

277440

Alvan J. Cook

Uuest pincerii hüdra-
tiseerimise küsist
päevadeks mõjul barilium
temperatuuril juures.

~~Doct. phil. noit. vaiterir.~~

Paris, August.

277440

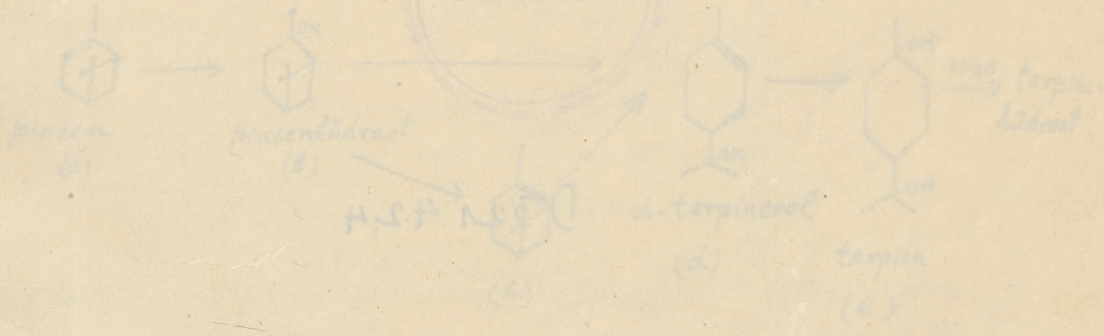
August Paris

13. III / 23

~~Dok. phil. nat. väite -~~
~~K. 7.~~

Terpineol

Nagu trada hüdratiseerub piene...
te mõjul, nagu H_2SO_4 , HNO_3 , HCl j.m., ja annab terpineoli
(terpineehüdraadi) ehk terpineooli, selle järel kuivad tempera-
atuuril tagumised ja happesõltumatuks on. Hõltsid...
järel toimul terpineoli (või terpineehüdraadi) tekkinud järg-
miselt:



...produktina tekitab pinenehüdraat (2), millest kergest
juba terpineooli hapestomõjul...
...terpineooli...
...võib...
...võib...
...võib...

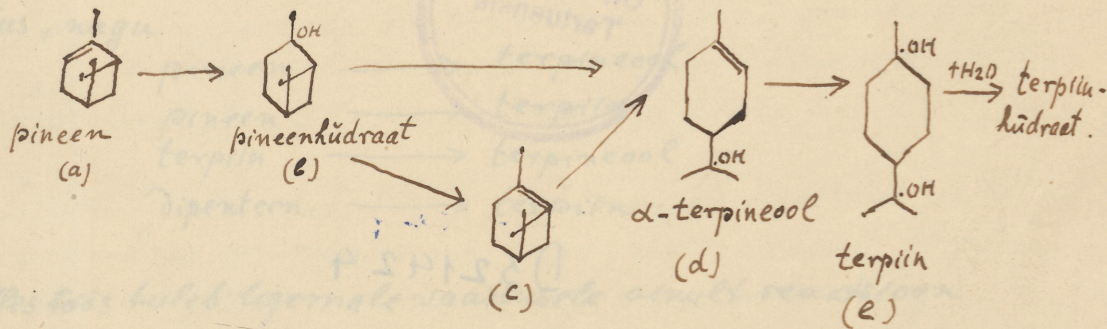
9. III 1923

Uuest pineeni hüdratiseerimise viisist
väävelhappe mõjul hariliku temperatuurijuuris.

August Paris.

Üldine osa.

Nagu teada hüdratiseerub pineen mitmesuguste hapete mõjul, nagu H_2SO_4 , HNO_3 , HCl j.m., ja annab terpiini (terpiinhüdraadi) ehk terpineooli selle järel kuidas temperatuuri tingimused ja happe kontsentratsioon on. Wallach'i *) järel toimub terpiini (või terpiinhüdraadi) tekkimine järgmiselt:

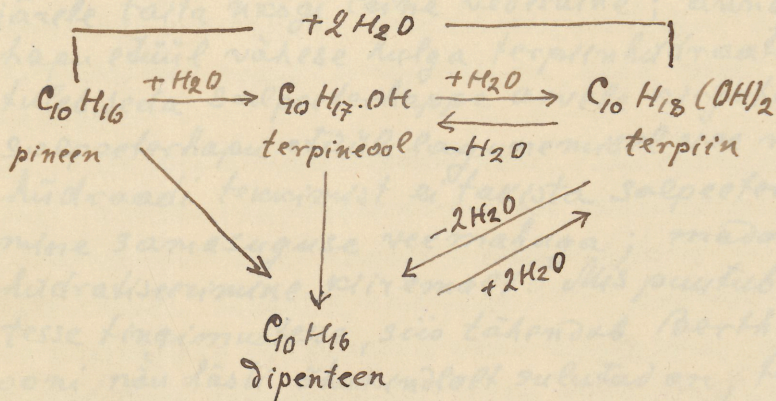


Vahepealse produktina tekib pineenhüdraat (b), millest kergesti juba lahjendatud hapete mõjul 1 molekuli vett lahjub. Wallach seletab seda sellega, et pineenhüdraat kergesti hapete mõjul kaotab 1 mol. H_2O , mis juures ühendus (c) tekib, milles kvaternäärselt seotud süsiniku aatom. See ühendus on aga väga ebastabiilne, ta ühineb veega ja annab omakorda

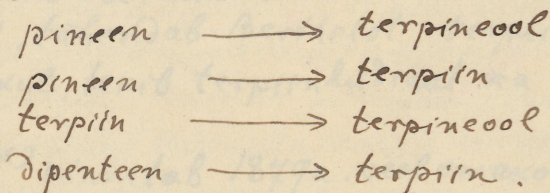
*) Ann. 360, lk 84-86

d-terpineooli, mis edasi terpiiniks hüdratiseerub.

Kuid väävelhappe kontsentratsiooni tõusmisega, samuti ka temperatuuri tõusmisega võivad esile tulla ka teised reaktsioonid, nagu dehüdratatsioon - täieline või osaline, polümeerisatsioon j.n.e. Nii siis on meil tegevust sel juhul misel terve rea reaktsioonidega, mis järgruises skeemis antud on:



Nendest reaktsioonidest on nii mõnelgi tehniline, tööstusline väärtus, nagu



Selles töös tuleb ligemale vaatlusele sinult reaktsioon pineen \longrightarrow terpiin.

Terpiinhüdraadi tekkimine hapete (esialgu küll HNO₃) mõjul oli ammu tuntud. Nii kirjeldavad, ehk küll pealiskaudselt, terpiinhüdraadi tekkimist terpentiinõli, salpeeterhappe ja piirituse segust Voget^{*)} - 1827a., Wiggers - 1839a., Deville^{**)} - 1849a. Kõige suurem saak nende viirside järele oli 7,5% terpentiin-

*) Brandes Archiv d. Apoth. Vereus für d. Pharm. 1827. 23 lhr 195. H. P. 51. 0. 29, 260.

***) Ann. de Chim. et de phys. 1849. 3ser. t. 27. lhr. 80.

oli peale arvates. Põhjalikumalt ja üksikasjalisemalt uuris
 pimeeni hüdratiseerimise protsessi Berthelot^{*)}. Berthelot järe-
 le on salpeeterhappel selle juures ainult katalüütiline mõju,
 ta mõjub ainult oma juuresolekuga, mis juures ta ise ei muu-
 tu. Põrutus on ainult lahustaja, tema aset võib täita
 ka iga teine lahustaja, nagu metüülalkohol, atsetoon,
 äädikhapueetüül j. t. Salpeeterhappe aset ei või aga Berthelot
 järele täita üksigi teine vedelaine; annab küll salpeeter-
 hapu etüül vähesel hulgal terpiinhüdraati, kuid ka siin
 tuleb seda salpeeterhappe arvele kirjutada, mis tekib
 salpeeterhapu etüüli lagunemisel vee mõjul. Terpiin-
 hüdraadi tekkimist ei takista salpeeterhappe lahjenda-
 mine samasuguse veemahuga; madalates nõudes läheb
 hüdratiseerimine kiiremael. Mis puhtub reaktsiooni välis-
 tesse tingimustesse, siis tähendab Berthelot, et kui reaktsi-
 ooni nõu hästi õhukindlalt sulatud on, terpiinhüdraadi
 kristalle ei teki koguni kuu aegse seismise järele. Küll
 aga tekivad kristallid, kui reaktsiooni segu voolada lahtistes-
 se nõudesse ehk asetada neutraliseeritud segu elavhõbeda
 peale, kuid, tähendab Berthelot, terpiinhüdraadi kristalli-
 de juuresolekul, tekib terpiinhüdraat ka hästi sulatud nõu-
 des.

Tilden^{**)} kinnitab 1879a. veel omakord Berthelot väidet,
 et salpeeterhappe on ainurene hape, mille mõjul terpiin-
 hüdraat tekib; katsed väävelhappega, soolhappega ja
 äädikhappega ei andnud ternale mingisuguseid resulta-
 te.

