

Tartu Ülikooli Rohuteaduse Instituut.
Keemia laboratoorium.
Juhataja: Dots. H. PARTS.

Fenoolidest kukersiidi õlis, eriti fraktsioonis 230—270° C.

Dissertatsioon Farmaatsia doktori kraadi saamiseks.

Nikolai Weiderpass.

Oponendid: Prof. A. Rammul,
Dots. P. N. Kogermann,
Dots. H. Parts.

Tartu, 1923. a.

(Avaldatud lisana rohuteaduslises ajakirjas „Pharmacia“ 1924. a.)

H. Laakmann'i trükk, Tartus.
1924.

Tartu Ülikooli Rohuteaduse Instituut.
Keemia laboratoorium.
Juhataja: Dots. H. PARTS.

Fenoolidest kukersiidi õlis, eriti fraktsioonis 230—270° C.

Dissertatsioon Farmaatsia doktori kraadi saamiseks.

Nikolai Weiderpass.

Oponendid: Prof. A. Rammul,

Dots. P. N. Kogermann,

Dots. H. Parts.

Tartu, 1923. a.

(Avaldatud lisana rohuteaduslises ajakirjas „Pharmacia“ 1924. a.)

I. Sissejuhatus.

Vanemad andmed põlevkiviõli üle leiduvad Württembergi kroonikas 1596. a., kus öeldud on, et vedelal kiviõlil, mis keemiker Pantaleon Keller destilleerib, iseäraline arstimise mõju on.

Baieris ja Tiroomis on kiviõli vanast ajast peale inimese ja looma arstimiseks tarvitusel. Tema on head tagajärjed annud suu- ja sõrataudi juures, nii haavade ravitsemisel kui ka üldisel desinfitseerimisel. Ei ole kahtlust, et toorest õlist mõjuvaid aineid eraldada võib ja neist preparaate valmistada, millel toore õlile omane kõrvalmõju, mis tingitud on teistest kõrvalainetest, puudub.

Tähtsamate arstliselt mõjuvate põlevkiviainete hulka kuuluvad kresoolid ja liht fenool (karboolhape).

Nagu Koch'i, Laplancé, C. Fränkel'i ja teiste poolt selgitatud, on kresoolidel kangem desinfitseerimise võim kui karboolhappel, selle juures on nad aga vähem mürgilised kui viimane. Nende 1—3% lahu mõjub juba lühikese aja jooksul mikroorganismide vegetatiivvormide peale surmavalt. Nõnda nimetatud E. Schering'i trikresool, mida haavade ravitsemiseks tarvitatakse, mõjub 3 korda kangemini kui karboolhape.

Bröhme järele mõjub o — kresool kangemini kui karboolhape, ei ole nii ärritav, ei avalda ka nii kahjulikku mõju arstiriistade peale; tarvitatakse 1—2% vesilahuna. Kresoolidest on m — kresoolil kõige kangemad desinfitseerivad omadused, tema järele p — ühendusel ja viimaks o — ühendusel. Toore kresoolide desinfitseeriv mõju on seda suurem mida rikkam tema m — ja vaesem o — ühendusest on.

Inimese organismi peale mõjub aga vähem mürgiliselt m — ühendus, mille põhjal farmakopea toores kresoolis vähemalt 50% m — kresooli sisalduvust nõuab. Gruberi ¹⁾ järele lahustuvad kresoolid vees hariliku temperatuuri juures järgmiselt:

puhas o — kresool	2,5	voluumprots.
" m — " "	0,53	" "
" p — " "	1,8	" "

Kresoolide segu kiviõletõrva õlist — 2,55 voluumprots.

Igas vahekorras lahustuvad kresoolid aga taime-, looma- ja tõrvaõlis; raskemini juba mineraalõlis.

Silmaspidades nende vähest lahustuvust vees, valmistatakse nendest mitmed preparaadid seebilahuna, milles kresooli lahustuvus suurem on kui

vees. Siia kuuluvad niisugused preparaadid, nagu lüsool, kreoliin, niisama on ka teisel teel, näit. kresoolnaatriumiks muutes, katsutud nende lahustuvust suurendada; niisuguste preparaatide hulka kuuluvad solutool, solveool ja teised. Peale puhtkresoolide tarvitakse arstimiseks ka mitmeid kresoolide derivaate, nagu trijoodkresool, monojoodkresool, kresolum salicylicum ja nitroühendusi.

Niisama suure tähtsusega on ka liht fenool (karboolhape, C_6H_5OH), mille tarvitamine üldiselt tuntud.

Silmaspidades tooresainete tarvidust Eestis, mis farmatsöidiliseks otstarbeks kasutada võiks, tekkis minul mõte Eesti kukersiidist saadud tõrva uurida, iseäranis neid lehelises lahustuvaid aineid, mis kogunime „fenooli“ all tuntud on ja mis ka meie kukersiidi destillaadis Winkleri järele leida võib. Nende fenoolide identifitseerimine, mis selgitaks meile nende iseloomu ja millest kahtlemata ole-neb nende fenoolide kasutamise võimalus, puudub siitamaani. Selles sihis uuri-sin õli fraktsiooni, mis 230^0 — 270^0 C piirides destilleerub.

Mis puutub Eesti õlikivi väärtusesse, siis peab C. Gaebert Eesti õlikivi (kukersiidi) kõige paremaks Euroopas ja koguni ilmas.

On aga see nii, siis tõuseb meil Eestis kahtlemata õlikivitööstus, meil saab olema oma õli, mis tähtsaks tooresaineks võiks saada meie tulevasele keemia-farmatsöidilisele tööstusele, kui see oma koosseisu poolest, eriti fenoolide suhtes, osutab kasutamisevõimaluse.

Enne kui oma töö juurde astun, pean oma kohuseks siinkohal tänu aval-dada neile, kes mind selle töö juures nõu ja abiga toetasid. Kõige pealt dot-sent h-ra P. N. Kogermann'ile tema väärtusliste nõuandmistele kui ka litera-tuuri muretsemisele, eriti ingliskeelse, eest.

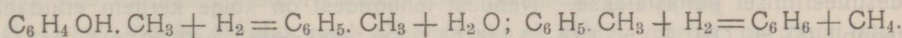
Dotsent h-ra H. Parts'ile tema elava vastutuleku eest, mis tema minu töö juures näitas.

Samuti ka cand. chem. h-ra A. Paris'ile nii mõnegi kasuliku näpu-näite eest.

II. Üldine osa.

Tõrva koosseis on mitmesugustest põhjustest, algusainest, destilleerimise viisist ja temperatuurist. Nii sisaldab madala temperatuuri juures saadud kiviõetõrv suuremal hulgal süsivesinikka ja fenooli, vähesel arvul aga püridiiniluseid. Süsivesinikud seisavad koos Pictet' ²⁾ järele parafiin-süsivesinikkudest, olefiinidest, naftenidest, osalt hüdreeritud ja metüleeritud aromaatsetest süsivesinikkudest, kuni 2% mitmesuguseid alkohole, 0,5% hüdrokinoliini ja hüdropiiridiiniluseid. Bensool, naftaliin ja antratseen, mis kõrge temperatuuri tõrvas leiduvad, puuduvad täiesti madala temperatuuri juures saadud kiviõetõrvas; naftaliin tekib alles 750° C destilleerides. Parafiin-süsivesinikud lagunevad pürogeeniliselt algusel olefiinideks, siis diiolefiinideks ja viimaks aromaatsed süsivesinikkudeks. Naftenid eraldavad juba 500° C juures osa vesinikku, selle juures raskemateks aromaatsed süsivesinikkudeks muutudes. Substitueeritud aromaatsed süsivesinikud eraldavad kuumutamisel külghelaid, nii, näituseks, tekib tsümoool — ksülool — toluool — bensool.

H. Schrader'i ³⁾ järele taanduvad fenoolid kõrge temperatuuri juures süsivesinikkudeks:



Fenoolide protsent tõrvas on ärarippuv tõrva saagist ja destilleerimise viisist, näituseks: madala temperatuuri tõrv, mille saak 10—12% kiviõest, sisaldab 35—50% fenooli, 8—10%-ne tõrvasaak — 25—35% ja 3—5%-ne tõrvasaak 15—25% fenooli.

Lunge ja Schmidt leidsid, et üks ja seesama aine andis Hoffmann-Otto ahjus destilleerimisel 12,23%, kuna aga teises ahjus, n-n. „Bienenkorb-öfen“, 6,93% leelises lahustuvaid aineid.

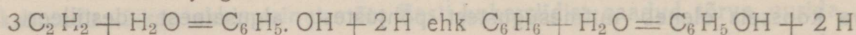
Kõik tõrvas leiduvad ained pole niisugusel kujul ei kiviões ega ka kukerisid olemas, vaid tekivad nendest, nagu juba eelpool tähendatud, pürogeenilisel teel. Nende ühenduste pürogeeniline tekkimine aga on üks keerulisematest probleemidest keemias.

Atsetüleeni kondenseerimine bensooliks, Berthelot' järele, on näidanud, et olefiinidest kuumendamisel võivad aromaatilised ühendid tekkida ja ümberpöörduvalt laguneb bensool teatava temperatuuri juures atsetüleeniks. Nii võivad ka tekkida allüleenist ja krotonüleenist toluool, ksülool, mesitüleen. Anschütz'i ⁴⁾ järele tekib bensoolist ja atsetüleenist naftaliin, naftaliinist ja atsetüleenist — antratseen.

K. E. Schultze⁵⁾ järele tekivad pürogeneetilisel teel kivisöest, gaasi saamisel, suuremal hulgal m — ühendused, vähesel määral teised, näituseks:

Peaainena:		Vähem:	
m — ksülool		o — ksülool	
1: 3: 5 — trimetüülensool		1: 2: 3 ja 1: 3: 4 — trimetüülensool	
1: 2: 3: 5 — tetrametüülensool		1: 2: 4: 5 — tetrametüülensool	
m — kresool		o — p — kresool	
1: 3: 5 — ksülenool		1: 2: 4 — ksülenool	

Kuid fenoolide tekkimise üle on siiski veel vähe selgusele jõutud, arvatakse, et tema järgmiselt tekib:



Sest ajast peale kui kresoolide isomeerid väärtuslise tooresainena värvainete, farmatsöidiliste preparaatide ja m — kresool suitsuta püssirohu valmistamiseks tarvitama hakati, on kresoolide isoleerimine tähtsaks tööpõlluks saanud.

Et üksikute kresoolide keemispunkt teine teisele lähedal seisab, nimelt keeb o — kresool 191° C, m — kresool 203° C ja p — kresool 202° C juures, siis on nende eraldamine destilleerimisel pea võimata, iseäranis p — ja m — ühenduste eraldamine, mida veel see asjaolu raskendab, et nemad seguna mitmesuguses vahekorras ette tulevad, mis kahtlemata mitteühilastest destilleerimisviisist ehk ka, võib olla, teataval määral tooresainest oleneb. (M. Vogel⁶⁾) Nii sisaldab mõnikord trikresool suuremal hulgal o — ja p — ühendust ja vähesel arvul m — ühendust. Kuna harilikult aga m — ühendus ülekaalus on.

