

Põlevkiviõli fenolaatide kõlbulikkusest puu immutamiseks (konserveerimiseks).

N. Weiderpass ja P. Kogerman.

I. Üldosa: puu konserveerimisained.

Puupakud või palgid (nagu liiprid, telegraafitulbad jne.), seistes lahtiselt õhu ja vihma käes, kõdunevad aeglaselt, kuid palju kiiremini hävitavad puud isesugused „puuseenekesed“ ja putukad. Nende hävitajate faktorite eest on katsutud ammu juba puud konserveerimise abil kaitsta. Selleks otstarbeks kas kaetakse puu pind konserveerivate ainetega või immutatakse teda, nii et ka puu sisemised osad kaitstud oleksid.

Konserveerivate ainete nimestik on õige pikk, seal leiduvad nii anorgaanilised kui ka orgaanilised ühendid. Kahjuks lähevad eriteadlaste arvamisid üksikute immutusainete kohta lahku; et selles küsimuses kergem orienteeruda oleks, toome Bub-Bodmari ja Tilgeri järele tähtsamad nõuded, millele immutusaine vastama peab.*)

Konserveeriv aine peab olema:

1) Seente ja putukate mürk. Puu immutamiseks tarvitatud aine peab hävitavalt puuseente ja putukate peale mõjuma. Iga seeni surmav vahend ei ole aga veel putukate mürk.

2) Kahjuta inimeste ja kõrgemate loomade suhtes;

3) mitte „sööv“, ega ka määriv“;

4) raskelt põlema süütuv;

5) raskelt lahustatav (harilikul temperatuuril);

6) ei tohi vabasid happeid ega aluseid sisaldada;

Konserveerimisvahend võib ainult vähesel hulgal vaba hapet ja leelist sisaldada, sest nimetatud ained nõrgestavad puu vastupidavust. Samuti toimivad nad impregneerimise katla seintesse.

7) mitte lenduv;

8) kergelt puusse tungiv;

Immutusaine olgu vees lahustuv; õlide juhul aga mitte venivad (rasked tõrva osad), vaid vähem viskoossed fraktsioonid (ca. 200—300° C.) ja

9) odav.

Nende tingimuste lähem vaatlemine näitab, et üldist, ideaalset, kõigile nõuetele vastavat konserveerimisainet ei olegi. Igat tarvitusel olevat ainet peame seetõttu tingimisi võtma, arvestades eriotstarvete ja ainete turu konjunktuuriga.

Üldiselt näib aga, et immutusainete suuremad tarvitajad, nagu raudtee- ja telegrafivalitsused, eelistavad uemal ajal õli- või tõrvaprodukte, olgugi, et mitmesugustel sooladel või segudel (nagu basiliiit) omad headused ei puudu (kerge käsitusviis, lõhnata jne.). Impregneerimisõlina tarvitatakse peamiselt kivisöe-, pruunsöe- ja puutõrva või nende tõrvade fraktsioone (harilikult k. t-ga 200°—300° C.).

Niisugune õli koostub väga mitmesugustest keemilistest ühenditest, mida kahte pearühma võib jagada: happelised ja neutraalsed õlid. Kahjuks leidub kirjanduses nende rühmade kõlbulikkuse kohta puu konserveerimiseks siiski lahkarvamisi. Kuna mõned autorid,**) hapu osade, eriti fenoolide, tähtsuse peale kaunis skeptiliselt vaatavad, väidavad teised***), et just kõrgemad fenoolid desinfitseerivalt ja konserveerivalt mõjuvad.

Fenoolide vastased toovad oma väite kaitseks asjaolu, et kaua tees lamanud liiprite ekstraheerimisel kloroformiga ekstraktis ainult neutraalseid õlisisid leitakse,

*) Die Konservierung des Holzes in Theorie und Praxis, Berlin, 1922, lhk. 321—324.

**) Troschel: Handbuch des Holzkonservierung, Berlin, 1916, p. 296—297.

***) Bub-Bodmar, p. 757—758.

ning teevad järelduse, et fenoolid kergesti „väljahutavad“ olla. See fakt ei tõesta sugugi fenoolide kadumist, sest fenooli fikseerib puukude*).

Eesti Vabariigi Raudteevalitsus võttis liiprite immutamisaine valiku küsimuse põhjalikule kaalumisele. Otsiti võimalust, mõnda kodumaasaadust immutamiseks kasutada. Niisuguseks osutus põlevkivi õli, eriti tema fenoolide sisaldav osa**). Kutsuti Tallinna kokku eriteadlaste komisjon (esitajad Tartu Ülikoolist, Tallinna Tehnikumist, Kohtla õlivabrikust ning raudteevalitsuse poolt ühes Valga immutus-tehase juhatajaga).

