suhkruteks, samuti tärkliis, želatiin jne. „Lihtsamad“ ained ei lõhmu. Sellest järeldab S.-G., et helilained suudavad mõjustada vaid nõrku sidemeid — kõrvalvalentse.

L. T.

Rõhud. 5000 at juures on õhu tihedus suurem kui vee oma harilikkudes oludes ja ta on siiski gaas. 5000 at juures omab vesinik 4—7 korda suurema ruumala, kui gaasiseadused lubavad.

25 000 at juures ei näita lämmastik enam kompressiiblust.

25 000 at juures kaotab vesi 35⁰/₀ oma alg-ruumalast; ja 12 000 at all on ta veel 80⁰ juures tahkes olekus.

Hariliku rõhu all ei juhi fosfor elektrit, 10 000 at surve all aga väga hästi.

Ultra-kõrgete rõhkude all esinevad analoogilised üllatused ja anomaaliad kui ultra-madalate temperatuuride juures (supra-juh-tivus).

Mõned bakterid elavad üle absoluutse nulli lähedased tempera-tuurid; mõnedele bakteritele ei teinud 18 000 at lähedane rõhk mitte mingit viga; tiisikusbakterid surid väga kiiresti.

Tuberkuliin ja koobra mürk säilitasid mürgisuse; diastaas kao-tas 30 min. jooksul 10 000 at rõhu all 35⁰/₀ oma aktiivsusest.

L. T.

Keedusool pisikute kandjana.

E. K. Petrova¹ uurimuse järgi sisaldavat vene sool 100 000 kuni 200 000 eokest 1 g kohta, üldse 19 liigist, neist kõige rohkem mikroccoccus roseus, b. megaterinus ja b. subtilis. Suurem osa neist eokesist elab ka soolvees edasi ja omab võimet orgaanilist ainet lõhkuda. Mitmed neist tekitavad ka värvaineid, eriti punaseid.

A. L.

Metaan autojõuainena.

Meil, kus ühelt poolt metaan saadaval maagaasina (Keri ja Prangli saarel jm.), teiselt poolt kõrvalproduktina põlevkivi õli-tööstusis, võiksid teatavat huvi pakkuda kogemused, mis saavuta-tud Concordia Bergbau A.-G. poolt Oberhausenis Reinimaal². Vas-tavalt konstruitud segamisventiili abil on seal metaani kasustatud juba mõnda aastat veoautode jõuainena ilma mingi muutuseta moo-tori juures. Kulu poolest vastab 1 l bensoolile 0,9 m³ metaani. Ka-sustamisel ei ole mingeid raskusi esile tulnud.

A. L.

Temperatuuri absoluutsele nulltäpile (= -273.16⁰ C) on jõutud ligemale kui 0.1⁰.

25 aasta eest õnnestus Kamerlingh Onnes'el Leidenis suurte teh-niliste pingutustega valmistada vedelat heeliumi, saavutades 4.2⁰ abs. Tänapäeval võib seda loengukatseks nimetada (Z. f. Phys. 81, 816, 1933). Vähendades keeval heeliumil rõhku võimsamate pumpadega, õnnestus saavutada 1 mm rõhu juures ca. 1.2⁰ abs. ja 0.0032 mm juures 0.71⁰ abs.; seejuures muutus aparatuur ülikeeruliseks ja ku-lukaks, tehes edaspidise edu küsitavaks. Kuidas edasi jõuda, näi-

¹ E. K. Petrova, Arch. Mikrobiol. 4, 326 (1933).

² Petroleum, 29, nr. 23 (1933).

tas teoreetiliselt Debye ja katsetas praktiliselt K. Onnes. Meetod on järgmine: Magnetilised ained, nagu näit. tseeriumfluoriid, jahutatakse vaakuumis keeva heeliumi abil tugevas magnetväljas ca. 1.3° abs.; magnetväli orienteerib magnetseid molekule, tema katkemisel aga hakkab vähene olemasolev soojusenergia molekule korratusse viima, mis avaldub energia kulus ja seega temperatuuri languses. Nõnda töötati edasi ja 14. juulil 1933. a., s. o. just 25 aastat peale heeliumi esmakordset vedeldamist, teatas K. Onnes, et tema laboratooriumis on saavutatud temperatuur 0.085° abs.

Neil katsetel on tagapõhjaks väga suur füüsikaline huvi.

L. T.

Mitmesugust.