Kogu fenoolid eraldatakse tõrvaõlist, neid fenolaatideks muutes, mis siis hapetega lagundatakse (Laurent⁷⁾, Müller⁸⁾). Saadud toored fenoolid sisaldavad harilikult peaaegjalikult liht fenooli (C₆H₅.OH), kresooli ja ksülenooli, mis destilleerimisel puhastatakse. Nendest fenoolidest on kõige kergem eraldada liht fenooli (C₆H₅.OH) k. p. 183—184° C. See eraldamine võib sündida sellekohastes kolonnapparaatides.

A. Friedländer⁹⁾ kasutas fenooli eraldamiseks kresoolidest esimese lahustuvuse omadust aromaatsete süsivesinikkude sulfohapete lahjades lahudes, kuna kresoolid koondatud lahudes lahustuvad. Et fenooli puhtamal kujul saada, tarvitab Müller¹⁰⁾ fenoolide eraldamiseks järgulist fenolaatide lagundamist hapete mõjul. Kõige pealt eralduvad selle juures vaigu- ja tõrvasarnased ained, siis kresoolid ja lõpuks fenool.

Esimene tehniline eraldamise viis on Riehm'i¹¹⁾ poolt antud, mis põhjeneb baariumfenolaatide mitmesuguse lahustuvuse peale.

Keemiatehas Ladenburg¹²⁾ tarvitas baariumhüdrosüüdi asemel lubjapiima. Selle meetodi paremus seisab kõige pealt odava materjaali tarvitamises, ja peale selle on võimalik sel teel suuremal hulgal väärtuslist m — kresooli eraldada. Saadud m — kresoolkaltsiumi sool, vees võrdlemisi raske lahustuvuse tõttu, võib ümberkristalliseerimisel puhastatud saada, kuna vastavat baariumi soola, mis amorfne ja kergesti lahustuv on, pole mitte kerge puhastada.

Värvitehas F. Bayer ja Ko¹³⁾ lisab, o — kresooli eraldamiseks p —

kresoolist, potassi — K_2CO_3 — juurde, mille juures p — kresooli kristalliline kaksikühendus tekib, mis filtreerimisel o — ühendusest eraldatakse.

Lederer'i¹⁴⁾ meetod põhjaneb kresoksiäädikhappe soolade mitmesuguse lahustuvuse peal bensoolis ehk selle happe naatriumsoolade lahustuvuse peal vees.

R. Rüdgers'i¹⁵⁾ järele eraldatakse teatavates tingimustes p — kresool m — kresoolist kindla kristallilise oblikhappe eetrina, kuna m — kresool selle juures ei eeterifitseeru.

Raschig'i¹⁶⁾ järele võib o — kresool mitmekordsel destilleerimisel p — ja m — kresoolidest kolonnparaatides kaunis puhtalt eraldatud saada, kuna viimaseid teine teisest ainult keemilisel teel eraldada võib, nagu nitreerimisel.

Kresoole eraldatakse ka nende sulfohappe kaaliumsoolade järgulisel välja-soolamisel ja kristalliseerimisel. Selle juures saadakse vähene saak, sest et sulfohapete lagundamisel osa fenooli kaduma läheb.

Raschig'i¹⁷⁾ järele kuumendatakse m — ja p — kresoolide segu suurema hulga (kui sulfureerimiseks tarvis läheb) koondatud väävelhappega, kus siis seismise juures p — kresoolsulfohappühüdraat, vähese vee juurde lisamisel, välja kristalliseerub, millest sulforühma lagundamisel vaba p — kresool saadakse, kuna m — kresool sulfohappe lahusse jääb. Sealt võib teda ka trinitro — m — kresoolina saada.

Raschig¹⁸⁾ on p — ja m — kresoole lahutanud üksteisest nende sulfohapete kaudu, neid ülekuumendatud veeauruga käsitades, mille tagajärjel m — kresoolsulfohape $120-130^{\circ}C$ juures m — kresooliks ja väävelhappeks laguneb, kuna aga p — kresoolsulfohape $140-160^{\circ}C$ juures laguneb

Eelpool lühidalt tähendatud meetodid ja ka teised on kõlbulikud peaasjalikult fenoolide tehniliseks lahutamiseks, kuna täpipealsed kresoolide eraldamise meetodid, mis uurimislaboratoriumides võiks tarvitada, puuduvad.

Õlikivi juurde astudes peab tähendama, et õlikivi väärtus on väga mitmesugune ja see oleneb tema koosseisust, mis samuti mitmesugune võib olla, mitte ainult mitmesugustes kohtades, vaid tema koosseis võib muutuda ka ühes ja sellesamas kohas.

R. Hehn¹⁹⁾, kes 1871. a. Eesti õlikivi on analüeerinud, sai järgmised andmed:

I. Tabel.

$CaCO_3$	18,41%
$MgCO_3$	0,12%
Al_2O_3 . Fe_2O_3	0,33%
SiO_2	17,90%
Bituumen	60,33%
SO_3	0,03%
H_2O	2,20%
	<hr/>
	99,32%

Kohtlas leiduvate kihtide koosseis on prof. M. Wittlich ja S. Weshnjakow'i²⁰⁾ järele järgmine:

II. Tabel.

Erikaal	1,536 — 1,903.
H ₂ O	1,3 — 3,1 ⁰ / ₀ .
C	21,0 — 37,5 ⁰ / ₀ .
H	2,5 — 4,5 ⁰ / ₀ .
O	6,2 — 10,1 ⁰ / ₀ .
N	0,06 — 0,1 ⁰ / ₀ .
S	0,4 — 1,5 ⁰ / ₀ .
CO ₂	8,6 — 13,1 ⁰ / ₀ .
SiO ₂	9,4 — 28,4 ⁰ / ₀ .
Fe ₂ O ₃	1,3 — 2,9 ⁰ / ₀ .
Al ₂ O ₃	2,1 — 6,8 ⁰ / ₀ .
CaO	11,9 — 16,8 ⁰ / ₀ .
MgO	0,5 — 1,4 ⁰ / ₀ .
Na ₂ O K ₂ O	1,0 — 3,1 ⁰ / ₀ .
P ₂ O ₅	vähesel arvul.

P. N. Kogerman'i¹⁹⁾ järele sisaldab Eesti kukersiit 20—50⁰/₀ tuhka, mille koosseis järgmine:

III. Tabel.

SiO ₂	18,9 — 55,7 ⁰ / ₀ .
Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃	2,2 — 45,3 ⁰ / ₀ .
CaO	5,4 — 55,0 ⁰ / ₀ .
MgO	0,35 — 8,5 ⁰ / ₀ .
SO ₃	0,96 — 12,1 ⁰ / ₀ .
P ₂ O ₅	0,34 — 1,80 ⁰ / ₀ .

Orgaanilisi aineid sisaldavad, prof. M. Wittlich ja S. Weshnjakow'i²⁰⁾ järele, Kohtla õlikivid järgmistes piirides:

IV. Tabel.

Kogu protsent — 21,8—51,5 ⁰ / ₀	
Orgaaniliste ainete koosseis	
C	70,5—72,4 ⁰ / ₀ .
H	8,2— 8,7 ⁰ / ₀ .
O	18,7—21,0 ⁰ / ₀ .
N	0,2— 0,3 ⁰ / ₀ .

A. Schamarin²¹⁾ on Eesti õlikivi orgaanilisel analüseerimisel järgnevad andmed saanud:

V. Tabel.

Kuiva toore õlikivi peale.		Tuhata orgaanilise aine peale.	
C	29,76 ⁰ / ₀ .	C	70,52 ⁰ / ₀ .
H	3,07 ⁰ / ₀ .	H	7,21 ⁰ / ₀ .
N	0,12 ⁰ / ₀ .	N	0,29 ⁰ / ₀ .
O	9,25 ⁰ / ₀ .	O	21,98 ⁰ / ₀ .
tuhka	37,25 ⁰ / ₀ .		
CO ₂ + H ₂ O	20,66 ⁰ / ₀ .		

P. Kogerman'i¹⁹⁾ järele on kukersiidi orgaaniliste ainete koosseis järgmine:

VI. Tabel.

C	71,58 ⁰ / ₀ .
H ₂	7,40 ⁰ / ₀ .
N	0,48 ⁰ / ₀ .
S	1,50 ⁰ / ₀ .
O ₂	19,04 ⁰ / ₀ .

Eesti õlikivi destilleerimisel on saadud järgmised andmed:

VII. Tabel.

Helmersen'i poolt.²²⁾

Leiduvaid aineid	70,06 ⁰ / ₀ .
Koksi	11,08 ⁰ / ₀ .
Tuhka	18,76 ⁰ / ₀ .

VIII. Tabel.

R Hehn'i poolt.¹⁹⁾

Õli	12,9—20,0 ⁰ / ₀ .
Koksi	44,6—66,6 ⁰ / ₀ .
H ₂ O	} 25,2—30,5 ⁰ / ₀ .
Õli	

IX. Tabel.

Prof. M. Wittlich ja S. Weshnjakow'i poolt.²³⁾

Leiduvaid aineid	38,2—60,1 ⁰ / ₀ .
Koksi	2,9—9,7 ⁰ / ₀ .
Tuhka	36,0—56,0 ⁰ / ₀ .

Leiduvate ainete hulk oleneb õlikivi kihist, mida järgmine tabel (X) selgitab.

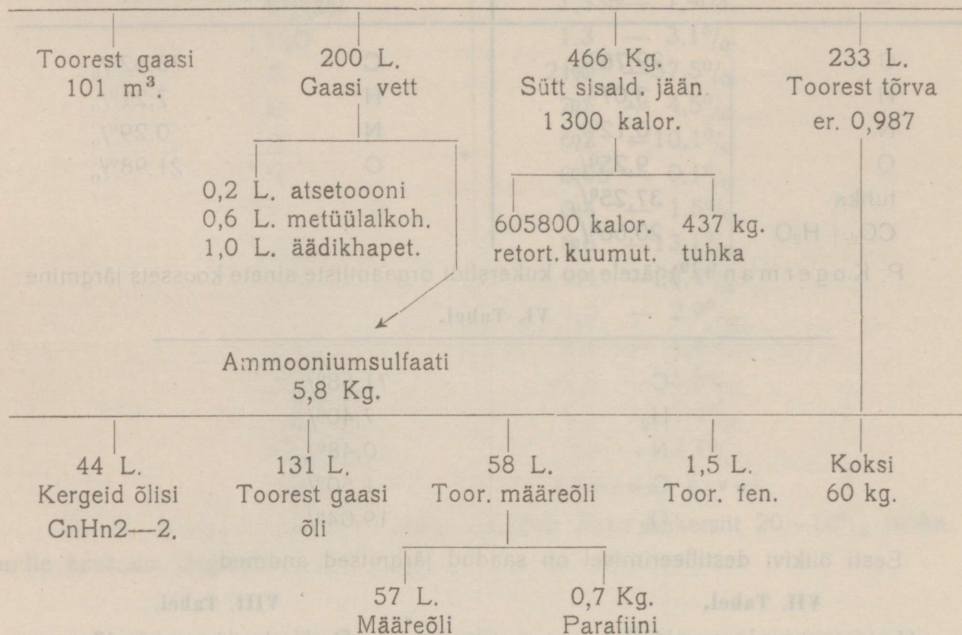
X. Tabel.