Samal aastal leiolis aga Flavitski^{***)}, et see niipole.
 Oma katsete abil läks tal nõnda saada terpiinhüdraati
 ka väävelhappe mõjul, samuti ka soolhappe, joodvesinik-
 happe ja vähesel hulgal ka fosforhappe mõjul.

*) Journ. de Pharm. et de Chimie, 3ser. t. 29. lkn. 28.
 **) Berichte d. Deutsch. Ch. Ges. 1879, lkn. 848.
 ***) Журн. Русск. Ф. Х. Д. 1879г. lkn. 159.

Flavitski järele on resultaadid ühesugused, nii Deville'i, kui Wiggers'i viitside järele tähtades. *) Tema katsed terpiinhüdraadi saamiseks väävelhappe mõjul olid järgmiselt korraldatud:

4 osa terpentiinõli peale oli võetud 1 osa väävelhappet (e.k. 1.64) ja 1 osa 90% piiritust. Reaktsiooni segu jäeti 10-20 päevaks seisma, tikki loksutades; selle järele lisati 2 osa vett juurde ja valati lahtisesse kaussi. 3 päevase seismise järele tekkinud khariltsult terpiinhüdraadi kristalleid. Kui tähtis ^{1 osa} vee hulgal ehk õigemini happe kontsentratsioonil selle juures on, seda näitab Flavitski järgmise katsega:

Oli võetud 4 osa terpentiinõli, 1 osa H_2SO_4 (e.k. 1.64), 1 osa 90% piiritust ja 2 osa vett. Peale 20 päevase seismise kiinnises nõus, segu, valatud lahtisesse kaussi, andis kristalle ainult 8^{mal} päeval, kuma aga muidu tekkinud nad juba 3^{mal} päeval. Piirituse puudumisel on kristallide tekkinine veel aeglasem; nii andis katse, kus oli võetud 4 osa terpentiinõli, 1 osa H_2SO_4 (e.k. 1.64) ja 1 osa vett, pärast 20 päevase seismise ja peale selle 2 osa veega lahjendamise järele lahtises kaussis terpiinhüdraadi ainult 16^{mal} päeval. See katse näitas terpiinhüdraadi tekkinise võimalust ka enam-vähem lahjendatud lahuses (H_2SO_4), ilma piirituseta. Kuivas piiritus saagi peale mõjub, näitab Flavitski järgmiste katsete resultaaditega:

Terpentiinõli	Väävelhappe (1.64)	Piiritus (90%)	Saak
2 osa	1 osa	1 osa	11% (teor.)
2 "	2 "	2 "	"
2 "	1 "	2 "	17,5% (")

Terpiinhüdraat tekib Flavitski järele ainult sellest terpentiinõli hulgast, mis lahustunud reaktsioonsegus. Selle väärte tõenduseks toob Flavitski järgmise katse:

*) Флавицкий. О некоторых свойствах терпенов и их взаимн. отношенійх. Екк. 98.

5.

lahu, mis sisaldas 1 osa terpentiinõli, 3 osa alkoholilist
väävelhapet (1osa 90% piiritust ja $\frac{1}{2}$ osa väävelhapet e.v. 1.64),
sai lahjendatud 3osa veega; seismise järelle andis see 36% teoree-
tilist saaki, kuna aga lahustumatu osa analoogilistel tingi-
mustel saagi andis, mis 12 korda vähem oli.

Flavitski oma katsetega näitas, et võimalik on pineemi hüdra-
tiseerida mitte üksinda salpeeterhappe mõjul, vaid ka teiste
hapete, nagu H_2SO_4 , HCl j.m., mõjul. Hüdratiseerimine toimub
nõrgalt ka ilma piirituseta.

Peale Flavitski katsete puuduvad kuni hilise ajani literatuuris
andmed hüdratiseerimise käigu kohta, küll aga leiduvad tööd,
mis hõlmalt terpiini omadusi ja konstitutsiooni käsitlevad (Wallach).

1919a. ilmusid andmed Ossian Aschani tööde kohta selle küsi-
muse üle *) Urvides mitmesuguse kontsentratsiooniga väävelhappe
mõju terpentiinõli peale harilikku temperatuuri juures, jõudis
Aschan otsusele, et pineemi muutmise juures dipenteeniks terpi-
napeeale produktina terpiin, mis enam kontsentreeritud
happe ehk kõrgema temperatuuri juures dipenteeniks üle-
lõteb. 45% H_2SO_4 mõjul tekib intensiivse segamise juures
53,2% (teor.) terpiinühüdraati, temperatuur $+1^\circ C$. juures.
Kuid mitte üksinda pineemi ei anna väävelhappe mõjul ter-
piinühüdraati, vaid ka dipenteeni, kui selle peale 55% H_2SO_4
mõjuda temperatuur $-6^\circ C$ juures.

Mis puutub tehnilisesse meetodisse, siis on tarvilusel
peerasjalikult järgmine viis, kus pineemi hüdratiseerimine
sünnib samuti väävelhappe mõjul saepurujuuresolekul: **)

420 kg ameerika terpentiinõli (e.v. 0.855-0.876),
värskest destilleeritud segatakse suures, seotinaaga seestpoolt
kaetud lamelas nõus (ca. 1500-1800 ltr. mahuvusega) 200 kg
kuuse saepuruga ja jätakse mõneks tunniks seisma.

Vahapeal segatakse 200 kg tehnilist H_2SO_4 (60°Be) 500 ltr.
veega (et ca. 25% H_2SO_4 saaks). Kui hape kuni $30^\circ C$.

*) Bidrag till kännedom af Finnlands natur och folk, 77, N:o 1. Ch. Å. 1919. I. 284.

***) Knoll. Synthetische und isolierte Riechstoffe, ltr 46-50.

jõhnutud on, siis lisatakse temale terpentiinõli ja saepuru segu juurde, selle juures hästi segades, et võimalikult homogeenne segu saada. On see käes, siis kaetakse reaktsiooni nõu püü kaanega võimalikult õhukindlalt ja jäetakse nõnda 10-14 päevaks 20-30°C juures seisma. Umbes 14 päeva järele on kõis mass (reaktsiooni segu) nõnda kõvaks tardenud, et teda sellekohase labidaga peab lahti raiuma ja peeneks tegema; happel ja reageerumata terpentiinõli lastakse sellekohase toru kaudu ära jooksta. Terpiinhüdraadi ja saepuru segu pestakse mitu korda veega ja lõpuks nõrga (hästi lahjendatud) sooda lahuga (1kg soodat).

Pestud reaktsiooni segu pannakse kotidesse ja asetatakse destilleerimise apparaati, mis kate vasksoolaga - 5-10 cm kaugusel üksleisest - varustatud on. Destilleeritakse otsekohese auku abil. Esiteks läheb üle segusse peatumine jaänud, siis 40-45kg õli, mis suuremalt jaolt terpineenist koos seisab. On kõik õli ära destilleerunud, siis soendatakse jääri 2-3 nõnda veega, igakord 400l. vett, 1atm. juures kinniselt. Sel viisil eraldatakse saepuruust terpiinhüdraat, mis keevas vees lahustub (1osa 22osas keevas vees). Kuum terpiinhüdraadi lahu lastakse läbi liheda vaskfiltri (soela) külma kristalliseerimisruumi - kristallisaatoritesse. Saadud terpiinhüdraat tsentrifugeeritakse, kristalliseeritakse veel võimalikult piiritusest ümber.

Tõgasi saadud väävelhape läheb uuesti tarvitusele, terpentiinõli (reageerumata) fraktsioneeritakse ja fraktsiooni 155-165°C. võib uuesti terpiinhüdraadi saamiseks tarvitada.

Uuemetest patenditest terpiinhüdraadi saamise üle väiks nimetada R. Marchand'i patenti [E. P. 153606, 1920]*, mille järele terpentiinõli või pineeni tuleb vältavalt ja dubliste segude lahj. hapetega, eriti väävelhappega, indifferent-atmosfääris, nagu N₂ või jälle CO₂.

*)

Käesolev töö käsitleb meetodi, mis oma iseloomu poolest eelpool kirjeldatud tehnilise meetodi ligi jalg seisab. Reaktsiooni segu homogeniseerimiseks lisatakse siin soepuru asemel terpiin-hüdraati juurde, mis süsteem kape-terpentiin-öli-emulsiooni enam-vähem püsivamaks teeb ja järjekuldselt teatavas määras kui kaitse-kolloid mõjub. See printsiip, mis selles seisab, et emulsioonile kindlaid enam-vähem lahustumatuid aineid pulbri kujul juurde lisatakse, et emulsiooni sel teel püsivamaks teha, on tuntud

Pickering-printsiibi *) nime all. Kui nüüd veel arveste võtta juba Berthelot **) poolt esitatud väidet, et terpiinhüdraadi kristallide juuresolekul on teatud mõju terpiinhüdraadi ferrimise peale terpentiin-ölist (väidet, mida aga Berthelot edasi ei arendanud, ega ka sellest tervilist praktilist järeltulekut eiteinud), siis võib juba ette ütelda, et meetod, mis selles töös käsitletud, praktilist resultate peab andma. Literatuuris niisugust terpentiin-öli-kape segu homogeniseerimise, emulgeerimise viisi, ega ka sarnast hüdratiseerimise viisi senini pole kirjeldatud.