II. Eksperimentaalne osa.

Vabariigi Raudteevalitsuse ülesandel tehtud katsete andmed ongi siin lühidalt esindatud.

Bakterioloogilisi katseid korraldati korduvalt kahe aasta jooksul.

Katseteks tarvitati n. n. toorest Kohtla põlevkivi õli, sellest saadud destillaati ja viimasest eraldatud tooreid fenoolide ja nendest valmistatud fenolaati, neid võrreldes kivisööda tõrva ja „basiliidiga“, mille koosseis allpool esindatud.

Nagu üldse bakterioloogiliste katsete juures ette tuleb, nii ka siin, avaldavad seente kasvamise peale mõju sööda füüsilised ja keemilised omadused, mõnede seente sümbioosi ja temperatuur. Seda arvesse võttes, tehti kõik katsed iseäralist puhtust silmas pidades. Katsed korraldati ühel ja samal temperatuuril samavanuste seente kultuuridega. Seente kultiveerimiseks tarvitati järgmise koosseisuga sööta, millele teatud protsent konserveerivat ainet juure lisati: 1000,0 gr. puukeedisele lisati 50,0 gr. agar-agarit ja 100,0 gr. linnase ekstrakti juurde ning steriliseeriti korduvalt kolm päeva. Niiviisi saadud söödale lisati konserveeriva aine emulsiooni juurde, mis järgmiselt valmistatud: 10,0 gr. konserveerivat ainet (õli), 2,0 gr. rasva, 20,0 gr. 1% naatriumhüdrosüüdi lahust ja 68,0 vett. Siis segati 90,0 gr. seentetoidule 10,0 gr. saadud emulsiooni juurde. Saadud segust võeti 40,0 gr. kuuma steriliseeritud katseklaasi, mis kiirelt jahutati. Järelejäänud segust võeti 50,0 gr., segati sama palju värsket seentetoidu juurde ja toimetati samuti kui esimesel korral. Saadi neli katseklaasi, milles söödale juure lisatud konserveeriva aine protsent järgmine oli: 1%, 0,5%, 0,25% ja 0,125%. Basiliit ja fenolaat said söödale vesilahusena juurde lisatud. Seente kasvamine sündis 20° C. juures ja märgiti „+“, täis sterilisatsioon „-“. Katseteks tarvitati järgmiste seente kultuure: Polyporus vaporarius, Lenzites abietina ja Coniophora cerebella. Kultuuride uurimine veel kasvamise suhtes sündis mikroskoobi abil.

Saadud andmed on järgnevatel tabelitel kokku võetud:

Katsete esimene seeria.

Tabel I.

Kohtla tooresõli destillaat.

Seente kasvamine (+), täissterilisatsioon (-).

Lahuste kontsentratsioon.	Seente nimetus.		
	Lenzites abiet.	Polyporus vap.	Coniophora cereb.
1 : 100	—	—	—
1 : 200	—	—	—
1 : 400	(3 päeval) +	+	(nõrk kasvamine). +
1 : 800	(2 päeval) +	+	+

*) Mausin, Journ. Pharm. Chem. 16, 1902, p. 60.

**) Puhastatud kresoolidega olid varem katsed korraldatud, vaata: „Eesti õlikivi (kukersiidi) õlist saadud fenoolide desinfitseerivast mõjust.“ „Eesti Arst“ nr. 10 1923, lhk. 277, ning kresoolide kohta: N. Weiderpass „Pharmacia“ 1924, lisa.

Tabel II.

Kohtla tooresõli.

Seente kasvamine (+), täissterilisatsioon (-).

Lahuste kontsentratsioon.	Seente nimetus.		
	Lenzites abiet.	Polyporus vap.	Coniophora cereb.
1 : 100	—	—	—
1 : 200	—	—	—
1 : 400	(3 päeval) +	+	(nõrk kasvamine). +
1 : 800	(2 päeval) +	+	+

Tabel III.

Kohtla tooresõli, saadud Valga immutus-tehasest.

Lahuste kontsentratsioon.	Seente nimetus.		
	Lenzites abiet.	Polyporus vap.	Coniophora cereb.
1 : 100	—	—	—
1 : 200	—	—	—
1 : 400	(3 päeval) +	+	(nõrk kasvamine). +
1 : 800	(2 päeval) +	+	+

Tabel IV.

Toored fenoolid (Kohtla põlevkivi õlist).