P. N. Kogerman'i poolt.¹⁹⁾

Kihi №	Leiduvate ainete % ⁰ / ₀
I	58,4 ⁰ / ₀ .
II	50,7 ⁰ / ₀ .
III	51,8 ⁰ / ₀ .
IV	56,9 ⁰ / ₀ .

Winkler²³⁾ on ühe tonni kukersiidist, mis 13,7% niiskust sisaldas, järgmised ained isoleerinud:

XI. Tabel.



Tooresõli saamine Kohtlas sünnib madalal temperatuuril sisemise küttega 500° C. ligidal. Kuid süsteemi iseäraldus on see, et temas põlemisvõõ mitte generaatori sees ei ole, vaid väljaspool. Destillatsiooniks tarvisminevat soojust annab generaatori kõrval seisev eelsoojendaja. Selles põleb generaatorist tulev õlivaba tuharikas koks. Õhu juurevoolu reguleeritakse nii, et vaba õhk (hapnik) võimalikult generaatorisse ei pääseks. Eelsoojendaja suitsugaasid lähevad generaatorisse alt sisse, tõusevad temas üles, tungides igalpool kivi osadesse. Ühes nendega tõusevad alt kaasa destillatsiooni võõs saadud õliaurud ja gaasid. Generaatorist satuvad nad jahutajasse. Jahutamist toimetatakse veega. Peale jahutaja on ekshaustor ülesseatud, mis auru läbi terve süsteemi imeb. Ekshaustorist läbimines satuvad nad veel õlieraldajasse (Teerscheider), mille ülesanne on gaasidest väljaeraldada neid viimaseid õlipiisku, mis udu näol gaasidega kaasa lähevad. Eraldajast lähevad gaasid, mis ei ole kondenseerunud, eelsoojendajasse põletamiseks. Temperatuuri reguleerimiseks on tarvistel kohtadel termoelemendid ja termomeetrid olemas. Destillatsiooni käigu ülevaateks on veel manomeetrorud igal üksikul osal olemas.

Et lämmastikuprotsent kivis väikene (kuni 0,4% kuiva kivi peale), siis ei ole ammooniumsulfaadi saamist sisseseatud.

Kohtla andmete järele annab põlevkivi 20% tooresõli, mille elementaaranalüüs sealse laboratooriumi andmete põhjal on järgmine:

C — 81,26%; H — 10,15%; O — 7,26%; S — 1,08%; N — 0,25%.

Eesti õilikivi tõrva üksikud ained on veel vähe selgitatud.

Paremad Shoti õlikivid annavad kuumutamisel 25% lenduvaid aineid. Jääk sisaldab 70% tuhka ja 5% C. Kivi sisaldab 1,4% S, C — 19%, H — 3% ja NO — 5% (Graefe²¹).

Üksikutest ainetest sisaldab Shoti õlikivist saadud kresootõli 5—6% fenooli (C₆H₅OH); 12—15% o — kresooli; 30—35% m — kresooli ja 30—35% ksüleenooli (F. Gray²³).

Mis Shoti õlikivist saadud fenoolidesse putub, siis on saadud:

XII. Tabel.

Kresootõlist.

Fenooli	5—6%
o — kresooli	12—15%
m — kresooli	15—17%
ksüleenooli	15—17,5%
kvajakooli	jäljed.
Fenooli, mis üle 230 C keevad	16%

III. Eksperimentaalne osa.

1. Toore tõrva omadused.

Oma katsete ja uurimiste jaoks tarvitasin Kohtla kukersiidi tõrva, mis eel-
pool kirjeldatud meetodi järele on saadud.

Selle tõrva erikaal 1,099—15⁰ C juures, määrates Westphal-Mohri kaa-
lude abil. Õli fraktsioonide kindlakstegemiseks tarvitasin Engler-Levin'i ²⁰⁾
meetodi, mille juures järgmiselt toimetasin.

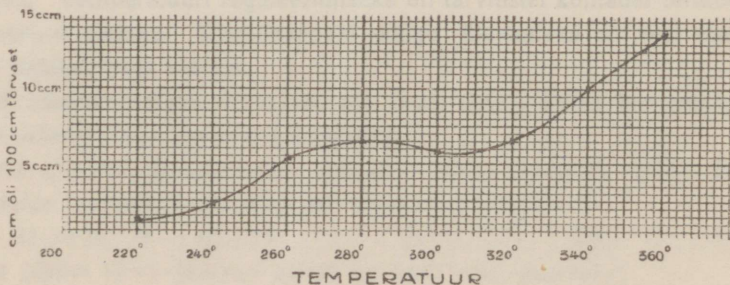
Klaasist destilleerimiskolbi, mille kaela pikkus 15 cm., läbimõõt 1,6 cm.,
valasin 100 ccm. toorest tõrva. (Kraadiklaasi kinnitasin korgi abil nii et alumine
ots elavhõbedaga natukene madalamal aurülemineamise toru kohast asus,
mis tõrva pinnast 9 cm. kõrgel seisis. Aurülemineamise toru oli 10 cm. pikk
ja nurk mis tema kolbi kaelaga moodustas oli 75⁰). Destilleerimiskolbi ühen-
dasin jahutajaga, mis 45 cm. pikk oli.

Esiotsa kuumendasin kolbi asbest võrgu peale kuni 150⁰ C, pärast aga
paljal tulel. Destilleerimise kiirus oli 2 ccm. minutis. Kuni 200⁰ C õli pea-
aegu üle ei läinud. Peale 200⁰ C sain õli fraktsioonid, millede hulk järgnevast
tabelist ja kurvist näha on:

XIII. Tabel.

Toores tõrv	Erikaal 15 ⁰ C	Saadud õli hulk ccm.							
		200— 220 ⁰ C	220— 240 ⁰ C	240— 260 ⁰ C	260— 280 ⁰ C	280— 300 ⁰ C	300— 320 ⁰ C	320— 340 ⁰ C	340— 360 ⁰ C
100 ccm.	1,099	1,2	2,2	5,3	6,5	5,4	6,4	10,0	13,75

I. Kurv.



Oma värvi poolest olid madalamad fraktsioonid nõrgalt kollased, kõrgemate temperatuuride fraktsioonid aga tumedamad ja oma konsistentsi poolest venivamad.

2. Fraktsioon 230—270° C isoleerimine ja koosseis.

Fraktsiooni 230—270° C isoleerimiseks fraktsioneerisin toorest tõrva aparaadis, mis koosseisis 2,5 liitrisest punasest vasest retordist, jahutajast, millel punasest vasest jahutamise toru oli ja fraktsioonide jagajast, mis ka vasest oli. Toorest tõrva võtsin fraktsioneerimiseks 100 kg. Alguses kuumendasin kuni 150° C hariliku rõhumise all, et vett tõrvast eraldada, mida tema kuni 1% sisaldas ja mis raskendas destilleerimist. Oli vesi eraldatud, destilleerisin edasi 60 mm. rõhumise all. Niiviisi saadud õli oli nõrga rohekas-kollase värviga, mis aja jooksul seistes roosakaks muutus. Saak oli 80%.

Saadud õli füüsikalistest omadustest määrasin erikaalu, viskositeedi ja leekpunkti. Erikaal oli 15° C juures 0,8922 (Westphali kaale tarvitades).

Viskositeet, Engler'i²⁷⁾ aparati tarvitades, oli 20° C juures 1,442.

Leekpunkt oli, Martens-Pensky²⁷⁾ aparadiga määrates, 83° C. Saadud andmed on järgnevas tabelis tähendatud:

XIV. Tabel.

Õli fraktsioon.	Erikaal	Viskositeet	Leekpunkt
230—270° C	0,8922	1,442	83° C

Peale nende füüsikaliste omaduste määrasin veel õli väävlisisalduse Carius'e²⁸⁾ meetodi järele, mida toimetasin raskesti sulavas klaasist torus, millel üks ots kinni oli joodetud. Toru pikkus oli 50 cm., läbimõõt 2 cm. ja seinte paksus 2 mm. Sellesse torusse valasin 2 ccm. salpeeterhapet (HNO₃), erikaal 1,5, mis täiesti väävelhapest (H₂SO₄) vaba oli.

Peale seda mahutasin torusse väikese klaasist torukese, mille pikkus 5 cm. ja läbimõõt 3 mm. oli; torukesesse kaalusin 0,5 gr. üleval nimetatud õli fraktsiooni. Siis sai ettevaatlikult ülemine toru ots kinni joodetud. Peale selle mahutasin torud asbestpaberis kuumendamise ahju.

Alguses sai kuumendamine niiviisi reguleeritud, et temperatuur esimese 3 tunni jooksul üle 200° C ei tõusnud, järgmise 3 tunni jooksul 250° C. Et aromaatiliste ühenduste lagunemine 250—300° C juures sünnib, siis kuumendasin torusi kuni 270° C, kogu kuumendamine kestis 10 tundi. Peale selle lasksin ahju ära jahtuda, võtsin torud ettevaatlikult välja ja asetasin külmetamis

lahusse, mis jääst ja soolast koos seisis, et torude sisemist rõhumist vähendada ja seliega lõhkemist avamise juures ära hoida. Avatud torust valasin vedeliku soolhappe (HCl), aurutasin vedelikku mitu korda soolhappega, et salpeeterhapet kõrvaldada. Jäägi lahjendasin veega kuni 200 ccm. ja sadestasin keemise juures kuuma BaCl_2 lahuga. Selle juures sain:

I) 0,0363 BaSO_4 , mis vastab 0,996% S

II) 0,0361 " " " 0,990% S

keskmiselt 0,993% S.

Peale selle määrasin nimetatud fraktsioonis C, H_2 ja O_2 protsendid.

Põletamine sündis klaasist torus, mille pikkus 80 cm. ja läbimõõt 15 mm. oli. Et õli väävelts sisaldas, siis tarvitasin seatinakromaati (PbCrO_4). Ahi mida tarvitasin oli 70 cm. pikk.