Eravõttes on mulle teada, et selle küsimusega on pealiskaudselt tegeinud W. Smirnoff (Moskva), kuid süstemaatiline uurimine puudub täiesti.

Selles töös tuleb arvestada ainult hüdratiseerimine väävelhappega keeliliku temperatuuril juures.

*) F.B. Hofmann. Pflügers Arch. 167, 267 (1917).

**) Journ. de Pharm. et de Chimie, 3 ser. t. 29. Nr. 28.

Experimentaalne osa.

1. Tooresainete väärtus ja katsetehnika.

Oma katsete jaoks tarvitasin E. Mercki terpentiniõli, Ol. terelint. D. S. B. V. ilma fraktsioneerimata. Oma omaduste poolest oli ta värvitu, erikaal - 0.869, $[\alpha]_D^{20} = +8.78^\circ$, $n_D = 1.4718$ (18°C). Fraktsioneerimisel andis:

Tabel I.

Fraktsion. temperat. C°	saak	n _D
kuni 150°C.	—	—
150°-155°	1.33%	1.4688
155°-157°	3.3%	1.4691
157°-162°	49.8%	1.4698
162°-180°	15.87%	1.4738

Reaktsiooni segu homogeniseerimiseks tarvitasin esialgu E. Mercki terpinihidraati, pärast poole aja oma katsetest saadud, ümberkristalliseeritult. Katsete jaoks tarvitasin peeneks pulbrustatud terpinihidraati (läbi vasksoola - 1g. em. 463 auku - sõelatud).

Värvelhape oli Kahlbaumi oma (e.k. 1.84); lahud said valmistatud 1%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%. Kontsentratsioon sai määratud titreeerimise teel.

Need ained segatakse teatanutes proportsioonides klaaspurgis 45ccm. mahuvusega, õhk tõrjutakse CO₂ abil välja, sulutakse reaktsiooni näu kõrgiga, loksutakse tubliste (tunn) ja jäetakse seisma. Teatud aja järele avatakse purk, filtreeritakse imipumba abil, pestakse vähese veekulga abil, siis nõrga

NTyOH-lahus abil (10ccm), selle järele uuesti veega (vee koguhulk 120ccm). Peale selle, et õlist terpiinhüdraati vabastada, pestakse teda veel 20ccm. eeteriga. Kuivatatakse harilikku temperatuuri juures.

Terpiinhüdraadi pesemise juures lahustub muidugi üks osa sellest (terpiinhüdraadi lahustuvus külmus vees 1:200). Et pesemiseks oli kavivatud alati üks ja seesama vee hulk, siis on pesemise juures lahustunud terpiinhüdraadi hulk umbes ühesugune (muidugi enam-vähem ühesuguse filtrerimise kiiruse juures). Esialgse katsega vee, terpentinõli ja terpiinhüdraadi seguga sai kindlaks tehtud, et pesemise juures, et pesemise juures sell teel lahustub 0.58 - 0.63 gr. terpiinhüdraati - keskmiselt 0.605 gr. - . Selle põhjal sai siis saadud terpiinhüdraadi hulga ≈ 0.605 gr. juurde arva-

2. Väävelhappe kontsentratsiooni mõju hüdratiseerimise peale.

Pineeni hüdratiseerimise peale mõjub kõige pealt happe kontsentratsioon. Et sellest pilti saada korraldasin rea katseid, kus väävel hape mitmesuguse kontsentratsiooniga oli, terpentinõli ja terpiinhüdraadi hulk aga püsiv, nimelt terpentinõli - 15ccm, terpiinhüdraati aga 9gr. Väävelhappet oli võetud 9ccm, kuid mitmesuguse kontsentratsiooniga: 1%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35% ja 40%. Peale 30 päevast seismist said reaktsiooni nõud avatud ja juurde tekkinud terpiinhüdraadi hulk määratud, nagu eelpool kirjeldatud. Mõnete katsete juures oli reaktsioon segu rõvaks massiks tõrjendunud, iseäranis aga 25% ja 30% väävelhappega. Mida kõrgem happe kontsentratsioon oli, seda tumedam oli reaktsiooni segu. Iseäranis tume oli reaktsiooni segu 40% väävelhappega.

Saadud resultaadid on antud järgnevas tabelis.

Tabel II.

H ₂ SO ₄ Kontsentratsioon	Tehnikud terpinühdr.		Keskmise	Saak arvat terpidi peale %.
	I	II		
1%	0,11gr.	0,19	0,15	1,15%
5%	0,88	0,82	0,85	6,31%
10%	1,94	1,88	1,91	14,68%
15%	3,20	3,30	3,25	25%
20%	5,83	5,78	5,80	44,61%
25%	11,78	11,79	11,78	90,61%
30%	11,70	11,80	11,75	90,38%
35%	8,31	8,26	8,28	63,69%
40%	4,28	4,17	4,22	32,46%

Nagu nendest katsetest näha, toimub hüdratsiooni kõige paremini 25% ja 30% väävelhappe mõjul. Madalamate kontsentratsioonide juures on saak palju väiksem, mida siin sellega seletada tuleb, et hüdratsiooni kiirus väike on. Nii andis üks katse, kus väetud oli 20% väävelhappe, 62 päevase seismise järel 90,21% saagi. Suurema kui 30% väävelhappe juures, nagu 35% ja 40%, tulevad esile juba teised reaktsioonid, nimelt osaline dehüdratsiooni - terpineooli tekkinud polimerisatsioon j. n. e. ja selle tõttu on ka saak siin väiksem. Katse 50% väävelhappega ei annud huviliku temperatuuri juures sugugi terpiinhüdraati, vaid siin lagunes ka see terpiinhüdraadi hulka, mis reaktsiooni seega homogeniseerimiseks, raitse-kolloidiks, oli väetud. 45% väävelhappe mõjul oli tähelepanna osa juurde lisatud terpiinhüdraadi lagunemist.

Selgemini näitab happe kontsentratsiooni mõju saagi peale diagramm №1. Selles on lähendatud x-koordinaadil happe kontsentratsioon (%%), y-koordinaadil saagi suurus (gramm.)

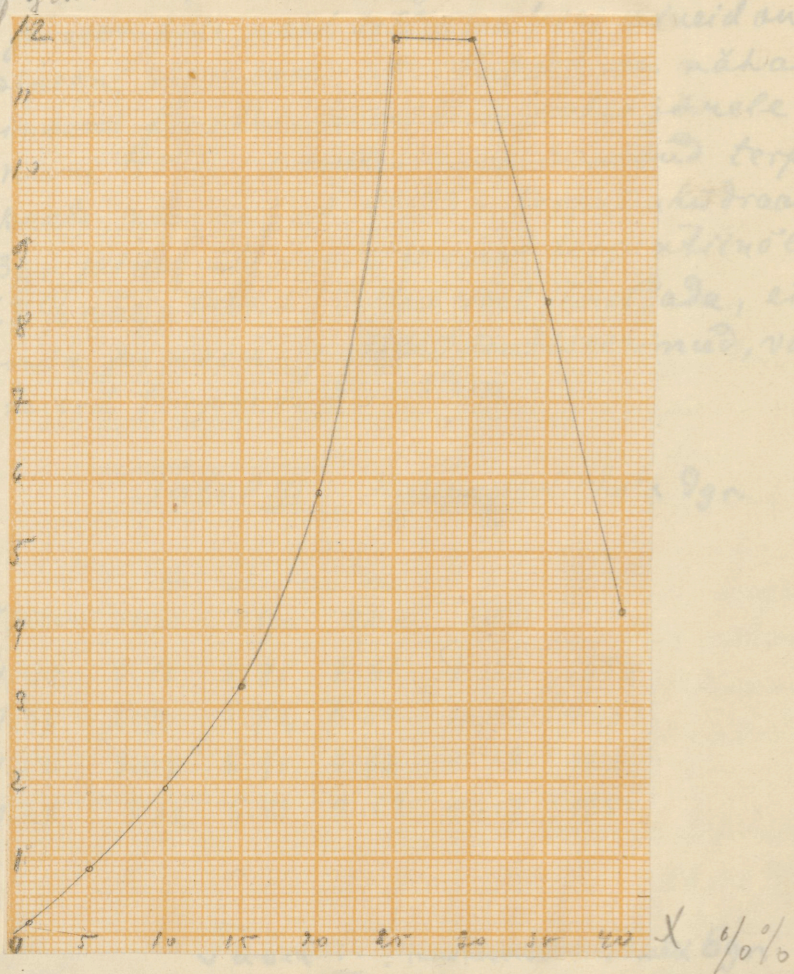


Diagramm №1.