Lahuste kontsentratsioon.	Seente nimetus.		
	Lenzites abiet.	Polyporus vap.	Coniophora cereb.
1 : 100	—	—	—
1 : 200	—	—	—
1 : 400	—	—	—
1 : 800	—	—	—

Tabel V.

Fenolaat valmistatud Kohtla õlist saadud fenoolidest.

(R — ONa).

Lahuste kontsentratsioon.	Seente nimetus.		
	Lenzites abiet.	Polyporus vap.	Coniophora cereb.
1 : 100	—	—	—
1 : 200	—	—	—
1 : 400	—	—	—
1 : 800	—	+	—

Tabel VI.
Kivisöe tõrv.

Lahuste kontsentratsioon.	Seente nimetus.		
	Lenzites abiet.	Polyporus vap.	Coniophora cereb.
1 : 100	—	—	—
1 : 200	—	—	—
1 : 400	5 päeval oli kasvamist märgata, kuna 15 päeval jäi kasvamise seisma ja enam edasi ei kasvanud.	Niisama.	Kasvamist oli märgata 5 päeval, kuid see oli nõrk ning seemned kaotasid oma kasvamisvõime 12 päeval.
1 : 800	(4 päeval) +	+	(3 päeval) +

Tabel VII.

Basiliit: (89% NaF + 11% C₆ H₅ NH₂ + C₆H₃ (OH) (NO₃)₂).

Lahuste kontsentratsioon.	Seente nimetus.		
	Lenzites abiet.	Polyporus vap.	Coniophora cereb.
1 : 100	—	—	—
1 : 200	—	—	—
1 : 400	—	—	—
1 : 800	(4 päeval on märgata nõrka kasvamist). +	Niisama. +	Niisama. +

Tabel VIII.

Esimese katsete seeria tagajärgede kokkuvõte*).

Seente nimetus	Desinfitseerivate ainete nimetus ja lahuste kontsentratsioon, mis täiesti seente vegetatiivvormide peale hävitavalt mõjub.						
	Kohtla õli destillaat	Kohtla tooresõli	Kohtla õli, saadud Vaiga immustusetas.	Toored fenool. Kohtla põlev- kivi õlist	Fenolaat val- mistatud Koht- la õlist saadud fenoolidest (R-ONa)	Kivisöe tõrv	Basiliit: (89% NaF, 11% C ₆ H ₅ -NH ₂ , C ₆ H ₃ (OH) (NO ₃) ₂).
Lenzites abiet. . .	1 : 200	1 : 200	1 : 200	1 : 800	1 : 800	1 : 400	1 : 400
Polyporus vapor . .	1 : 200	1 : 200	1 : 200	1 : 800	1 : 800	1 : 400	1 : 400
Coniophora cerebella	1 : 200	1 : 200	1 : 200	1 : 800	1 : 800	1 : 400	1 : 400

Saadud andmeid kokkuvõttes võib otsustada, et Eesti põlevkivist destilleeritud õli avaldab oma desinfitseerivat mõju 0,5% lahusega, kuna temast eraldatud fenoolid juba 0,125% lahusega seente vegetatiivvormide peale hävitavalt mõjuvad. Mis puutub kivisöe tõrvasse ja basiliiti**), siis mõjuvad nad 0,25% lahusega

*) Nende katsete kokkuvõtte ilmus varemalt juba Eesti keeles, vaata „Pharmacia“ nr. 5 (20) „Eesti põlevkivi puukonserveeriva ainega“, 1924.

**) Basiliidi kohta lähemalt vaata „Zeitschr. f angew. Chemie“, 1923, T. 36, Nr. 54, p. 369—371.

hävitatavalt seente vegetatiiv vormide peale. Nagu näha, on Kohtla põlevkivi natu-
kene nõrgem oma desinfitseeriva võime poolest kivisöe tõrvast ja basiliidist, kuna
aga Kohtla õlist eraldatud fenoolidel ja fenolaadil suurem desinfitseeriv võime on.

Katsete teine seeria.

Kohtla õlivabrik ja Mayer'i tehas hakkasid immutusainet, kresolaati, val-
mistama toorest Kohtla õlist (Mayer'i tehas osalt ka Vanamõisa õlist), kuna eelmi-
sed katsed olid destillaadist saadud kresolaadiga tehtud. Peajoontes koosneb alg-
õli fenoolidest, neutraalõlist ja asfaltainest*). Mõned osainetest lagunevad destil-
leerimisel hariliku rõhu all, nii et saadud destillaat algõli komponente teatud piirini
muutunult sisaldub. Viimast asjaolu arvesse võttes, tekkis tarvidus saadud feno-
laate üksteisega desinfitseerimisvõime suhtes võrrelda. Võrdlemise otstarbeks tar-
vitati katseteks Kohtlast saadud tooresõli ja destillaadist valmistatud fenolaate.
Katsed toimetati võrdsetes tingimustes ja samade puudhävitatavate seentega nagu
ealmiste katsete juures kirjeldatud.