Rahvusvaheline Keemiabüroo

asutati 1932. a. Pariisis. Asjatundjate konverentsil, millest võtsid osa esindajad Belgiast, Saksamaalt, Inglismaalt, Prantsusmaalt, Hollandist, Itaaliast, Šveitsist ja Hispaaniast, seati üles büroo tegevuses järgmised juhtnöörid:

1. Teha kättesaadavaks huviosalisile kõik seni olemasolev kirjandus.
2. Korraldada võimalikult otstarbekohaselt keemiliste tööde avaldamist ja levitamist.
3. Luua tihedam side keemilise ja naaberalade kirjanduse vahel.

Keemilise iseloomuga auhinnatöid Tartu Ülikoolis 1934. aastaks.

Analüütilise keemia alalt: Lämmastik- ja lämmastikushappe loonide määramine nende segus.

Riigi Põlevkivitööstuse auhinnatöö aine (auhinnaks on määratud 100 krooni): Põlevkivi petrograafiast.

Kaubateaduse alalt: Suhkur kui kaubaese.

Närvihaiguste alalt: Kloriidide sisaldus ajuvedelikus närvihai-
guste juures.

Hügieeni alalt: Eesti šokolaad tervishoiuliselt seisukohalt vaadates.

Teoreetilise füüsika alalt: Peatelje suhe kõrvalteljele temperatuuri funktsioonina mingi heksagonaalsesse süsteemi kuuluva metallilise elemendi puhul.

Hr. akad. A. Poleštšuk

viibis detsembrikuu alul Tartus, kavatsusega demonstreerida aatom-
tuumade lõhkumist suuremas ulatuses. Sellega pidi kaasas käima
heeliumi tekkimine, vähemalt üks liiter tunnis. Nagu juba enne
katsete korraldamist võis oodata, lõppesid need täieliku fiaskoga.

Muudatusi Keemia-Instituudi koosseisus.

Ülemääraline abiõppejõud dr. J. Kranig astus Riigi Põlev-
kivitööstuse teenistusse, jäädes ülikooli juurde edasi tegutsema eras-
dotsendina.

Tema asemele kinnitati ülemääral. abiõppejõuks endine füüsi-
kalse keemia laboratooriumi van. assistendi kt. dr. L. Tiganik.

Füüsikalise keemia laboratooriumi nooremaks assistendiks kin-
nitati dipl. keemik E. Krusenberg.

IX rahvusvahelise puhta ja rakenduskeemia kongress,

mis pidi peetama juunis 1934 Madridis. on otsustatud rahvusvahelisel Santanderi koosviibimisel pidada kaks kuud varem, s. o.

5-st kuni 11-nda aprillini Madridis.

Otsus on tehtud Barger'i (Edinburgh), Biilman'i (Kopenhavn), Cohen'i (Utrecht), Berredo Carneiro (Brasiilia), Euler'i (Stokholm), Fichter'i (Basel), Haber'i (Berliin), Cérard'i (Pariis), Malignon'i (Pariis), Parravano (Rooma), Seidell'i (Washington), Willstaetter'i (München) ja kogu Hispaania kongressi presiidiumi osavõttel.

Kongress toimub Hispaania presidendi ja valitsuse patronaadil all.

Lähemaks informatsiooniks palutakse kongressist huvitatuid pöörduda dr. A. Parts'i poole: Füüsikalise keemia laboratoorium, Tartu Ülikool.

15. jaanuariks 1934. a. ilmub

prof. dr. A. Paris'e toimetusel

„Keemilise analüüsi praktikum“.

Sisus: Prof. dr. A. Paris, Kvalitatiivne analüüs.
Dr. A. Laur, Mõõtanalüüs.
Dr. M. Tiitso, Füsioloogilise keemia praktikum.

Tarvilik käsiraamat igale keemikule, rohu-, põllumajandus-, arsti-, loomaarsti- ja loodusteadlasele.

Akadeemilise Kooperatiivi kirjastus

Tartu, Ülikooli 15.

Soodsam ostukoht

igale tarvitajale

on

Tartu Eesti Majanduse Ühisus

Tartus, Holmi tän. 12—18, tel. 10, 10-70 ja 2-61.

O s a k o n n a d :

Tartus, Võru tän. 4, telef. 10-30.

Räpinas, „ 33.

Pukas, „ 18.

Laos alati saadaval soodsatel tingimustel

põllumajanduslikud-,

raua-, naha- ja

koloniaalkaubad.