	5%	10%	15%	20%	25%	30%
I	1.04	2.08	3.12	4.16	5.20	6.24
II	1.20	2.40	3.60	4.80	6.00	7.20
III	1.28	2.56	3.84	5.12	6.40	7.68
IV	1.27	2.54	3.81	5.08	6.35	7.62

3. Hüdratiseerimine 25% väävelhappega.

Nagu eelmisest näha hüdratiseerul jõeuen 25% väävelhappe mõjul kounis täielikult, kui arvesse võtta, et terpentiinõli, mis katsete juures tarvitada oli mitte pehkas jõeuen pole, vaid selles ka teisi aineid on, nagu napsineen, dipenteen j.t. Tabel I on näha, et päris jõeueni fraktsioneerimise katse järele on ainult kuni 45%; arvates aga saadud terpiin-hüdraadi peale, näeme, et 11,78g. terpiin-hüdraati vastab 8,43gr. jõeuenile, mis terveest terpentiinõli hulgast 64,8% väija teeks. Sellest võib järeldada, et mitte üksinda jõeuen pole hüdratiseeritud, vaid ka mõned teised terpeenid.

Tabel III. Kaitsekolloidi hulka 9gr.

	Õpäeva	S a a r				
		10p.	15p.	20p.	25p.	30p.
I	1.42	3.10	5.81	8.61	11.20	11.54
II	1.36	2.90	5.72	8.50	11.12	11.33
III	1.50	3.07	5.90	8.78	11.18	11.60
Keskml.	1.43.	3.02	5.81	8.63.	11.17.	11.50

Tabel IV. Kaitsekolloidi hulka 6gr.

	Õp.	S a a r				
		10p.	15p.	20p.	25p.	30p.
I	1.34	2.93	5.22	7.14	9.83	11.06
II	1.20	2.86	5.18	7.23	9.67	10.98
III	1.28	2.80	5.26	7.40	9.70	10.93
Keskml.	1.27	2.86	5.22	7.26	9.73	11.02

Tabel V. Kaitserolloidide hulka 3 gr.

	S a a r					
	5p.	10p.	15p.	20p.	25p.	30p.
I	1.20	1.90	3.39	4.80	6.28	6.72
II	1.09	2.02	3.58	5.11	6.21	6.80
III	1.11	2.06	3.30	4.91	6.36	6.68
Keskem.	1.13	1.99	3.42	4.94	6.28	6.73

Töödud tabelites (III, IV, V) on katsete resultaadid, mis saadud 25% H₂SO₄ hüdratiseerimisel. Nendes katsetes oli terpentiinõli ja happe hulka püüsi, nimelt oli terpentiinõli 15ccm., hapet 9ccm. Reaktsiooni segu homogeniseerimiseks sai aga mitmesugune terpiin-hüdraadi hulka (kaitserolloidide) juuride lisatud.

Nii katsete juures, mis tabel III on töödud oli see 9 gr, tabel IV - 6 gr. ja tabel V - 3 gr.

Hüdratiseerimise juures muutub reaktsiooni segu juba 6-7 päeva jooksul kõvaks. 25 päevalise seismise juures on ta nii kõva, et raske on teda reaktsiooni nõust kätte saada. Oma värvi poolest oli saadud mass nõrgalt kollane.

Nendest andmetest on näha, et hüdratiseerimine 9 gr. (= 69,02% terpentiinõli järel) ja 6 gr (= 46,01%) terpiinhüdraadi juures olekul toimub peaaegu võrdselt, vae pole mitte väga suur. Esimesel juhtumisel on saad 15ccm. terpentiinõli (= 13,04g) - 11,50 gr terpiinhüdraati ehk 83,19% (terpentiinõli peale), teisel juhtumisel aga on saad 11,02 gr. ehk 84,57% Kui aga kaitserolloidide 3 gr terpiinhüdraati (= 23,01%) võtta, siis saame 30 päevalise seismise järel saagi 6,73 gr, mis 57,61% vastab.

mist katses, mis tabel VI on teatud.

Tabel VI.

Terp. õli hulk	Happe hulk 2.5% H ₂ SO ₄ .	Kaitsekoff. h.	Aeg	Saak
15 ccm.	9 ccm.	6 gr.	67 päeva	12.31 gr.
15 "	9 "	3 "	67 "	9.96 "

Põhjuseks, miks pärast hüdratiseerimise lõpurs nii aeglaselt toimub, tuleb muu seas ka reaktiooni segu omaduste muutmist lugeda. Reaktiooni segu muutub lõpurs kõvaks massiks, mida lihti rasne reaktiooni nõust välja võtta. Niisuguses massis on raskemate difфуsioon raskendatud, mis asjatu ameerid hüdratiseerimise kiiruse peale eitarvalt mõjub.

Eelpool katsed näitavad, kuidas hüdratiseerimise peale mõjub kaitserollidins väetud terpiin - hüdraadi hulk. Kuid hüdratiseerimise peale võib mõjuda veel väävelhappe hulk. Tabel VII on teatud katsetest saadud andmed, mis väävelhappe mõju hüdratiseerimise peale näitavad.

Tabel VII

H ₂ SO ₄ 2.5%	5 päeva	10 p.	15 p.	20 p.	25 p.
12 ccm	1.42	3.77	5.99	8.40	11.20
9 ccm	1.43	3.02	5.81	8.63	11.17
6 ccm	0.95	2.44	4.68	8.21	11.64
3 ccm.	0.62	1.32	2.80	6.94	10.41.

2
1

Nendes katsetes oli püsin terpentiinõli ja terpiin-hüdraadi hulk (reaktsioleht), nimelt, terpendiinõli oli väetud, nagu ikka 15cem., terpiinhüdraati-9gr. Muudetud sai H₂SO₄ (25%) hulk. Tabel VII ja diagr. N:3 on näha, et hüdratiseerimine toimub ka vähesema 25% väävelhappe hulga mõjul, kui 9cem. 6 cem. väävelhappe juures läheb alguses hüdratiseerimine küll aeglasemalt, kui 9cem. happe juures, kuid pärast poole hakkab hüdratiseerimise riietus tuisma ja ta kasvab lõpuks suuremaks, kui see 9cem. väävelhappe juures on. Sama 25 päevase hüdratiseerimise juures on koguni suurem, kui see 9cem. väävelhappega hüdratiseerides on.

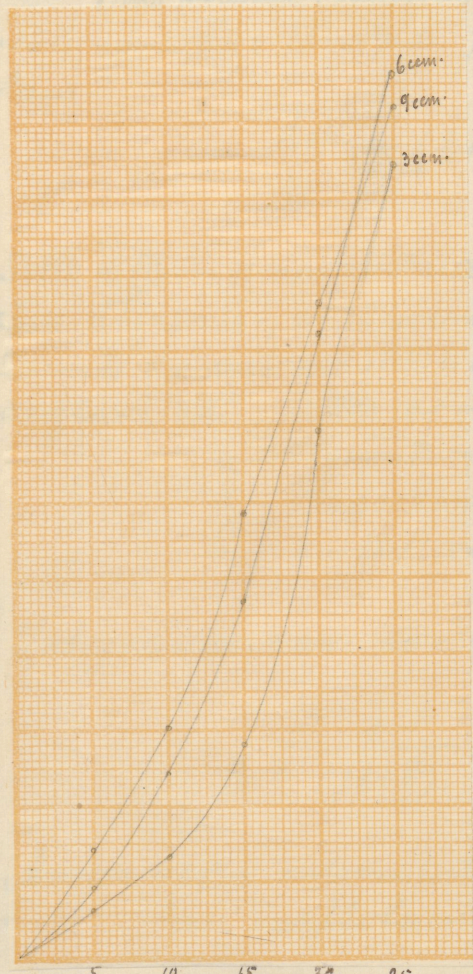


Diagramm N:3

Kui väävelhapped 3cem. 15cem. terpentiinõli peale võtta (see on 5korda vähem), siis toimub hüdratatsioon võrdlemisei halvenini. Reaktsiooni

mass muutub lõpupeale tumepruuniks, mis lasub oletada et siin juba teised nõrval reaktsioonid toimunud on, mis loomulik on, arveste võttes happe kontsentratsiooni reaktsiooni lõpul. Nagu tabel VII näha, terib 3cem. H₂SO₄ (25%) mõjul 25pöev. seismise juures 10,41gr. terpiinhüdraati. Oletame, et merl reaktsiooni segus peaaegu ainult terpiin terib, siis leiame, et

see nõuaks 1.9% cem. H_2O , mille lõttu aga hape ca 60% muutub. Kahtlemata toimuvad misuguse konts. H_2SO_4 mõjul ka teised reaktsioonid, nagu dehüdratiseerimine, polimeeriseerimine j.n.e.

Mis puütub reaktsiooni kineetikasse, siis võib selle väljendamiseks tarvitada järgmist differentsiaal arvlauset:

$$\frac{dx}{dt} = k(b+x)(a-x).$$

Selle differentsiaal arvlause järelpe toimuvad Orloff'i järelpe kõik ühinemis-, oksüdeerimis- ja redutseerimis reaktsioonid, samuti ka autokatalüütilised reaktsioonid, mille kiirus aeglone on. Selles arvlauses tähendavad:

- a - algkontsentratsioon (lähtaino hulka)
- x - reageerunud aine hulka
- b - koefitsient, mida kohaselt valitakse

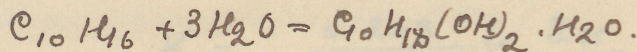
Integreerides saame konstandi jaoks

$$k = \frac{1}{t(a+b)} \ln \frac{a}{a-x} \cdot \frac{b+x}{b}$$

Arvesse võttes naturaalse logaritmi ülevõtmiseks haarilikutesse koefitsienti 0.203, saame

$$k = \frac{0.203}{t(a+b)} \lg \frac{a}{a-x} \cdot \frac{b+x}{b}$$

x - reageerunud aine hulka - väime stöhiomeetriliselt väija arvata järgmiste arvatsiooni põhjal:



136.13

5%ovs

190.178.