Saadud andmed on järgnevais tabelites esindatud:

Tabel IX.

Kohtla põlevkivi toorest õlist valmistatud fenolaat (R—ONa).

Lahuste kontsentratsioon	S e e n t e n i m e t u s		
	Lenzites abiet.	Polypor vap.	Coniophor. cereb.
1 : 100	—	—	—
1 : 200	—	—	—
1 : 400	—	—	—
1 : 800	+	+	+

Tabel X.

Kohtla põlevkiviõli destillaadist valmistatud fenolaat (R—ONa).

Lahuste kontsentratsioon	S e e n t e n i m e t u s		
	Lenzites abiet.	Polypor. vap.	Coniophor. cereb.
1 : 100	—	—	—
1 : 200	—	—	—
1 : 400	—	—	—
1 : 800	—	—	—

Nagu saadud andmetest näha, avaldab tooresõlist valmistatud fenolaat desin-
fitseerivat võimet 0,25 % lahusega puud hävitavate seente peale, kuna destillaadist
valmistatud 0,125 % lahusega mõjub, millest siis järgneb, et toorest õlist valmis-
tatud fenolaadil vähe nõrgem desinfitseerimisvõime on.

Katsete kolmas seeria.

Edasi tekkis tarvidus kindlaks teha, kas fenolaadiga (resp. kresolaadiga) im-
mutatud liiprid, mis teatud aja jooksul mitmesugustes tingimustes ja välismõjude
käes olnud, muutunud on ning kas immutusaine (kresolaat) ise ka muutunud ei ole.

*) Põlevkivi tooresõli omaduste ja koosseisu kohta vaata:

1) P. Kogerman: „Loodus“ nr. 7, 1924 (Põlevkivi number);

2) P. N. Kogerman: „The present Status of oil Shale Industry in Estonia“, Journ.
Inst. Petroleum Technologist, Vol. 11, Nr. 56, June 1925.

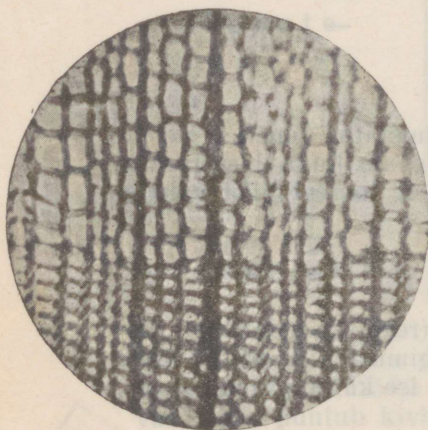
Selleks otstarbeks said järgmised liipritükkide pealmised kihid mikroskoobiliselt ja mikrokeemiliselt uuritud, mis saadi Valga liiprite-immutus tehases 28. IX. 1925. a.

Tabel XI.

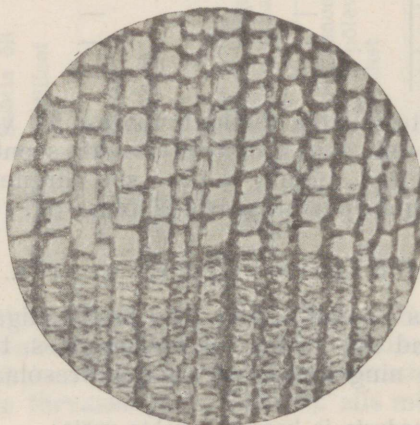
Nr.	Fenolaadi kontsentratsioon	Millal immutatud	Kuhu paigutatud
1	10%	14. IV. 24. a.	Kuni 15. VI. 25. a. väljas olnud, peale selle keldri paigutatud.
2	5%	2. V. 24. a.	Kogu aeg tees olnud.
3	3,5%	6. VI. 25. a.	Kuni 22. IX. 25. a. väljas olnud, peale selle keldri paigutatud.
4	2%	6. V. 24. a.	Kogu aeg tees olnud.