I. Ainete võetud 0,2240 gr. Saadud CO_2 0,6852 gr., H_2O 0,2256 gr.

II. Ainete võetud 0,1156 gr. Saadud CO_2 0,3532 gr., H_2O 0,1135 gr.

Saadud:

Keskmine protsent:

I. C 83,40% II. C 83,30%

C 83,35%

H 11,18% H 10,88%

H 11,03%

Saadud andmed on järgnevas tabelis tähendatud:

XV. Tabel.

Õli fraktsioon	S	C	H	O
230—270° C	0,993%	83,35%	11,03%	4,55%

3. Fenoolide eraldamine.

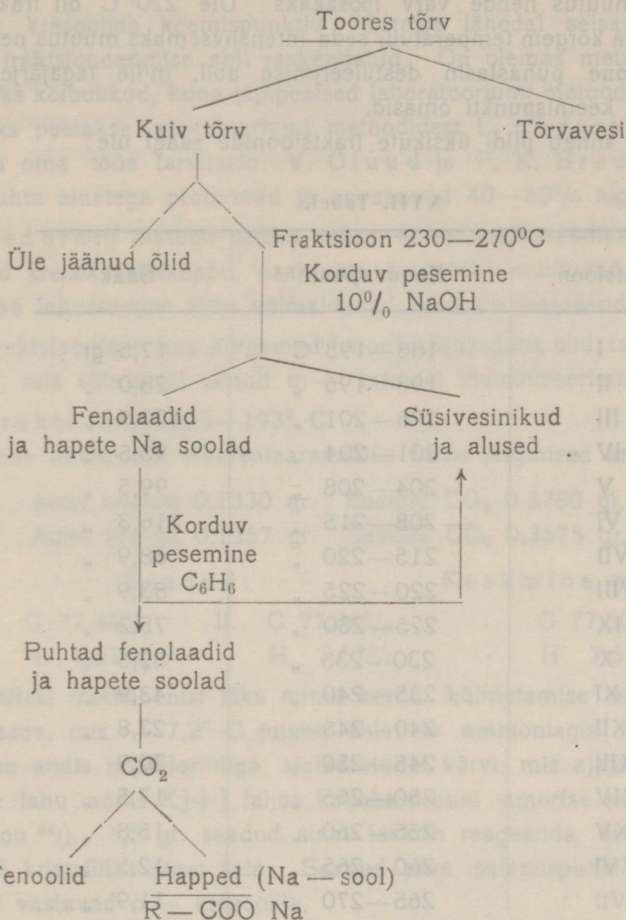
Saadud õlist eraldas fenoolid järgmiselt. Õli loksutasin 4 korda 10% naatriumhüdrosüüdi lahuga ja nimelt võtsin 100 ccm. õli peale 50 ccm. naatriumhüdrosüüdi lahu. Saadud fenolaadid ekstraheerisin bensooliga, et süsivesinikka fenolaatidest eraldada.

Peale ekstraheerimist puhastas fenolaate veel ülekuumendatud veeauruga, et ülejääänud lisaaineid kõrvaldada.

Niivisi puhastatud fenolaadid said CO_2 mõjul lagundatud. Saadud fenoolid said veel üks kord fenolaatideks muudetud ja uuesti sõehapu gaasi abil lagundatud, mis juures toore fenoolide saak 1,600 gr. oli, ehk 20% kogu fraktsioonist.

See eraldamise käik on järgnevas skeemis kujutatud:

XVI. Tabel.



Eraldatud fenoolid kuivatati veeta Na_2SO_4 abil ja ekstraheeris absoluutse eetriga. Eetri eraldas destilleerimisel, peale selle jäi 1400,0 gr. fenooli, mis 17,5% on kogu õli fraktsioonist. Fenoolid fraktsioneeris 3^o kuni 7^o C piirides.

Fraktsioneerimiseks tarvitasin selleks otstarbeks konstrueeritud kolbi. Et korkide tarvitamist ära hoida, kinnitasin lihvitult kolbi külge 45 cm. pikkuse toru, mille alumine jagu klaasist kuulidega oli täidetud, 13 cm. kõrgusel kolbist, nõnda nimetatud ülemine tsoon kinnitasin 1 m. pikkuse aurülemine toru. Selle toru panin jahutajast läbi. Nii siis jäi 32 cm. ülemale poole aurülemine toru, mis garanteeris, et kork, millega kraadiklaas oli kolbi külge kinnitatud, fenoolide aurudest peaaegu puutumata jäi. Fraktsioneerimist toimetasin 60 mm. rõhumise all.

Fraktsioneeris kuni 270^o C, mille juures 1200,0 gr. destillaati sain, mis 15% kogu fraktsioonist välja teeb. Järele jäi 200,0 gr., mis peale 270^o keeb ja milles 12,5% naatriumsulfaati leidis.

Saadud fenoolid olid kuni 220°C ilma värvita tüübilise fenoolide lõhnaga, kuid aega mööda muutus nende värv roosakaks. Üle 220°C oli fraktsioonide värv kollakas, ja mida kõrgem temperatuur seda intensiivsemaks muutus nende värv.

Neid fraktsioone puhastasin destilleerimise abil, mille tagajärjel nemad enam-vähem kindla keemispunkti omasid.

Järgnev tabel annab pildi üksikute fraktsioonide saagi üle:

XVII. Tabel.

Fraktsioon	Keemispunkt	Saak
I	188—193 ⁰ C	17,5 gr.
II	193—196 „	28,0 „
III	196—201 „	120,5 „
IV	201—204 „	93,5 „
V	204—208 „	99,5 „
VI	208—215 „	116,3 „
VII	215—220 „	68,9 „
VIII	220—225 „	83,9 „
IX	225—230 „	75,2 „
X	230—235 „	52,5 „
XI	235—240 „	43,9 „
XII	240—245 „	23,8 „
XIII	245—250 „	20,9 „
XIV	250—255 „	17,5 „
XV	255—260 „	15,8 „
XVI	260—265 „	12,5 „
XVII	265—270 „	11,9 „

Jäägis, mis üle 270°C kees ja minu töö juures kõrvalise tähtsusega oli, määrasin peale sellekohase puhastamise, ainult C ja H_2 , mille juures järgmised andmed sain:

I. Ainet võetud 0,1150 gr. Saadud CO_2 0,3621 gr. H_2O 0,0596 gr.

II. Ainet võetud 0,1263 gr. Saadud CO_2 0,3972 gr. H_2O 0,0648 gr.

Saadud: Keskmise protsent:

I. C 85,86% II. C 85,76% C 85,81%

H 5,75% H 5,70% H 5,72%

Aine põletamiseks tarvitasin PbCrO_4 .

Et teada saada, kas meil fenoolide hulgas ka alküleeritud fenoolide pole, mis näit. puu tõrvas ette tulevad, katsusin metcksüül rühma Zeisel'i ²⁹⁾ meetodi järele määrata, mis aga negatiivse resultaadi andis.

Karboolhapet (liht fenooli $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) määrares Müller'i ³⁰⁾ meetodi järele, mis selles seisab, et fenolaatidest järgulisel 5-n. soolhappe juurde lisamisel karboolhape viimasena eraldub, sain negatiivse tagajärje.

4. Üksikute fraktsioonide analüüs.

Et kresoolide keemispunktid üksteise lähedal seisavad, on nende eraldamine fraktsioneerimise abil raskendatud. On olemas meetodid, mis tehniliseks otstarbeks kõlbulikud, kuna täpiseks laboratooriumi meetodid puuduvad. Soovitatavamaks peetakse laboratooriumi meetodidest L. Lederer'i³¹⁾ meetodi, mida ka mina oma töös tarvitsin. V. Gluud ja P. K. Breuer³²⁾ on seda meetodi puhta ainetega proovinud ja on saanud 40—60% algusainest tagasi.

Lederer'i meetod seisab selles, et monoklooräädikhape ja NaOH abil kresoolid kresoksiäädikhapu naatriumi sooladeks muutuvad, need aga oma mitmesuguse lahustuvuse tõttu võimaldavad üksikute isomeeride lahutamise.

Fraktsioonides, kus kõrgemad fenoolid lisaseguna olid, tarvitsin Raschig'i³³⁾ meetodi, mis võimaldab ainult m — kresooli identifitseerimist.

Fraktsioon 188—193° C.

Selle fraktsiooni elementaaranalüüs andis järgmised andmed:

- I. Ainet võetud 0,1330 gr. Saadud CO₂ 0,3780 gr., H₂O 0,0912 gr.
 II. Ainet võetud 0,1257 gr. Saadud CO₂ 0,3575 gr., H₂O 0,0869 gr.

Saadud:

Keskmine protsent:

I. C 77,44%	II. C 77,56%	C 77,50%
H 7,61%	H 7,67%	H 7,64%

Sellest fraktsioonist läks minul korda külmetamise teel 6,2 gr. kristallilist ainet saada, mis — 7,2° C juures sulas ja ammoniagis ei lahustunud. Saadud aine andis raudkloriidiga sinikasviolett värvi, mis ajajooksul segaseks läks; leheline lahu andis KJ+J lahus kollakaspruuni amorfse sademe (o — kresooli reaktsioon³⁴⁾). 1,5 gr. saadud ainet lasksin reageerida broomveega, mille juures 0,75 kristallilist ainet sain. Saadud aine sulamispunkt oli 79,5° C. Need andmed vastavad o — kresoolile.

Nende kristallide analüüs andis järgmise tagajärje:

Ainet võetud 0,1150 gr. Saadud CO₂ 0,3275 gr., H₂O 0,0785 gr.

Saadud: Välja arvatud C₇H₈O peale:

C 77,66%	C 77,70%
H 7,58%	H 7,40%

Et fraktsioon muutmata jääks, lisasin ülejäänud eraldatud kristallid fraktsioonile juurde. Siis võtsin 15,0 gr. fraktsiooni, lisasin 100 ccm. 25% naatriumhüdrosüüdi lahu ja 27,0 gr. monoklooräädikhapet juurde; saadud segu soendasin aurvannil 2 tundi. Peale selle jahutasin saadud ainet külmetamise lahus, et p — ühendust eraldada. Ajajooksul tekkinud sademe eraldas vedelikust, lahustasin vees ja valasin lahjendatud soolhappesse.

Sadenenud p — kresoksiäädikhape eraldas, pesin veega ja kuivatasin. Saadud aine sulamispunkt oli 135,7° C, saak — 0,291 gr., mis 1,26% p — kresoolile vastab. Vedeliku, mis peale p — kresoksiäädikhapu naatriumi eraldamist järele jäi ning o — ja m — ühendusi sisaldas, valasin nende lagunda-

miseks lahjendatud soolhappesse. Tekkinud peenikeste kristallide massi eraldas in vedelikust ja lahustasin 50 ccm. kuumas bensoolis. Saadud lahu sai kuni 40° C jahutatud. Välja langenud kristallid kristalliseerisin ümber ja kuivatasin eksikaatoris. Nende sulamispunkt oli 151,5° C, mis o — kresoksiäädikhappele vastab, saak — 1,89 gr., mis 7,59% o — kresoolile vastab. Edasi jahutamisel tekkis veel kristalliseerimist, mis aga seguained olid ja kindlat sulamispunkti ei näidanud.

Järelejäänud bensoollahu aurutasin välja, pära õõrusin petrooleetriga, petrooleetri eraldas in Buchneri leetri abil. Järele jäänud kristallid kristalliseerisin ümber ligroiinist. Saadud aine sulamispunkt oli 101° C ja hulk 2,5 gr., mis 10,84% m — kresoolile vastab.