EX. 1111. 1911. 1911.

Sellest leiame, et 1gr. terpiinhüdraati vastab 0,7158g. pineemile. Mis a puutub, siis ei vasta see mitte terpentini-õli hulgaale, mis katse jaoks oli võetud, sest rakklemata hõbe selle koosseis mitte ühtlane, mitte näin sellest ei hüdratiseeru terpiinhüdraadiks, vaid teatar osa. Seda võib arvata juba fraktsioneerimisel saadud andmete põhjal (v. tabel I). Tabel VI annab meile 15cem. terpentiniõlist 12,31 gr. terpiinhüdraati 67 päeva jooksul. Võrreldes seda tabel III, kus 30 päeva jooksul - 11,50gr. terpiinhüdraati on tekkinud, näeme, et järavnise 30 päeva (õigeüra: 37p) jooksul juurde on tekkinud ainult 0,81gr. Meie ei üksi mitte palju kui maksimaalselt saaki 12,50gr. peale hindame. See aga teeb kõigest terpentiniõlist - 15 cem. (= 13,04gr.) - 68,63% välja, kui seda terpiinhüdraadi hulka (12,50gr) pineemi peale ümber arvata (= 8,25gr. pineemi). Nii saame siis a jaoks - 8,95. Järgnevas tabelis on arvud K jaoks, kui b jaoks 1,3 võtta.

Tabel VIII

t (päev).	x	n
5	1.02	0.01365
10	2.17	0.01205
15	4.16	0.01342
20	6.78	0.01428
25	7.98	0.01640
30	8.23	0.01470.

Kesk. 0.014083

{ 25% H₂SO₄ - 9cem.
 Terpent. õli 15" "
 Kaitsesoll. (t.h.) 9 gr.

$$K = \frac{0.203}{10.25t} \lg \frac{8.95}{8.95-x} \cdot \frac{1.3+x}{1.3}$$

Tabel IX.

t	x	K
5	0.91	0.01246
10	2.05	0.01180
15	3.74	0.01245
20	5.20	0.01212
25	6.96	0.01310
30	7.89	0.01332
keskm.		0.01254.

$\left\{ \begin{array}{l} 25\% \text{H}_2\text{SO}_4 - 9\text{ccm.} \\ \text{Terpent.õli } 15'' \\ \text{Kaitsekoll. (k.h.) } 6\text{gr.} \end{array} \right.$

K- on arvatud analoogiliselt eelmisele.

Tabel X.

t	x	K
5	0.79	0.01106
10	1.42	0.008711
15	2.45	0.008985
20	3.53	0.008864
25	4.49	0.008557
30	4.82	0.007563
keskm.		0.008956

$\left\{ \begin{array}{l} 25\% \text{H}_2\text{SO}_4 - 9\text{ccm.} \\ \text{Terpent.õli } 15'' \\ \text{Kaitse-koll. (k.h.) } 3\text{gr.} \end{array} \right.$

Kuid see hüdraliseerimise kiiruse konstanti väljäärva-
mise jaoks tarvitatud arvause sell kujul, nagu ta siin
on loodud, pole ainusene. Samuti räämis peisiva suu-
ruse seame K jaoks, kui sellesse arvauseesse veel ite su-
guse koefitsiendi β liiste viime ja seda nimelt a^{2k}
seome; (b jaoks väime siis 1 võtta).

$$K = \frac{1}{t(\beta a + b)} \cdot \ln \frac{\beta a}{\beta a + b} \cdot \frac{b + x}{b}$$

Nii näit., kui β ^{le} tähenduse 1.3 anname, b aga = 1 on, siis saame tabel VIII loodud x suurustele järgmiste tähenduse K jaoks.

Tabel XI.

t	x	K
5	1.02	0.01615
10	2.17	0.01078
15	4.16	0.01100
20	6.18	0.01080
25	7.98	0.01061
30	8.23	0.009106
	Keskem.	0.011408.

{ 25% H₂SO₄ - 9ccm.
 Terp. õli 15 "
 Kaitsekoll. (H.) 9gr.

$$K = \frac{0.203}{11.635 t} \lg \frac{11.635}{11.635 - x} \cdot (1 + x)$$

Et need arvud β ja b jaoks otsitavad on ja praegu-
 sel korral pole veel korda läinud neid siduda katsete
 põhjal saadud andmetega, siis tuleb sellele K peale
 vaadata, kui esialgse katse peale rõõsaleva hüdratiseer-
 imise reaktsiooni kineetika selgitamiseks.

4. Hüdratiseerimine 30% väävelhappe müjul.

Katsed 30% väävelhappega said nõndasamuti korralda-
tud, nagu eelpool 25% väävelhappega. Terpentiin-
õli katses sai võetud 15cem., terpinhüdraati karste-
kolleiohiks 9, 6 ja 3gr. Hüdratiseerimine toimus 21in
kiiremini, reaktsiooni segu tardus kõvaks massiks
juba 4-5 päeval.

Tabel XII

	5päeva	10p.	15p.	20p.	25p.	30p.	$\left\{ \begin{array}{l} 30\% \text{H}_2\text{SO}_4 - 9\text{cem.} \\ \text{Terp.õli } 15\text{cem} \\ \text{Karstak. (t.h.) } 9\text{gr.} \end{array} \right.$
I	2.71g.	7.15g.	10.90	11.52	11.70	11.72	
II	3.00	7.01	10.76	11.38	11.82	11.88	
III	2.59	7.20	10.92	11.41	11.73	11.80	
Keskml.	2.73	7.12	10.86	11.47	11.75	11.80.	

Tabel XIII

	5p.	10p.	15p.	20p.	25p.	30p.	$\left\{ \begin{array}{l} 30\% \text{H}_2\text{SO}_4 - 9\text{cem} \\ \text{Terp.õli } 15'' \\ \text{Karstak. (t.h.) } 6\text{gr.} \end{array} \right.$
I	2.65	5.94	8.94	10.02	10.88	11.62	
II	2.53	6.20	9.10	9.85	10.75	11.50	
III	2.44	6.03	9.11	10.13	10.90	11.59	
Keskml.	2.54	6.06	9.05	10.00	10.84	11.57	

Tabel XIV.

	Späeva	10p.	15p.	20p.	25p.	30p.	
I	1.58	2.91	4.67	6.61	7.42	8.24	$\left\{ \begin{array}{l} 30\% \text{H}_2\text{SO}_4 - 9\text{cem.} \\ \text{Terp. öli} 1\text{Seem.} \\ \text{Kaitsek. (k.h.)} 3\text{gr.} \end{array} \right.$
II	1.67	3.18	4.82	6.63	7.29	8.35	
III	1.70	2.87	4.61	6.80	7.37	8.09	
Keskm.	1.65	2.98	4.70	6.68	7.36	8.33	

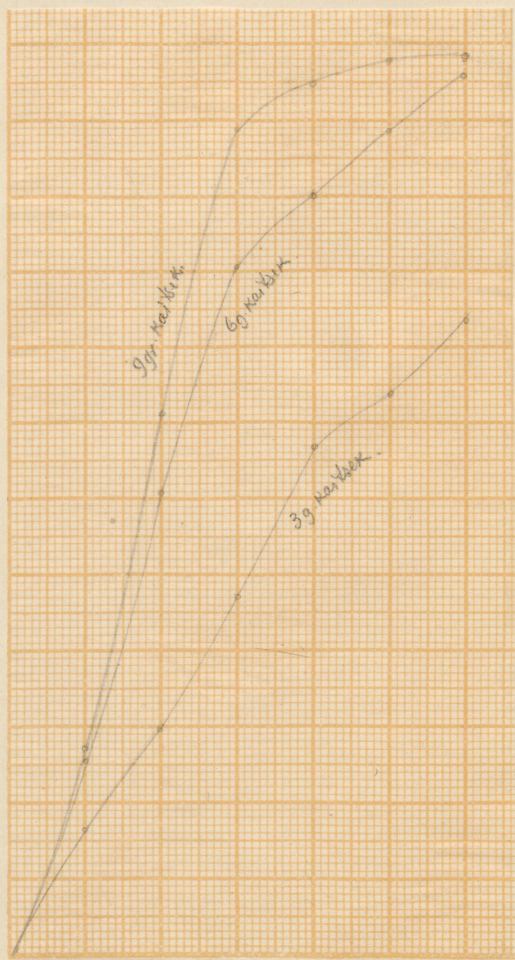


Diagramm N:4.