KEEMIA TEATED

AKADEEMILISE KEEMIA SELTSI ÜLESANDEL

TOIMETANUD

AUGUST PARIS

(PEATOIMETAJA)

OTTO ERMA

ANTS LAUR

JAAN KOPVILLEM

LEONHARD TIGANIK

KÕIDE 1

1932—1933

AKADEEMILISE KEEMIA SELTSI KIRJASTUS

TARTU

KEEMIA TEATED

AKADEMILISE KEEMIA SELTSI OLEKANDEL

TOIMETAND

AUGUST PARIS

(PEAVALIK)

OTTO KEMMEL, ANNA LÄHR

JAAN KOVILIK, LEONHARD TIKAR

J. Mällo trükk Tartus.

KOIDE I

1933-1933

AKADEMILISE KEEMIA SELTSI KILASTUS

TARTUS

Sisukord:

Artikleid.

	Lk.
Gross, M., Piimhappekäärimine ja selle rakendamine põllumajanduses	141—147
Kaho, H., Raskemetallsoolade toime sõltuvusest anioonist lüofilsete kolloidide suhtes	132—137
King, N., Võitööstuse füüsiko-keemilistest alustest	17—20
„ Võikslöömise teoriast	137—141
Kogerman, P., Prof. emer. Michael Wittlich (pildiga)	81—83
Kopvill, J., Eesti põlevkivi bituumi kasustamisest teede ehitusmaterjalina	22—24
„ Põlevkivist saadavatest immutusainetest	106—114
Kranig, J., Eesti põlevkivi bensiinide, määrdeõlide ja fenoolide spektrofotomeetrisest uurimisest	65—68
Laur, A., Jooni Tartu ülikooli Keemia-Instituudi ajaloo- loost	1—14
„ Akadeemilise Keemia Seltsi kümne aasta tegevusest	83—93
Luts, K., Põlevkivi oksüdatsiooni ja õliisaagise sõltuvusest	68—70
Paris, A., Merkuurisalitsüülhappe reaktiivina salpeeter-, salpeetris- happe ja lämmastikoksüüdide peale	14—16
„ Kuningvee tekkimise kineetikast ja keemilisest tasakaalust	56—60
Parts, A., Gaaside erisoojuse arvutamisest	38—44
„ Raske vesinik ja raske vesi	129—132
Perlitz, H., Reegleid valentsuse-elektronide tihedusest binaarsetes sulamites	33—37
Puksov, A., Põlevkivi bensool kõrgetemperatuur-gaasist	98—105
Põlluman, J., Allüülalkoholi valmistamisest	61—65
Raudsepp, H., Uus vaakumi regulaator	116—120
Sinka, A., Dioksaani rakendusest keemilises analüüsis	16—17
Tiganik, L., Dipoolmoment ja bensooli struktuur	44—56
„ Dipoolinduktsiooni arvestamisest	114—116
„ Ohtlikkusest eetri käitlemisel	148—155
Tiits, M., Veresuhkru regulatsioonist	93—98
Walter, E., Suhkrulisandi kindlaksmääramisest õlles	155—156
Wittlich, M., Meie turba kuivaine keemilise uurimise asjus	20—22

Kutse- ja tööstuse-alalt.

Akadeemilise Keemia Seltsi märgukiri „Farmatsöidiliste vabrikute ja laboratooriumide seaduse” kavandi asjus	72—73
Arro, H., III Eesti Keemikute Päev	158—162
Erma, O., Keemiakaupade statistika ja tollide asjus	28—29
G., A., Eesti tsemenditööstusest	125
Kiisk, O., Mõni sõna „Tehnika eriteadlaste kutseõiguste” ja „Tehnikakoja” seaduse kohta	71—72

	Lk.
Kopvilem, J., Keemia-inseneride ettevalmistusest	121—124
Kreela, M., Keemikute kutseala õiguslikust korraldusest Eestis	25—27
Pettai, V., Keemikuile rohkem töövõimalusi!	27—28
U., E., Valmistatud keemikute kutseõiguse seaduseelnõust	162—166

Keemia teateid mujalt.