Peale kresoolide eraldamist jäi õlisarnast ainet 1,59 gr., mis 10,6% välja- teeb.

Saadud ainete elementaaranalüüs andis järgmised andmed:

p — kresoksiäädikhape.

- I. Ainet võetud 0,1530 gr. Saadud CO₂ 0,3650 gr., H₂O 0,0854 gr.
 II. Ainet võetud 0,1629 gr. Saadud CO₂ 0,3897 gr., H₂O 0,0885 gr.

Saadud: Keskmise protsent:

- I. C 65,05% II. C 65,19% C 65,12%
 H 6,19% H 6,03% H 6,11%

Välja arvatud C₉H₁₀O₃ peale C 65,06%, H 6,02%.

o — kresoksiäädikhape.

- I. Ainet võetud 0,1352 gr. Saadud CO₂ 0,3229 gr., H₂O 0,0745 gr.
 II. Ainet võetud 0,1267 gr. Saadud CO₂ 0,3023 gr., H₂O 0,0696 gr.

Saadud: Keskmise protsent:

- I. C 65,13% II. C 65,06% C 65,09%
 H 6,11% H 6,10% H 6,10%

m — kresoksiäädikhape.

- I. Ainet võetud 0,1454 gr. Saadud CO₂ 0,3469 gr., H₂O 0,0799 gr.
 II. Ainet võetud 0,1318 gr. Saadud CO₂ 0,3145 gr., H₂O 0,0720 gr.

Saadud: Keskmise protsent:

- I. C 65,06% II. C 65,07% C 65,06%
 H 6,10% H 6,06% H 6,08%

Fraktsioon 193—196° C.

Selle fraktsiooni analüüs andis järgmised andmed:

- I. Ainet võetud 0,1650 gr. Saadud CO₂ 0,4710 gr., H₂O 0,1120 gr.
 II. Ainet võetud 0,1573 gr. Saadud CO₂ 0,4486 gr., H₂O 0,1052 gr.

Saadud: Keskmise protsent:

- I. C 77,81% II. C 77,74% C 77,77%
 H 7,50% H 7,42% H 7,46%

Niisama kui esimeses fraktsioonis, määrasin ka selles kresoolid monokloor- äädikhappe ja 25% naatriumhüdrosüüdi lahu abil, mis järgmised tagajärjed

andis: p — kresoksiäädikhapet 0,31 gr., sulamispunkt 135,5° C, mis 1,34%
 p — kresoolile vastab; o — kresoksiäädikhapet, sulamispunkt 151,5° C, sain
 1,2 gr., mis 6,4% o — kresoolile vastab; m — kresoksiäädikhapet, sulamispunkt
 101° C, sain 3,9 gr., mis 19,5% m — kresoolile vastab. Õliproduktisi 1,65 gr.

Nende ühenduste analüeerimisel sain järgmised andmed:

p — kresoksiäädikhape.

I. Ainet võetud 0,1359 gr. Saadud CO₂ 0,3245 gr., H₂O 0,0745 gr.
 II. Ainet võetud 0,1854 gr. Saadud CO₂ 0,4423 gr., H₂O 0,1012 gr.

Saadud: Keskmine protsent:

I. C 65,12%	II. C 65,05%	C 65,08%
H 6,08%	H 6,06%	H 6,07%

o — kresoksiäädikhape.

I. Ainet võetud 0,1361 gr. Saadud CO₂ 0,3245 gr., H₂O 0,0746 gr.
 II. Ainet võetud 0,1335 gr. Saadud CO₂ 0,3184 gr., H₂O 0,0729 gr.

Saadud: Keskmine protsent:

I. C 65,02%	II. C 65,04%	C 65,03%
H 6,08%	H 6,06%	H 6,07%

m — kresoksiäädikhape.

I. Ainet võetud 0,1251 gr. Saadud CO₂ 0,2988 gr., H₂O 0,0683 gr.
 II. Ainet võetud 0,1423 gr. Saadud CO₂ 0,3395 gr., H₂O 0,0785 gr.

Saadud: Keskmine protsent:

I. C 65,09%	II. C 65,06%	C 65,07%
H 6,05%	H 6,03%	H 6,04%

Fraktsioon 196—201° C.

Selle fraktsiooni analüeerimisel sain järgmised andmed:

I. Ainet võetud 0,1650 gr. Saadud CO₂ 0,470 gr., H₂O 0,1150 gr.
 II. Ainet võetud 0,1592 gr. Saadud CO₂ 0,4521 gr., H₂O 0,1096 gr.

Saadud: Keskmine protsent:

I. C 77,63%	II. C 77,44%	C 77,53%
H 7,73%	H 7,63%	H 7,68%

Ka selles fraktsioonis tarvitasin kresoolide määramiseks monoklooräädikhapet ja 25% naatriumhüdrosüüdi lahu. p — kresoksiäädikhapet sain 0,35 gr., sulamispunkt 135,5° C, mis 1,58% p — kresoolile vastab; o — kresoksiäädikhapet, sulamispunktiga 151,5° C, sain 1,5 gr., mis 6,5% o — kresoolile vastab; m — kresoksiäädikhapet, sulamispunkt 101° C, sain 7,20 gr., mis 31,20% m — kresoolile vastab; õliainet — 2,25 gr.

Saadud ühenduste analüüs andis järgmised andmed:

I. Ainet võetud 0,1532 gr. Saadud CO₂ 0,3652 gr., H₂O 0,0839 gr.
 II. Ainet võetud 0,1328 gr. Saadud CO₂ 0,3168 gr., H₂O 0,720 gr.

Saadud: Keskmine protsent:

I. C 65,01%	II. C 65,06%	C 65,03%
H 6,08%	H 6,02%	H 6,05%

o — kresoksiäädikhape.

- I. Ainet võetud 0,1283 gr. Saadud CO₂ 0,3064 gr., H₂O 0,0702 gr.
 II. Ainet võetud 0,1163 gr. Saadud CO₂ 0,2775 gr., H₂O 0,0632 gr.

Saadud: Keskmise protsent:

- I. C 65,12% II. C 65,07% C 65,09%
 H 6,07% H 6,03% H 6,05%

m — kresoksiäädikhape.

- I. Ainet võetud 0,1419 gr. Saadud CO₂ 0,3385 gr., H₂O 0,0775 gr.
 II. Ainet võetud 0,1152 gr. Saadud CO₂ 0,2749 gr., H₂O 0,0637 gr.

Saadud: Keskmise protsent:

- I. C 65,05% II. C 65,07% C 65,06%
 H 6,06% H 6,13% H 6,09%

Fraktsioon 201—204°C.

Selle fraktsiooni elementaaranalüüs andis järgmised andmed:

- I. Ainet võetud 0,1510 gr. Saadud CO₂ 0,4290 gr., H₂O 0,1010 gr.
 II. Ainet võetud 0,1491 gr. Saadud CO₂ 0,4246 gr., H₂O 0,1022 gr.

Saadud: Keskmise protsent:

- I. C 77,49% II. C 77,66% C 77,57%
 H 7,43% H 7,61% H 7,52%

Selle fraktsiooni juures tarvitasin ka eelmist kresoolide määramise viisi, selle juures sain p — kresoksiäädikhapet, sulamispunkt 135,5° C, 0,31 gr., mis 1,34% p — kresoolile vastab; o — kresoksiäädikhapet, sulamispunkt 151,5° C—0,575 gr., mis 2,42% o — kresoolile vastab; m — kresoksiäädikhapet, mille sulamispunkt 101° C, sain 5,2 gr., mis 22,5% m — kresoolile vastab. Õliproduktisi 1,12 gr.

Saadud ainete analüüs andis järgmised andmed:

p — kresoksiäädikhape.

- I. Ainet võetud 0,1523 gr. Saadud CO₂ 0,3635 gr., H₂O 0,0832 gr.
 II. Ainet võetud 0,1324 gr. Saadud CO₂ 0,3161 gr., H₂O 0,0728 gr.

Saadud: Keskmise protsent:

- I. C 65,08% II. C 65,10% C 65,09%
 H 6,06% H 6,10% H 6,08%

o — kresoksiäädikhape.

- I. Ainet võetud 0,1252 gr. Saadud CO₂ 0,2988 gr., H₂O 0,0691 gr.
 II. Ainet võetud 0,1319 gr. Saadud CO₂ 0,3149 gr., H₂O 0,0721 gr.

Saadud: Keskmise protsent:

- I. C 65,08% II. C 65,10% C 65,09%
 H 6,12% H 6,07% H 6,09%

m — kresoksiäädikhape.

- I. Ainet võetud 0,1422 gr. Saadud CO₂ 0,3392 gr., H₂O 0,0782 gr.
 II. Ainet võetud 0,1261 gr. Saadud CO₂ 0,3008 gr., H₂O 0,0692 gr.

Saadud:		Keskmine protsent:
I. C 65,04 %	II. C 65,05 %	C 65,04 %
H 6,10 %	H 6,08 %	H 6,09 %

Fraktsioon 204—208° C.

Selle fraktsiooni elementaaranalüüs andis järgmised andmed:

- I. Ainet võetud 0,1308 gr. Saadud CO₂ 0,3760 gr., H₂O 0,0961 gr.
 II. Ainet võetud 0,1221 gr. Saadud CO₂ 0,3498 gr., H₂O 0,0881 gr.

Saadud:		Keskmine protsent:
I. C 78,36 %	II. C 78,13 %	C 78,24 %
H 8,15 %	H 8,00 %	H 8,07 %

Seda fraktsiooni Lederer'i meetodi järele uurides sain 5,9 gr. metaühendust, kuna p — ja o — ühenduste uurimine eitavad tagajärjed andis. Seda kui ka elementaaranalüüsi andmeid arvesse võttes, võib oletada, et selles fraktsioonis peale kresoolide ka kõrgemad fenoolid seguna on, mis ka äädikhappega ühendusi annavad.

Käesolevas fraktsioonis määrasin m-kresooli Raschig'i nitreerimise meetodi järele. Selleks otstarbeks võtsin 10,0 gr. fraktsiooni, lisasin 15 ccm. kontsentreeritud väävelhapet (H₂SO₄) juurde ja soendasin veevannil 1 tund. Saadud aine valasin laiakaelaga kolbi, jahutasin ja lisasin 90 ccm. HNO₃ juurde (40° B^e), erikaal 1,38, mille järele energiline reaktsioon tekkis. Kui reaktsioon mööda oli, valasin saadud aine 40 ccm. vette ja uhtusin kolbi veel 40 ccm. veega. Mõne aja pärast tekkis kristalliline aine. Saadud aine kristalliseerisin ümber jäääädikhapest, mille juures kollased pikad nõelasarnased kristallid tekkisid, nende sulamispunkt oli 105,5° C ja hulk 4,875 gr., mis 21,6 % m — kresoolile vastab.