Tabel XII, XIII, XIV ja diagr. N:4 on näda, et hidratiseerimine 30% väävelhappe mõjul toimub poeju kiiremini, kui see 25% väävelhappega, selle juures samasuguse saagi andes. Mis puhtub kaitsekollaid-terpiinhidraadi hulga kohta, siis on siin niisamuti väike vahet hidratiseerimise kiiruses, kui tarvitada kaitsekollaidis 9gr. (= 6.02% terpentinõli p.) asemel 6gr. (= 46.01% terpentinõli p.) terpiinhidraati. Tarvitades kaitsekollaidis ainult 3gr. terpiinhidraati (= 23.01%), näeme, et hidratiseerimine sünnib küll kiiremini, kui see 25% H_2SO_4 mõjul samasuguste katsete juures, samuti on saak ka suurem, kuid hidratiseerimine on

ikrugi ebatäielne (30 päeva jooksul).

Oma värvi peolest on reaktsiooni mass läpeul tumedam, kui see 25% H_2SO_4 juures oli. Iseloomis on see kinnapastev katsete juures, mis jaha mitu kuud on seistnud.

Kuidas saagi peale 30% vävelhappe hulk mõjub, seda näitavad andmed tab. XV ja diagr. N° 5.

Tabel XV.

t (päev)	30% H_2SO_4 hulk:			
	12cem.	9cem.	6cem.	3cem.
5	2.67g.	2.73	2.01	1.32
10	7.31	7.12	9.70	5.33
15	9.84	10.86	9.86	5.90
20	10.93	11.47	9.34	6.02
25	11.72	11.75	8.60	5.82

$\left\{ \begin{array}{l} 30\% H_2SO_4: 12cem., 9, 6, 3cem. \\ \text{Terp.õli: } 15cem. \\ \text{Kattsek. (t.h.) } 9gr. \end{array} \right.$

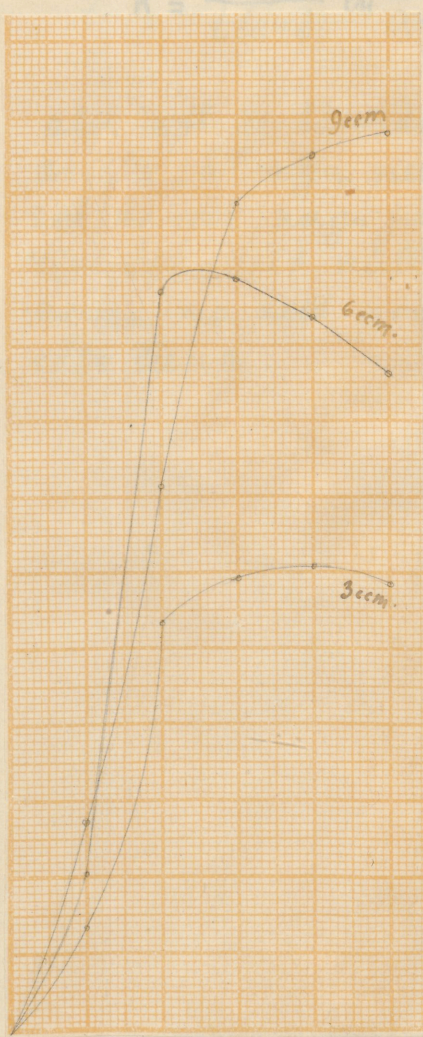


Diagramm N° 5.

Sellest tabelist ja kurvist on näha, et hüdratiseerimine 12- ja 9cem. 30% H_2SO_4 mõjul toimub korrapäraselt ja peaaegu võrdsusega kiirusega ja võrdsust saaki andes. Hüdratiseerimine 6cem. ja 3cem. H_2SO_4 mõjul läheb

ainult teatava piirni ja hakkab siis langema; siin
 tulevad esile juba dehüdratiseerimis- ja t. reaktsioonid,
 mille mõjul tekkinud terpinhüdraat laguneb ja osalt
 terpineoli, osalt olipenteeni j. n. e. annab.

Mis puudub hüdratiseerimise reaktsiooni kineetika
 (30% H₂SO₄ mõjul), siis oleks ka siin, nagu 25% H₂SO₄
 juures, võimalik eelpool toodud arvulause, nimelt

$$K = \frac{1}{t(a+b)} \ln \frac{a}{a-x} \cdot \frac{b+x}{b} \quad \text{ehk} \quad K = \frac{1}{t(\beta a + b)} \ln \frac{\beta a}{\beta a - x} \cdot \frac{b+x}{b}$$

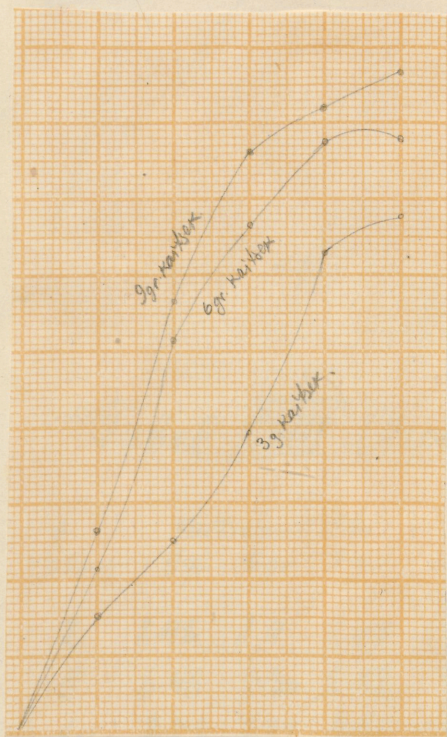
ahil kooste tähtsuste juures b ehk β jaoks - K - väär
 arvata. Et aga need arvud - b ja β jaoks - praegu-
 sel korral, nagu juba eelpool tõhendatud, mitte ekspe-
 rimentaalselt küllalt veel põhjendatud pole, siis
 arvan ka neid praegu asjata olevat siin rahal-
 ette teha.

t (min)	g	g	g
2	2.24	1.13	1.51
5	2.63	1.16	2.50
10	3.60	1.65	3.95
15	4.12	1.78	6.29
20	4.67	1.99	6.77

Terpinhüdraatisaan on
 30% juba veitsen, niimä
 9gr. karbenaalidi (t. h.) juures
 olekul saame lõpärva juures
 2.67gr, mis 66.67% terpinhü-
 draatideest, 6gr karbenaalidi
 juures olekul 7.99gr. ehk 61.27%
 (terpöli peale arvates) ja

5. Hüdratiseerimine 35% H_2SO_4 mõjul.

Hüdratiseerimine 35% H_2SO_4 mõjul pole enam täielik. Siin tuleb juba esite happe kontsentratsioonimõju, mille tõttu reaktsioon ainult teatava piirini, vastavalt teatava happe kontsentratsioonile, võib minna. Rahetes sai nagu eelpoolgi terpentiinõli võetud 15ccm, terpiinhüdraadi kaitsekolloidiks 9gr, 6gr, 3gr, hapet 9ccm, 12ccm, 15ccm. Reaktsioonir mass lõpuks on siin juba palju tumedam kui see 30% H_2SO_4 juures.



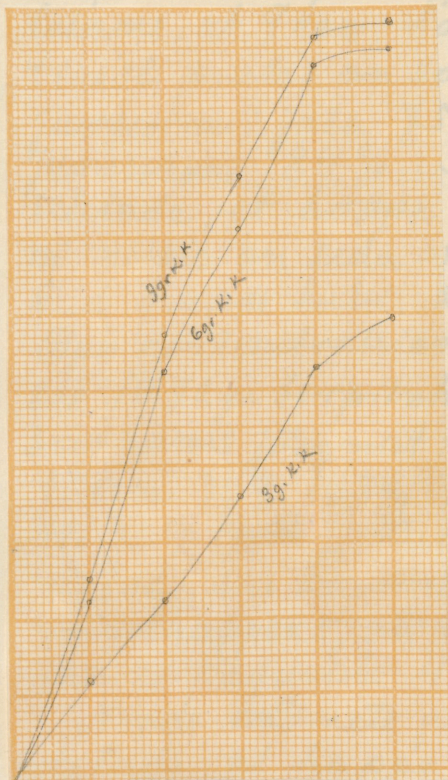
Diagr N.6.

Tabel XVI (Hapet 9ccm).

t (päev).	Kaitsekoll. (t.h.):		
	9gr.	6gr.	3gr.
2	2.64	1.13	1.51
5	5.63	5.16	2.50
10	7.60	6.65	3.95
15	8.18	7.78	6.29
20	8.67	7.99	6.77

Terpiinhüdraadi saak on siin juba veikselt, nimelt 9gr. kaitsekollidi (t.h.) juuresolekul saame 20 päeva jooksul 8.67gr, mis 66.69% terpentiinõlist väljateeb, 6gr kaitsekollidi juuresolekul 7.99gr. ehk 61.27% (terp.õli peale arvates) ja

ja 3 gr. kartsekolleidi juuresolekul - 6.77 gr. ehk 51.92%
(terp. oli peale arvates).