Esimene aatomilõhkumine tehniliste vahenditega (L. Tiganik)	29—30
Vaba metüül ja vaba etüül	30
Lihtsustatud kvalitatiivse analüüsi käik fosforhappe juuresolekul M. O. Charmandarjan'i järgi	30—31
Tõukevabad laboratooriumi keedunõud	32
Vesiniku isotoop massiga 2	32
„Esimene“ keemiline reaktiiv	32
Tantal	32
Berülliumi hind	32
II asekütteenite kongress (II Congrès International du Carbone-Carburant) töödest Milaanos, 1.—5. oktoobri 1932. a. (P. Kogerman)	73—75
Reenium (L. T.)	75
Optiliselt aktiivne ühend, mis ei sisalda süsinikuaatomeid (A. Parts)	75—76
Seleen katalüsaatorina lämmastiku määramisel Kjeldahl'i järele (A. L.)	76
Paindub klaas (L. T.)	76
Lihtne abinõu lugemiseks büretil (A. L.)	76
94%-line vesinikülihapend (A. L.)	76
Vesinikülihapendi uus teisend (A. L.)	76
Krüptonkloriid ja -bromiid (A. Parts)	77
Hemoglobiini molekulkaal	126
Kloorlubja valem	126
Aromaatsete amiinide puhastamine ja stabiliseerimine	126
Vee määramine tiitrimise teel	126
Tiiterkindlate tiosulfaatlahuste valmistamine	126
Tahke süsihappega saavutatud külmamäär	126
Elavate rakkude omavahelised ponderomotoorsed jõud	126
Salatitaim vajab boori	126
Uus ülitundlik reaktsioon ammoniaagi tõestamiseks (A. L.)	166
Autoklaav klaasist (L. T.)	166
Uus materjal keemia tööriistadele (L. T.)	166
Ultra-lühikeste helilainete toime (L. T.)	167
Rõhud (L. T.)	167
Keedusool pisikute kandjana (A. L.)	167
Metaan autojõuainena (A. L.)	167
Temperatuuri abs. nulltäpile on jõutud ligemale kui 0,1° (L. T.)	167—168

Mitmesugust.

Akadeemilise Keemia Seltsi liikmete nimestik 1932	78—80
Akadeemilise Keemia Seltsi 1932. a. tegevuse ülevaade (E. Umblija)	126—127
Teisi vähemaid teateid lk. lk. 32, 77, 78, 128, 168	

Ehitus- & Metallitööstus

Võru t. 1

„Tehnik“

Telefon 3-04

Tartus.

Vesivarustuse — keskkütte — kanalisatsiooni sisse-
seadmised ja parandustööd.

Masinate, pumpade ja põllutööriistade parandamine.

Raudkonstruktsioonide valmistamine, autogeeniline
metallide keetmine ja vasevalamine.

Laos:

pumpe igaks otstarbeks, tuletõrje pritse, torusid, armatuure
ja vesivarustuse tarbeid.

Livonia õlu



Pilsen & München

Eksport Pilsen

(üle 5% alkoholi)

on tunnustatud

„Livonia“ õlled!

Kõik muusikariistad: klaverid,
harmooniumid, raadioaparaadid,
grammofonid, heliplaadid jne.
leiate suurimas valikus Tartus
ainult

K-m.
Teater & Muusika

ladus, Kūūini tän. 6, kõnetr. 4-68.

Suurim muusika-eriäri
Lõuna-Eestis.

Aurujõuline värvimisetööstus

Ekstra

Tartus, Raekoja tn. 33, telefon 12-97,

värvib,
vanutab,
shäärib,
pressib,
dekateerib
igasugust riiet.

Korralik töö. — Mõõdukad hinnad.

A. Tõnisson & Ko.

Suurim tööstus ja kaubanduslik
ettevõtte erialal

Telef.: 430-25, 452-60. Tallinn, Rüütli t. 28-30 Kodune telef. 453-83.

Osakond: Tartus, Aleksandri tänav 1. Telefon 2-70.

Telegrammi aadress: „Tõnisko-Tallinn“.

Kauba osakond:

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

Mustad

Tsingitud

Katla

Malm

Tsement

} torud

ja nende ühendusosad.

Vannid, klosetid, malm- ja fajanskausid, armatuurid (kraanid, ventillid jne.)

Käsi- ja jõupumbad sügavvee ja harilikkudele kaevudele.

Installatsioon osakond:

Keskküte,

vesivarustus ja

kanalisatsioon

majadele, saunadele, supelusasutustele, meiereidele jne.

Kaevude puurimine masinajõul.

Igasugused remonttööd meie tööstusaladel.

Tööstus osakond:

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

Vanniahjude, pumpade jne. jne. valmistamine.

Sepa-, lukusepa- ja masinatööstus.

PÜSIV
 HAADUS
 VOIDAB.
 SELLEPÄRAST-
 IGAL POOL
 AINULT
LE COQ
ÕLUT!



Pilsen

Dombräu

Gladiator

A. Le Coq

Üksiknumbri hind 50 s.

Saada Akad. Kooperatiivi kaudu Tartus.

Eesti NSV
 Teaduslik
 Raamatukogu
 Teaduste Akadeemia