Saadud aines määrasin C, H ja N protsendi, mille juures järgmised andmed sain:

- I. Ainet võetud 0,1235 gr. Saadud CO₂ 0,1569 gr., H₂O 0,0232 gr.
 II. Ainet võetud 0,1321 gr. Saadud CO₂ 0,1677 gr., H₂O 0,0245 gr.

Saadud:		Keskmine protsent:
I. C 34,58 %	II. C 34,61 %	C 34,59 %
H 2,08 %	H 2,05 %	H 2,06 %

Trinitro — m — kresooli OHC₆H(NO₂)₃CH₃ peale arvatud.

C 34,56 % H 2,05 %

Aine põletamiseks mahutasin põletamise torusse 11 cm. vaseksüüdi asemele taandatud vask võrkkorgi (NO₂ lagundamiseks). Lämmastiku määrasin Dumas meetodi järele Zulkovsky aparati tarvitades.

I. Ainet võetud 0,1379 gr. N saadud 20,8 ccm.

Redutseeritud normaal tingimuste juurde — 0,023884 gr. — protsentuaalselt teeb see aine peale 17,31 % N.

II. Ainet võetud 0,1381 gr. N saadud 20,9 ccm.

Normaal tingimuste juures — 0,023997 gr. — protsentuaalselt teeb aine peale 17,37 % N.

Keskmine protsent 17,34% N.

Välja arvatud $\text{OHC}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3\text{CH}_3$ 17,28% N.

Fraktsioon 208—215° C.

Selle fraktsiooni analüseerimisel sain järgnevad andmed:

- I. Ainet võetud 0,1231 gr. Saadud CO_2 0,3524 gr., H_2O 0,0912 gr.
 II. Ainet võetud 0,1412 gr. Saadud CO_2 0,4053 gr., H_2O 0,1052 gr.

Saadud:		Keskmine protsent:
I. C 78,06%	II. C 78,27%	C 78,16%
H 8,22%	H 8,27%	H 8,24%

Ka selles fraktsioonis tarvitsin m — kresooli määramiseks Raschig'i meetodi, mille juures trinitro — m — kresooli 1,75 gr. sain, mis 7,77% m — kresoolile vastab. Saadud aines, mille sulamispunkt 105,5° C oli, määrasin C, H ja N protsendi, mis juures järgnevad andmed sain:

- I. Ainet võetud 0,1213 gr. Saadud CO_2 0,1528 gr., H_2O 0,0219 gr.
 II. Ainet võetud 0,1325 gr. Saadud CO_2 0,1675 gr., H_2O 0,0249 gr.

Saadud:		Keskmine protsent:
I. C 34,35%	II. C 34,47%	C 34,41%
H 2,00%	H 2,07%	H 2,03%

$\text{OHC}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3\text{CH}_3$ peale arvatud C 34,55% H 2,05%.

Lämmastiku määrasin Dumas' meetodi järele Zulkovsky aparadi abil, mis järgmised tagajärjed andis:

I. Ainet võetud 0,1234 gr., N — 18,6 ccm. Redutseeritud normaal tingimustele — 0,021386 gr. N protsentuaalselt teeb see aine kohta 17,33% N.

II. Ainet võetud 0,1257 gr., N — 18,9 ccm. Normaal tingimuste juures — 0,021747 gr. N, protsentuaalselt teeb see aine kohta 17,30% N.

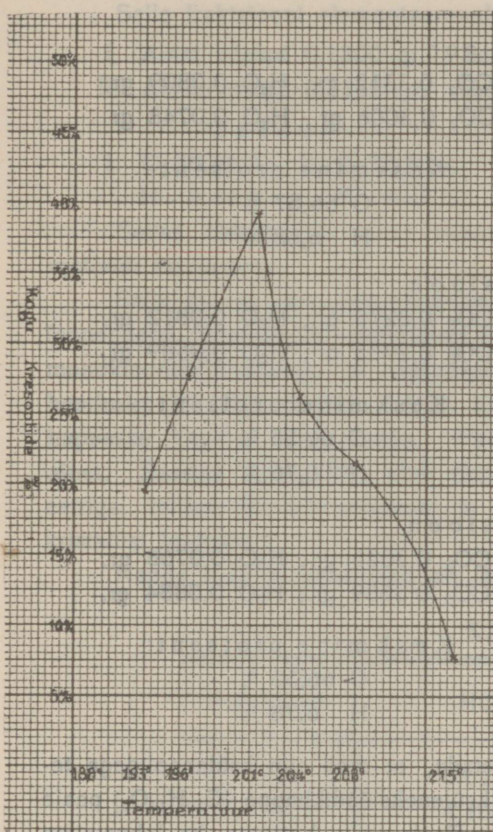
Keskmine lämmastiku protsent nendest määramistest on 17,31%.

Saadud andmed kresoolide üle on järgnevas tabelis tähendatud.

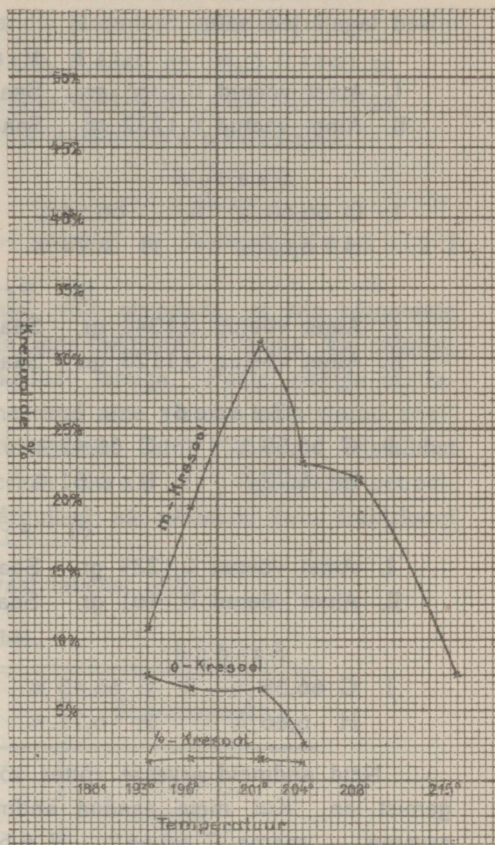
XVIII. Tabel.

Fraktsioon	Keemispunkt	Saak	Kresoolide protsent			Metood	Kogu kresoolide protsent
			o	m	p		
I	188—193° C	17,50 gr.	7,59	10,84	1,26	L.	19,69
II	193—196° C	28,00 gr.	6,40	19,50	1,58	L.	27,48
III	196—201° C	120,50 gr.	6,50	31,20	1,50	L.	39,20
IV	201—204° C	93,50 gr.	2,42	22,50	1,34	L.	26,26
V	204—208° C	99,50 gr.	—	21,6	—	R.	21,6
VI	208—215° C	116,30 gr.	—	7,77	—	R.	7,77

II. kurv.



III. kurv.



Kogu kresoolid.

Üksikute kresoolide isomeerid.

Edasi töötasin seda fraktsiooni järgmiselt: võtsin 15,0 gr. fraktsiooni, 15,0 gr. monoklooräädikhapet ja 50 ccm. 25% naatriumhüdroksüüdi lahu, soendasin 2 tundi veevannil. Saadud segu ekstraheerin eetriga, mille juures 3, 6 gr. õliproduktisid eraldus, siis valasin lahjendatud soolhapesse. Sadestanud kristallilised happed eraldas ja kuivatasin.

Peale selle sain 11,5 gr. kristallilist ainet.

Niiviisi saadud kristallid ekstraheerisin Soxhlet'i aparatis petrooleetriga ja sadestasin külmetamise teel petrooleetrist järkjärgult. Sel teel kogusin kuus fraktsiooni, millede hulgad ja sulamispunktid allpool tabelis tähendatud on:

XIX. Tabel.

Fraktsioon	Saak	Sulamispunkt
I	0,65 gr.	81,9 ⁰ C
II	3,75 "	86,0 "
III	3,50 "	95,0 "
IV	1,75 "	102,8 "
V	0,42 "	93,6 "
VI	0,63 "	95,0 "

Saadud fraktsioonidest analüseerisin I, III ja VI fraktsiooni, mis juures järgmised tagajärjed sain:

I. Fraktsioon.

- I. Ainet võetud 0,1356 gr. Saadud CO₂ 0,3312 gr., H₂O 0,0809 gr.
 II. Ainet võetud 0,1232 gr. Saadud CO₂ 0,3006 gr., H₂O 0,0748 gr.

Saadud:		Keskmine protsent:
I. C 66,60 %	II. C 66,54 %	C 66,57 %
H 6,62 %	H 6,74 %	H 6,68 %

III. Fraktsioon.

- I. Ainet võetud 0,1341 gr. Saadud CO₂ 0,3275 gr., H₂O 0,0812 gr.
 II. Ainet võetud 0,1123 gr. Saadud CO₂ 0,2735 gr., H₂O 0,0689 gr.

Saadud:		Keskmine protsent:
I. C 66,59 %	II. C 66,42 %	C 66,55 %
H 6,72 %	H 6,81 %	H 6,76 %

VI. Fraktsioon.

- I. Ainet võetud 0,1239 gr. Saadud CO₂ 0,3025 gr., H₂O 0,0766 gr.
 II. Ainet võetud 0,1461 gr. Saadud CO₂ 0,3559 gr., H₂O 0,0884 gr.

Saadud:		Keskmine protsent:
I. C 66,58 %	II. C 66,43 %	C 66,55 %
H 6,86 %	H 6,71 %	H 6,78 %

Neid andmeid arvesse võttes võib oletada, et meil siin ksüleenoolidega tegemist on. Kui meie saadud andmeid ksüleenoksiäädikhappe (C₁₀H₁₂O₃) peale arvame — saame C 66,66 %, H 6,66 %. Peale selle katsusin ka lahustajate mõjul ksüleenoolide isomeerisi üksteisest eraldada ja kindlaks teha. Selleks võtsin sama fraktsiooni 15,0 gr., lisasin 15,0 gr. monoklooräädikhapet ja 25% naatriumhüdroksüüdi lahu juurde ja töötasin nii kui eelpool. Saadud segu ekstraheerisin eetriga, kus juures 3,5 gr. õliprodukti eraldus, siis valasin lahjendatud soolhappesse, et happeid eraldada, mis kristallide näol sadenesid. Sadenenud happed eraldasid vedelikust ja kuivatasin.

Saadud aine, mille hulk 11,46 gr. oli, lahustasin ligroinis, milles 2,5 gr. lahustus ja mis m — kresooli segu oli. Ülejäänud aine, mis ksüleenoksiäädikhapped olla võisid, lahustasin külmas väävelsüsinikus, milles osa — 4,25 gr. — lahustus. Peale ümberkristalliseerimist kuumast ligroinist sain 2,1 gr. kristallilist ainet sulamispunktiga 117,5°, see vastab 1:4:5 ksüleenoolile. Teine osa ainet, mis külmas väävelsüsinikus ei lahustunud, lahustasin kuumas bensoolis, kus juures peale ümberkristalliseerimist 1,4 gr. ainet sain sulamispunktiga 140° C, mis siis 1:3:4 ksüleenoolile vastaks. Ülejäänud aine, mis kuumas bensoolis raskesti lahustus, kristalliseerisin ümber, mille juures 0,95 gr. ainet sain sulamispunktiga 160,5° C. Omaduste poolest vastaks tema 1:2:4 ksüleenoolile. Peab tähendama, et see katse ksüleenooli eraldada on enam kvalitatiivne, kui kvantitatiivne.