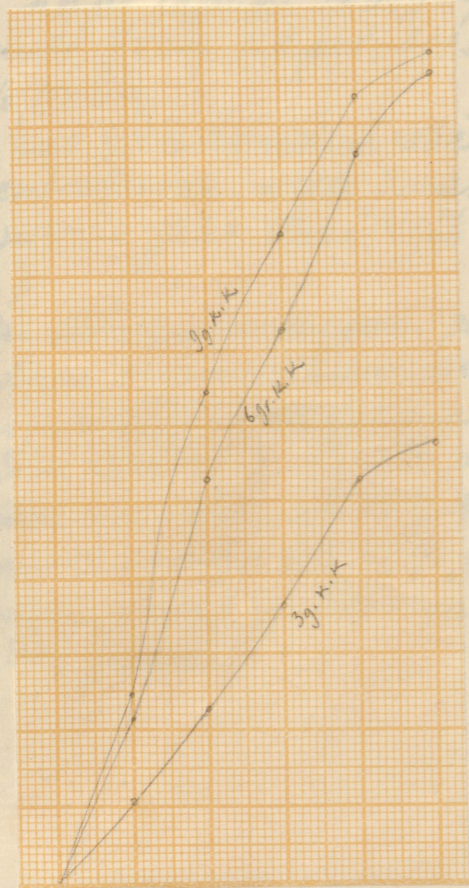
Diagr. №7.

Tabel XVII. (Hapet/100m).

t (päev)	Kartsekolle. (t.h.):		
	9gr.	6gr.	3gr.
2	2.51	2.22.	1.19
5	5.70	5.21	2.23
10	7.82	7.10	3.62
15	9.63	9.24	5.25
20	9.84	9.47	5.96

Tabel XVIII. (Hapet/100m).

t (päev)	Kartsekolle. (t.h.):		
	9gr	6gr	3gr
2	2.46	2.11	1.07
5	6.46	5.30	2.28
10	8.52	7.22	3.61
15	10.31	9.58	5.28
20	10.92	10.62	5.78



Diagr. №8

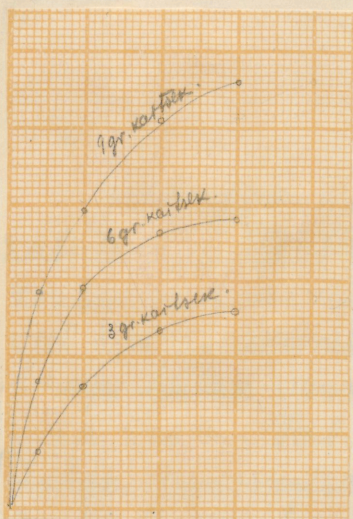
Nend loodud tabelisi (XVI, XVII, XVIII) võrreldes näeme, et happe hulgaga ka saak kasvab. Saaki võetud terpentiinõli peale protsentuaalselt väjäärvates, leiame, et 9cem. happe juuresolekul (15cem. terpeniinõli peale) on saak 66,69%, 12cem. happe juuresolekul juba 75,69%, ja lõpuks 15cem. happe juuresolekul 84%. Seda nähtust võib sellega seletada, et happe lõpu kontsentratsioon reaktsiooni massis on seda suurem, mida suurem oli võetud happe hulk. Kui meie välja arvame happe lõpu kontsentratsiooni reaktsiooni segu kohta, kui see 10.92 gr. terpiinühüdraati (terpiinirujul) annab, siis näeme järgmist: on meil reaktsiooni algul 15cem. 35% H_2SO_4 , reaktsiooni lõpul on ta juba 41.86% H_2SO_4 . Kui meil aga 12cem. hapet oli võetud, siis kontsentreerub hape lõpuks 42.32% väävelhappeks, oli aga ainult 9cem. hapet, siis saame rakunste 48,07% H_2SO_4 .

Nende andmete põhjal, mis siin saadud võib oletada, et happe kontsentratsioon, mille juures (haril. t° juures) hüdratsioon seisma jääb oleks 41,0% - 41,6% vahel (20päeva kohta).

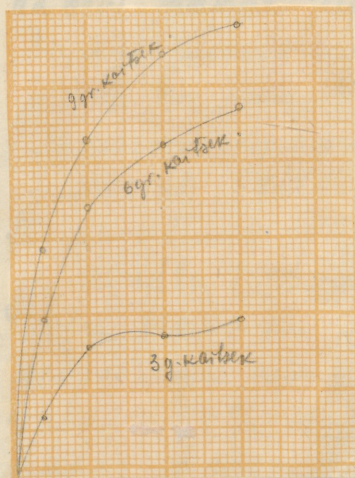
Selle happe maksimaalse kontsentratsiooni peale ei saa aga vaadata, kui teatava konstant suuruse peale teatava temperatuuri juures; see oleks peale temperatuuri veel ajast. Seda tõendavad andmed, mis on toodud tab. II ja XVI. Nendest on näha, et 35% H_2SO_4 20 päevase seismise järele annab saagi 63.69%, kuna 20 päevase seismise järele saame 66.69%. Rohkem kurtavam on see 40% H_2SO_4 juures.

6. Hüdratiseerimine 40% väävelhappe mõjul.

Hüdratiseerimine 40% H_2SO_4 mõjul toimub veel nõrgemini, kui 35% väävelhappe mõjul. Siin hüdratiseerub 15 päeva jooksul ainult ca. 50% sellest hulgast, mis 25% ja 30% väävelhappe juures.



Diagr. N.9



Diagr. N.10.

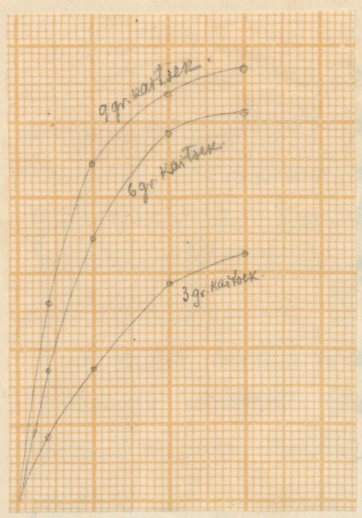
Tabel XIX (Hapet 40cm)

t (päev)	kaitsekoll. (t.h.):		
	9gr.	6gr.	3gr.
2	2.86	1.68	0.76
5	3.93	2.92	1.61
10	5.10	3.64	2.34
15	5.61	3.82	2.60

Tabel XX (Hapet 35cm)

t	kaitsekoll. (t.h.):		
	9gr.	6gr.	3gr.
2	2.89	1.96	0.63
5	4.30	3.40	1.53
10	5.42	4.21	1.70
15	5.80	4.70	1.93

Tabel XXI. (Käpet 15cem).



t (päev)	Kaitsekoll. (x.h.):		
	9gr.	6gr.	3gr.
2	2.60	1.72	0.84
5	4.46	3.44	1.71
10	5.33	4.86	2.85
15	5.70	5.10	3.23

Diagr. N:11

Hüdratiseerimine toimub siin, nagu juba eelpool
 rääkides kuni teatava astmeni, mis happes hulgas ja
 kontsentratsioonist oleneb. 35% H₂SO₄ juures võib
 veel hüdratiseerimist raunis täielikult läbi viia, kui
 happe hulka vastavalt valida. Kuid siin on see
 juba raske. Tab. XIX, XX ja XXI on näha, et happe
 hulga kasvamisega saak vähe kasvab. Nii on
 saak 9cem. happes juures (15cem. temp. oli ja 9gr. karbeks.)
 15päeva jooksul 43.15% terpeentüüdit (5.61 terpeinh.),
 12cem. happes juures 44.61% (5.80 terpeinh.), tähendab
 saagi juurdekasv on ainult 1.46%; 15cem. happes
 juures on saak 43.84% (5.70 terpeinh.), see tähendab
 saak on koguni veikssem, kui see 12cem. happes
 juures oli. (Vale 0.77%). Seda võiks vabest seletada
 temperatuuri kõikumistega. Edaspidised katsed püsiva
 ja kindla temperatuuri juures annavad vabest ka
 siin teatava korrapärasuse. Kui need andmeid
 eelmisega võrrelda, siis on nende vabest raunis suur
 vab: 35% H₂SO₄ juures on saagi vab, mis tekitab
 happe hulga suurendamisega 3cem. võrra -
 8-9%.

Saadud eksperimentaalse materjali põhjal on näha, et pineeni hüdratiseerimine toimub väävelhappe mõjul terpiinhüdraadi kui reaktsiooni segu homogeeniseerija (kartsükollaidi) juuresolekul täiesti rahuldavalt. Kõige paremini ja täielikumalt toimub hüdratatsioon 25% ja 30% väävelhappe mõjul.

Kui meie nüüd vaatame, kuidas mõjub teatava aja saagi peale kartsükollaidi (reaktsiooni segu homogeeniseerija) hulka, siis näeme, et 25% ja 30% H_2SO_4 jaoks 30 päevase seismise järel saadud saagis on jõrgmine

Tabel XXII.

Kartsükoll. hulk	25% H_2SO_4 mõjul:	30% H_2SO_4 mõjul:
	Saagis	
9 gr	11.50 g.	11.80
6 gr	11.02	11.57
3 gr	6.73	8.33

{ Terpentiniõli 15ccm.
Hapet 9ccm.
Aeg - 30 päeva.

6 gr. ja 9 gr. kartsükollaidi (terp. h.) mõju on peaaegu võrdväärne vabalt seisvas ainult hüdratiseerimise kiiruses. Et 6 gr. terpiinhüdraadi juuresolekul seda saaki saada, mis 9 gr. juuresolekul saame on tarvis reaktsiooni segu kauem seista lasta. Seda tõendab tabel VI.

Kuid hüdratiseerimine 3 gr terpiinhüdraadi juuresolekul (= 23.01% terp. õli peale arv.) läheb palju aeglasemalt ja nagu tabel VI näitab, saame 2 kuu seismise järel selle saagi, mis 6 gr. terpiinhüdraadi (= 46.01% terp. õli peale arv.) juuresolekul 25 päeva jaoksul terib.

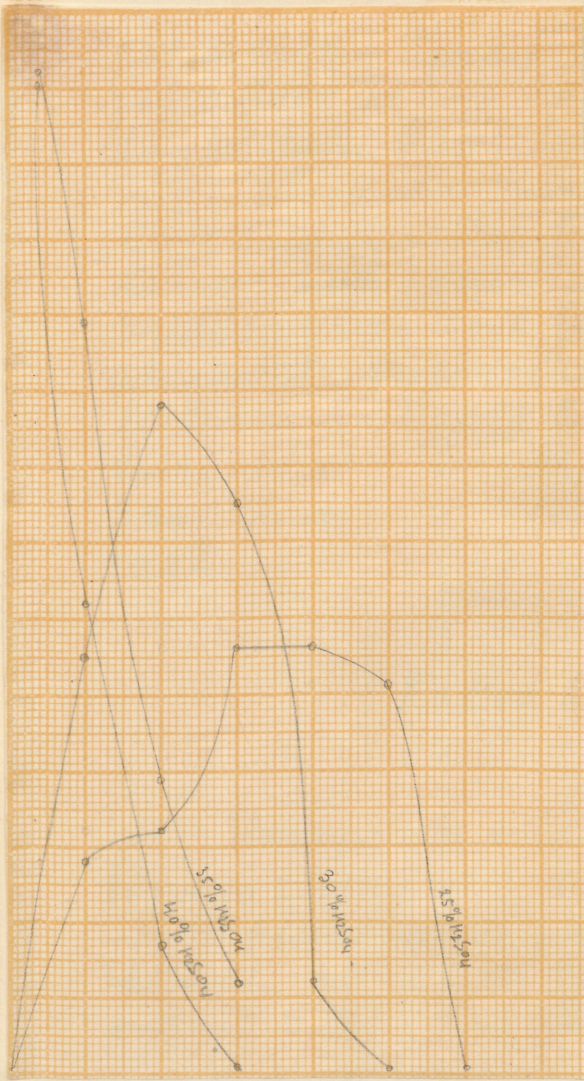
Mii siis, kui võtta reaktsioonisegu homogeniseerimiseks kaitsekollaidins 50-55% terpinhüdraati (terpentiinõli peale), siis on seda küllalt piisavalt hüdratiseerimiseks. Mis happe hulgasse puutub, siis võib võtta 25% H_2SO_4 ca 50%, 30% H_2SO_4 peab aga juba rohkem võtma ja nimelt 70-75%, 35% H_2SO_4 üle 100%. Mis 40% H_2SO_4 puutub, siis on selle juures hüdratiseerimine, kui ka happe hulka tüülist suurendada, ebatavaline harilik temperatuuri juures. Madalamate temperatuuride juures on ka siin tavaline hüdratiseerimine võimalik, kui happe hulka kohaselt valida.

Kui kiirelt hüdratiseerimine mitmesuguse kontsentratsiooniga väävelhappe mõjul toimub, näitab järgmine tabel, milles saak on antud grammides päeva kohta.

Tabel XXIII. { Terpent. õli 15cm.
kaitsekoll. 9gr.
Hape 9cm

H_2SO_4 Kontsentr.	Saak päeva kohta						
	1-2p.	3-5p.	1-5p.	5-10p.	10-15p.	15-20p.	20-25p.
25%	—	—	0.28	0.32	0.56	0.56	0.51
30%	—	—	0.55	0.88	0.75	0.12	0.06
35%	1.32	0.99	—	0.39	0.12	—	—
40%	1.30	0.62	—	0.17	0.07	—	—

Sellest on näha, et hüdratiseerimine on kõige kiirem 35% ja 40% väävelhappe mõjul algusel, nimelt esimese kuni teise päeva jooksul; hüdratiseerimise kiiruse langemine on järsk. Hüdratiseerimine 25% ja 30% on veetsem, kuid kiirus tõuseb teatud punktini ja siis hakkab langema.



Diagr. N: 12.

Selgemalt ja piltlikumalt näitab hüdratseerimise kiiruse tõusu ja langemist mitmesuguste happe kontsentratsioonide juures diagramm N: 12.

Käesoleva töö ülesandeks seadsin ma esialgu peaaegu praktiliselt tüütu, nimelt katsete varal kindlaks teha, kui võrd elujõuline see uus meetod on. Nende andmete põhjal, mis saadud, on kindel, et sellel nii midagi paremu- sed on, kui endisel meetodil, kus reaktsiooni segu homo- geniseerimiseks saepuru tuleb tarvitada, mille juures is- äranis silikis on selle lahu- tamine saadud produktist. Selle lahutamise protsessi juures, mis haviplikult keeva veega eünnib, läheb teatud protsent terpiinhüdraati kaduma; siin peab hoolikasti selle järele vahtama, et hape

täielikult neutraliseeritud oleks. Kuid see on tihti raske, sest osa happest on saepurusse imbumud ja tihti võib lahureaktsioon alguses küll leheline olla, kuid keetmise juures võib see hapuks muutuda. Kui aga niisugusel juhtumisel korrapäraselt tööstuse kontroll püüakse, siis on võimalik suured kaotused terpiin- hüdraadi saagis (osa terpiinhüdraatist muutub terpineooliks). Käesoleva meetodi juures püüdnud need

pojad küljed. Saadud teores terpinhüdraat tsentri-
fugeeritakse, et teda happest ja õlist (järeljäänud) vedesta-
da, võetakse teatud hulka terpinhüdraati jörgmise
hüdratiseerimise jaoks, kuna ülejäänud osa läheb
ümberkristalliseerimisele (enne seda tuleb hape sooda
lahuga neutraliseerida ja tsentrifugeerida). Ümber-
kristalliseerida võib teoreetiliselt terpinhüdraati otsekohel-
alcoholist. Apparatuur on selle meetodi juures ka-
lihtsam, sest jääb ära üks raskematest opera-
tsioonidest - koorterpinhüdraadi lahutamise
soepuust - ja ühes sellega ka sellekohane appa-
raat.

J. Kassed Eesti terpentiinõliga.

Uurimise alla võtsin parema terpentiinõli Puka
tõrva- ja terpentiidõli vahrikust, mis amaaniku lõenduse
järel otsekohesee vee auru abil destilleeritud. See terpen-
tiinõli oli nõrgalt kollakas, $d_{20} = +15.5^{\circ}$, $n_D = 1.4712$,
erikaal 0.861. Frantsioneerimisel andis jörgmist:

Tabel XXIV.

		n_D
150-155°	6,70 %	1.4697
155-157°	8.86 "	1.4680
157-162°	36,13 "	1.4683
162-180°	48,31 "	1.4722

Võrreldes seda tabelit tabel T, näeme, et fraktsioon 155-157^o mis õieti pineemile vastab väga veekene on. See on ka arusaadav, kui silmas pöelda, et meil siin õieti tegemist on "tõrvaterpentinõliga" (kienöl) tõrvaajamise korral produktiga, mitte aga päris terpentinõliga.

Hüdratiseerimise katsete tulemused on toodud järgnevas tabelis.

Tabel XXV

Terpentõli hulk	Terpitiin- kaatsek. h.	30% H ₂ SO ₄ hulk	Saak gr.	Saak % %
15cem	6 gr.	9cem	3.68	28.48%
"	"	"	3.74	28.94 "
"	9 gr.	"	4.21	32.58 "
"	"	12cem	4.14	32.04 "

Nagu sellest näha pole terpitiinhüdraadi saak sellest terpentinõlist "mitte suur, maksimumne saak nendes katsetes on 32.58% õli peale arvates. Peale selle on saadud terpitiinhüdraadi iteraalne lõhn juures, mis küll ümberarvustatiseerimisel piiratudest öra kaob.

Järeldamised õli oli küiesti tume pruun, mis lasel vaigustumist, polimerisatsioonile oletada.

7. Tehniliselt seisukohalt on see meetod palju lihtsam, kui senini kasutatud olev hüdratseerimismeetod saepuru abil, sest

a) selle uue meetodi juures langeb ära üks rasvema-
test operatsioonidest, nimelt, terpiinhüdraadi lahuta-
mine (eraldamine) saepurust;

b) kaotused puhastamise (terpiinhüdraadi) juures on palju väiksemad, sest peamiselt suurem osa kaotust terpiinhüdraadis langeb tööstuses punkt 7a all tähtendatud operatsiooni peale;

c) see viis võimaldab sellepärast ka töötamist palju lihtsama apparatuuriga juures kui endine, nõuab kosta-
vaid ka vähem tähelepanu, energia kulu, ja on sellepärast palju ökonoomisem.

Tartu, 13/III 23.

Paris.

Diss. Tnt.

277440