Fraktsioon 215—220°C.

Selle fraktsiooni elementaaranalüüs andis järgmised andmed:

- I. Ainet võetud 0,1500 gr. Saadud CO₂ 0,4340 gr. H₂O 0,1140 gr
 II. Ainet võetud 0,1180 gr. Saadud CO₂ 0,3410 gr. H₂O 0,0910 gr.

Saadud: Keskmine protsent:

- I. C 78,86 % II. C 78,81 % C 78,83 %
 H 8,44 % H 8,55 % H 8,49 %

Selles fraktsioonis mina enam m — kresooli ei leidnud (Raschig'i meetodi tarvitades).

Selle kui ka elementaaranalüüsi põhjal võib otsustada, et siin kõrgemate fenoolidega tegemist on, sellepärast töötasin seda fraktsiooni niisama, kui eelmisi, monoklooräädikhappega ja naatriumhüdroksüüdi lahuga. Peale eetriga ekstraheerimist jäi õliproduktisi 3,4 gr. Ekstraheeritud aine valasin lahjendatud soolhappesse hapete eraldamiseks. Peale kuivatamist sain 11,52 gr. kristallilist ainet. Saadud kristallilise aine ekstraheerisin Soxhlet'i aparaadis petrooleetriga, millest siis külmetamisel ja järkjärgulisel sadestamisel kuus fraktsiooni kristallisi kogusin.

Nende hulk ja omadused on järgnevast tabelist näha.

XX. Tabel.

Fraktsioon	Hulk	Sulamispunkt
I	0,62 gr.	82,8° C.
II	4,10 "	85,0 "
III	3,85 "	96,0 "
IV	1,76 "	102,0 "
V	0,40 "	93,8 "
VI	0,58 "	96,0 "

Saadud kristallide fraktsioonidest analüseerisin II ja VI fraktsiooni.

II. Fraktsioon.

- I. Ainet võetud 0,1462 gr. Saadud CO₂ 0,3578 gr. H₂O 0,0953 gr.
 II. Ainet võetud 0,1325 gr. Saadud CO₂ 0,3242 gr. H₂O 0,0852 gr.

Saadud: Keskmine protsent:

- I. C 66,74 % II. C 66,72 % C 66,73 %
 H 7,20 % H 7,10 % H 7,15 %

VI. Fraktsioon.

- I. Ainet võetud 0,1256 gr. Saadud CO₂ 0,3072 gr. H₂O 0,0791 gr.
 II. Ainet võetud 0,1162 gr. Saadud CO₂ 0,2840 gr. H₂O 0,0715 gr.

Saadud: Keskmine protsent:

- I. C 66,70 % II. C 66,65 % C 66,67 %
 H 7,00 % H 6,83 % H 6,91 %

Need andmed näitavad, et ka siin ksüleenoolidega tegemist on.

Fraktsioon 220—225° C.

Selle fraktsiooni analüüs andis järgnevad andmed:

- I. Ainet võetud 0,1282 gr. Saadud CO₂ 0,3698 gr. H₂O 0,0961 gr.
 II. Ainet võetud 0,1244 gr. Saadud CO₂ 0,3586 gr. H₂O 0,0945 gr.

Saadud:

Keskmine protsent:

I. C 78,66% II. C 78,61%

C 78,63%

H 8,32% H 8,44%

H 8,38%

Selle fraktsiooni töötasin niisama ümber, kui eelmise, mille tagajärjel peale kuivatamist 11,95 gr. kristallilist ainet sain. Saadud aine ekstraheerisin petrooleetriga Soxhlet'i aparaadis, millest siis külmetamisel kuus fraktsiooni kogusin.

Nende hulk ja omadused on allpooltähendatud tabelis:

XXI. Tabel.

Fraktsioon	Hulk	Sulamispunkt
I	0,62 gr.	83,0° C.
II	3,86 „	85,2 „
III	3,67 „	97,2 „
IV	1,92 „	102,0 „
V	0,34 „	93,9 „
VI	0,52 „	95,9 „

Tähendatud fraktsioonidest analüüeerisin II ja VI fraktsioonid.

II. Fraktsioon.

- I. Ainet võetud 0,1356 gr. Saadud CO₂ 0,3315 gr. H₂O 0,0839 gr.
 II. Ainet võetud 0,1521 gr. Saadud CO₂ 0,3715 gr. H₂O 0,0976 gr.

Saadud:

Keskmine protsent:

I. C 66,66% II. C 66,60%

C 66,63%

H 6,87% H 7,12%

H 6,99%

VI. Fraktsioon.

- I. Ainet võetud 0,1293 gr. Saadud CO₂ 0,3159 gr., H₂O 0,0841 gr.
 II. Ainet võetud 0,1413 gr. Saadud CO₂ 0,3456 gr., H₂O 0,0892 gr.

Saadud:

Keskmine protsent:

I. C 66,62% II. C 66,70%

C 66,66%

H 7,22% H 7,00%

H 7,11%

Saadud andmete põhjal võib otsustada, et ka need ained ksüleenooli moodustavad.

Fraktsioon 240—245° C.

Selle fraktsiooni analüüs andis järgnevad andmed:

- I. Ainet võetud 0,1463 gr. Saadud CO₂ 0,4295 gr., H₂O 0,1199 gr.
 II. Ainet võetud 0,1645 gr. Saadud CO₂ 0,4832 gr., H₂O 0,1361 gr.

Saadud: Keskmine protsent:

I. C 80,00% II. C 80,10% C 80,05%
 H 9,10% H 9,19% H 9,14%

Analüüsi kui ka vastavate erireaktsioonide põhjal võib otsustada, et ka siin kõrgemate fenoolidega tegemist on. Selle fraktsiooni töötasin ümber niisama, kui eelmise ja sadestasin külmetamisel järk-järgult kuueks fraktsiooniks. Milledest II fraktsiooni (sulamispunkt 94,2° C) ja VI fraktsiooni (sulamispunkt 134,8° C) analüseerisin, järgnevaid andmeid saades.

II. Fraktsioon (sulamispunkt 94,2° C).

I. Ainet võetud 0,1345 gr. Saadud CO₂ 0,3352 gr., H₂O 0,0878 gr
 II. Ainet võetud 0,1267 gr. Saadud CO₂ 0,3155 gr., H₂O 0,0828 gr.

Saadud: Keskmine protsent:

I. C 67,96% II. C 67,90% C 67,93%
 H 7,24% H 7,26% H 7,25%

VI. Fraktsioon (sulamispunkt 134,8° C).

I. Ainet võetud 0,1411 gr. Saadud CO₂ 0,3515 gr., H₂O 0,0889 gr.
 II. Ainet võetud 0,1152 gr. Saadud CO₂ 0,2865 gr., H₂O 0,0752 gr.

Saadud: Keskmine protsent:

I. C 67,93% II. C 67,90% C 67,91%
 H 7,00% H 7,20% H 7,10%

Saadud andmete põhjal võib otsustada, et siin kolmekordse metüleeritud fenoolidega, kas mesitooli, propüülfenooli ehk nendele vastavate isomeeriliste ühendustega tegemist on.

Nagu analüüsist selgub, vastab nende ainete elementaarkoosseis nende fenoksiäädikhappe ühendustele, näituseks mesitoksiäädikhappele ja tema isomeeridele vastab järgmine formel C₁₁H₁₄O₃.

Fraktsioon 245—250° C.

Selle fraktsiooni analüüs andis järgnevad andmed:

I. Ainet võetud 0,1321 gr. Saadud CO₂ 0,3875 gr., H₂O 0,1092 gr.
 II. Ainet võetud 0,1292 gr. Saadud CO₂ 0,3812 gr., H₂O 0,1065 gr.

Saadud: Keskmine protsent:

I. C 80,00% II. C 80,46% C 80,23%
 H 9,18% H 9,15% H 9,16%

Seda fraktsiooni töötasin niisama, kui eelmist, kus juures petroleetriga ekstraheerides üks osa ainet kergemini lahustus kui teine. Kergesti lahuvast osast sain 5,2 gr., sulamispunktiga 78,2° C, mis analüseerimisel järgmised andmed andis:

I. Ainet võetud 0,1561 gr. Saadud CO₂ 0,3912 gr., H₂O 0,1023 gr.
 II. Ainet võetud 0,1242 gr. Saadud CO₂ 0,3112 gr., H₂O 0,0811 gr.

Saadud: Keskmine protsent:

I. C 68,34% II. C 68,33% C 68,33%
 H 7,27% H 7,25% H 7,26%

Raskesti petrooleetris lahustuv osa 3,2 gr., sulamispunkt $110,5^{\circ}\text{C}$, andis analüüserimisel järgnevad andmed:

- I. Ainet võetud 0,1310 gr. Saadud CO_2 0,3276 gr., H_2O 0,0846 gr.
 II. Ainet võetud 0,1172 gr. Saadud CO_2 0,2928 gr., H_2O 0,0758 gr.

Saadud: Keskmise protsent:

- I. C 68,19% II. C 68,13% C 68,16%
 H 7,17% H 7,18% H 7,17%

Need andmed näitavad, et saadud ained eelmistega sarnased on.

Fraktsioon $265-270^{\circ}\text{C}$.

Selle fraktsiooni elementaaranalüüs andis järgnevad andmed:

- I. Ainet võetud 0,1621 gr. Saadud CO_2 0,4892 gr., H_2O 0,0996 gr.
 II. Ainet võetud 0,1246 gr. Saadud CO_2 0,3765 gr., H_2O 0,0785 gr.

Saadud: Keskmise protsent:

- I. C 82,29% II. C 82,33% C 82,31%
 H 7,15% H 6,99% H 7,07%

Analüüsi andmete põhjal võib oletada, et see fraktsioon kõrgemolekulaarseid fenole sisaldab.

Lederer'i meetodi tagajärgi võrreldes puhtate ainetega töötamisel, võtsin mina kresooli vahekorras, mis enam minu poolt saadud andmetele vastavad, sest et arvamisel oldakse, et Lederer'i meetodi järele saadud tagajärjed olenevad üksikute kresoolide vahekorrast segus.

Minu segu sisaldas o — kresooli 4,0 gr., m — kresooli 24,0 ja p — kresooli 2,0 gr. Mille juures o — kresooli 60%, m — kresooli 40,2% ja p — kresooli 82% algusainest tagasi sain.

Sellest järgneb, et Lederer'i meetod kaugeltki mitte kvantitatiivne pole. Enam-vähem rahuloldavalt, arvesse võttes ka teiste meetodide ebatäpsust, eraldub selle meetodi järele p — kresool, kuna kõige halvemad resultaadid m — kresool annab. Seda asjaolu silmaspidades peab täieline kresoolide protsent uuritavas õlis märksa suurem olema ja nimelt p — kresooli hulka peab umbes 18% võrra suurendama, o — kresooli hulka 40% ja m — kresooli hulka koguni 59,2 ehk ümmarguselt 60% võrra.

5. Tõrva vesi.

Nagu eelpool öeldud, sisaldas toores tõrv 1% vett, milles fenoolide sisaldust proovisin. 1 L. vett sai minu poolt filtreeritud, eetriga ekstraheeritud, saadud eetri lahu nõrga naatriumkarbonaadi lahuga ruttu läbi loksutatud, peale selle eeter destilleerimisel eraldatud. Saadud 15,0 gr. õli fraktsioneerisin 25°C piirides. 150°C läks üle 1,5 gr., mis vee ja eetri segu oli. Kogu summas sain seitse fraktsiooni, millede hulk allpool tabelis tähendatud:

XXII. Tabel.

Fraktsioon	Keemispunkt	Saak
I	— — 150° C.	1,5 vesi + eeter
II	150—175 „	0,56 gr. õli
III	175—200 „	0,55 „ „
IV	200—225 „	3,50 „ „
V	225—250 „	2,00 „ „
VI	250—275 „	3,70 „ „
VII	275—295 „	1,20 „ „

Kõik fraktsioonid andsid raudkloriidiga rohelise värvi, mis, ammoniaki juurde lisades, violeti värvi omandasid (dioksiühenduste reaktsioon), naatriumkarbonaadi lahuga aga punase sademe andsid. Nende reaktsioonide abil ei läinud minul korda liht fenooli (C_6H_5OH) ja kresoole tõrva vees tõestada.

Fraktsioonist 250—275° C tekkisid külmetamisel kristallid. Samasuguse mahu toluooli juure lisamisel suurenes kristallide hulk. Et kergemini kristallisi eraldada, lasin veel toluooli juure. Peale eraldamist ja kuivatamist sain 0,36 gr. ainet, sulamispunktiga 98,2° C. Saadud aine kristalliseeris ümber toluoolist, mille tagajärjel tema sulamispunkt tõusis 104° C, mis pürokatehiini sulamispunktile vastab. Saadud ainele pürokatehiini juure lisades, ei muutunud tema sulamispunkt. Ka analüüsi andmete põhjal võib oletada, et saadud aine pürokatehiin võiks olla.

I. Ainet võetud 0,1345 gr. Saadud CO_2 0,3263 gr. H_2O 0,0669 gr.

II. Ainet võetud 0,1263 gr. Saadud CO_2 0,3059 gr. H_2O 0,0639 gr.

Saadud:

Keskmine protsent:

I. C 66,16% II. C 66,00% C 66,08%

H 5,52% H 5,62% H 5,57%

$C_6H_6O_2$ peale arvata C 66,45% H 5,45%.

Üldine kokkuvõte ja järeldused.

Saadud andmeid lühidalt kokkuvõttes võib otsustada, et kukersiidi tõrv, mis eelpoolnimetatud tingimustel destilleeritud, sisaldab 8% õli fraktsiooni 230—270° C piirides, mis 20% tooreid fenole sisaldab, milledest:

Fraktsioon 188—193° C sisaldab 19,69% puh. kresoole

„ 193—196 „ „ 27,48 „ „ „

„ 196—201 „ „ 39,20 „ „ „

„ 201—204 „ „ 26,26 „ „ „

„ 204—208 „ „ 21,60 „ „ „

„ 208—215 „ „ 7,77 „ „ „

Kui nüüd vaadata, kuidas üksikud kresoolid selles uuritavas fraktsioonis esitatud on, siis näeme, et fraktsioonis 188—215° C on o — kresooli keskmiselt 5,72 %, m — kresooli 18,93 %, p — kresooli 1,42 %.

Arvesse võttes aga Lederer'i meetodi ebatäpsust, saame ligikaudu järgmised hulgad:

o — kresooli 8,00 %, m — kresooli 30,24 % ja p — kresooli 1,67 %.

Kresoolide hulk antud fraktsioonis üksikutes osades on toodud järgnevas tabelis:

Fraktsioon	Kresooli isomeer.	
	leitud	tõde-poollest võib olla
188—193° C	O	7,59%
	M	10,62%
193—196° C	O	6,4 %
	M	8,96%
196—201° C	O	6,5 %
	M	9,1 %
201—204° C	O	2,42%
	M	3,39%
204—208° C	O	—
	M	21,6 %
208—215° C	O	—
	M	7,77%
188—193° C	P	1,26%
	M	17,34%
193—196° C	P	1,59%
	M	19,7 %
196—201° C	P	1,58%
	M	31,2 %
201—204° C	P	2,84%
	M	31,2 %
204—208° C	P	1,5 %
	M	49,92%
208—215° C	P	2,7 %
	M	22,5 %
188—193° C	P	1,34%
	M	36,0 %
193—196° C	P	2,4 %
	M	21,6 %
196—201° C	P	—
	M	34,56%
201—204° C	P	—
	M	7,77%
204—208° C	P	—
	M	12,43%

XXIII. Tabel.

Et kresooli enam trikresoolina ja vähem üksikult tarvitatakse, siis puuduvad ka nende täpisepealsed eraldamise meetodid.

Järgmistes fraktsioonides puuduvad kresoolid ja leitudid ksüleenool, mesi-ool ja nende homologid.

Nii kogu fenoolides, kui ka tõrvas leiduvas vees andis liht fenooli (C_6H_5OH) määramine eitava tagajärje. Millest oletada võib, et selle temperatuuri juures destilleeritud tõrv teda ei sisalda. Liht fenooli (C_6H_5OH) tekkimine nõuab põlevkivi destilleerimist kõrgema temperatuuri juures.

Saadud kogu kresool sisaldab üle 50% väärtuslisemat m — kresooli, nii et tema nõuetele täiesti vastab, mis arstimise otstarbekes tarvitataivate kresoolide kohta farmakopeas ette on nähtud.

Eesti põlevkivi tõrva teiste õlikivide tõrvaga võrreldes, võib järeldada, et tema fenoolide saagi, kui ka nende koosseisu poolest paremate hulka kuulub.

Silmaspidades, et ka madalamas fraktsioonis 7,5% fenooli leidub, milles o — kresooli 14,9%, p — kresooli 1,86% ja m — kresooli 12,8%, tõuseb veel üldine fenoolide protsent tõrvas.

Ainult Kohtla õlikivi tööstus võib ehitatava sisseseade järele ligi 2500 puuda toorest õli päevas saada, milles sisaldub tooreid fenooli kuni 42 puudani, nii et neid mitte ainult Eestile kasutamiseks jätkub, vaid nad ka väljaveoaineteks võivad olla, kas ümbertöötatult või toore aine kujul.

Kirjandus.

1. M. Gruber, Arch. f. Hyg. 17, 618 lhk. 3
2. Pictet, A. Ch. (9) 10. 249, 1918 " 5
3. Schrader, Z. f. ang. Chemie, 1920 " 5
4. Anschütz, B. 11, 1213. " 5
5. K. E. Schultze, B. 20. 409 " 6
6. M. Vogel, Z. f. ang. Chem. lhk. 391. 1909 " 6
7. Laurent, Ann. Chim. Phys. (3) 95 " 6
8. H. Müller, Z. f. Chem., lhk. 270, 1868 " 6
9. A. Friedländer, D. R. P. № 181288 " 6
10. Müller, Dingl. Polyt. Journ. 179461 " 6
11. Riehm, D. R. P. № 53307, 1889. " 6
12. Ladenburg, D. R. P. № 152652 " 6
13. F. Bayer ja Ko., D. R. P. № 156761 " 6
14. Lederer, D. R. P. № 79514 " 7
15. R. Rütgers, D. R. P. № 137584, 1901 " 7
16. Raschig, Z. f. ang. Chem. 1900, lhk. 759 " 7
17. F. Raschig, D. R. P. № 112545 " 7
18. F. Raschig, D. R. P. № 114, 975 " 7
19. P. N. Kogerman, The chemical composition of The Esthonian
M — ordovician oil-bearing mineral (kukersite) lhk. 5, 1922 " 7
- Seesama " 10, " " 8
- " " 12, " " 9
- " " 6, " " 9
- " " 11, " " 9

20. M. Wittlich ja S. Weshnjakow, Beitrag zur Kenntnis des Estländischen Ölschiefers, genannt Kukkersit lhk. 6, 1922 . . . lhk. 7
Seesama „ 6, „ 8
„ „ 7, „ 9
21. A. Schamarin, Chemische Untersuchung des Brandschiefers von Kuckers, Arch. f. Naturkunde Liv-, Est- und Kurlands, I Ser., B. 5, 1870. a. „ 8
22. Helmersen, Bull. Sci. publié par l'Académie Impériale des Sciences de St. Pétersbourg, T. 5, 1839. a. „ 9
23. Henry v. Winkler — Reval, Über Umfang und Abbauwürdigkeit estländischer Bodenschätze, lhk. 17, 1920. a. „ 10
24. Graefe, Die Schottische Schieferölindustrie. Petr. 1910. a. 69 ff. „ 11
25. F. Gray, J. Ch. I, 21, 845. 1902. a. „ 11
26. Engler-Levin, Dingl. Polyt. Journ. 1886, V. 261, lhk. 32. „ 12
27. M. A. Rakusin, Die Untersuchung des Erdöles und seiner Produkte, lhk. 136, 1906 a. „ 13
Seesama lhk. 55 „ 13
28. Dr. H. Meyer, Analyse und Konstitutionsvermittlung organischer Verbindungen, lhk. 145, 1903. a. „ 13
29. Zeizel, M. 6, 989 (1885). M 7, 406 (1886). — Ber. über den III intern. Kongress f. ang. Chemie, Bd. II, 63 (1898) „ 16
30. Müller, Dingl. Polyt. Journ. 179, 461 „ 16
31. Lederer, Frdl. IV, (1894—1897), lhk. 91 „ 17
32. V. Gluud u. P. K. Breuer, Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle, Prof. Dr. F. Fischer 1918. a. lhk. 236 „ 17
33. Raschig, Z. f. ang. Chemie, 13. 1900. a., 760 „ 17
34. Dr. G. Malatesta, Coal Tars and Their Deriwatives, lhk. 251, 1920, London „ 17

Sisukord.

I. Sissejuhatus	lhk. 3
II. Üldine osa	„ 5
III. Eksperimentaalne osa	„ 12
1) Toore tõrva omadused	„ 12
2) Fraktsioon 230—270° C isoleerimine ja koossels	„ 13
3) Fenoolide eraldamine	„ 14
4) Üksikute fraktsioonide analüüs	„ 17
5) Tõrva vesi	„ 28
Üldine kokkuvõte ja järeldused	„ 29
Kirjandus	„ 31