Et liipri-mass immutusainega (fenolaadiga) täidetud oli, mis takistas mikroskoobilist ja mikrokeemilist puu-struktuuri uurimist, siis ekstraheeriti uuritavaid liipritükke nimetatud aine kõrvaldamiseks glütseriin-alkoholi seguga. Kui fenolaat kõrvaldatud oli, näitas mikroskoobiline ja mikrokeemiline uurimine, et liipri-struktuur täiesti puutumata on, nii välisfaktorite kui ka immutusaine poolt. Immutusaine keemilise muutumise kindlakstegemiseks ekstraheeriti Soxhleti aparaadis impregneeritud liipri tükikesi seguga, mis koostus 2 osast eetrist ja 1 osast alkoholist. Alkohol-eetrisegu eemaldati destilleerimisel ja järelejäänud ainesse toimiti atsetüülkloriidi- ja dimetüülsulfaadiga, et hüdroksüülrühma leida: tagajärjed olid positiivsed.

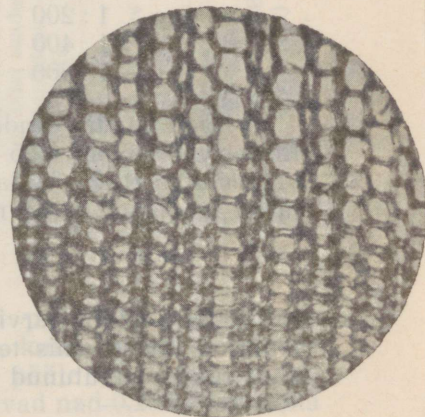
Katsetest saadud andmeid kokku võttes näeme, et fenolaadiga immutatud ja mitnesuguste välistegurite käes olnud liiprid täiesti muutumatuks jäävad, mida ka allpool toodud mikroskoobilised pildid tõendavad. Samuti on ka immutusaine — fenolaat — kvalitatiivselt muutumata.



2% fenolaadiga immutatud.
Värvitud aniliinsulfaadiga.



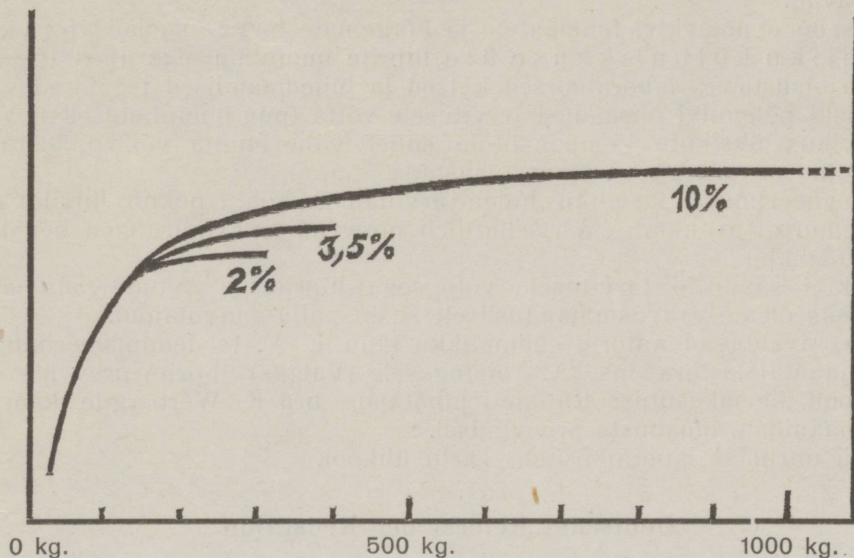
10% fenolaadiga immutatud.
Värvitud aniliinsulfaadiga.



Immutamata.
Värvitud aniliinsulfaadiga.

Katsete neljas seeria.

Puu mehaanilised omadused peale immutamist ning mitmesugustele välisteguritele alistumist.



Murduvusdiagramm.

Et teada saada, kas puu vastupidavus ehk vähenenud ei ole mitmesuguste välistegurite toimel tees ning mädanemisel keldris lamamisel jne., tehti 2⁰/₀, 3,5⁰/₀ ja 10⁰/₀ fenolaadiga immutatud liipritega survekatseid nende vastupidavuse (murdavuse) proovimiseks.

Tabel XII.

Fenolaadi kontsentratsioon	Millal immutatud	Keskmi- sed niis- kuse 0/00/0	Surve Kg / 1 sm ² Keskmi- sed andmed kolmest katsest.	Missugustele välismõjudele alistunud.
2 ⁰ / ₀	6. V. 24. a.	7,43	332	Kogu aeg kuni 28. IX. 25. tees olnud.
3,5 ⁰ / ₀	6. VI. 25. a.	8,31	409	Kuni 22. IX. 25. väljas olnud, peale selle keldri paigutatud.
10 ⁰ / ₀	14. IV. 24. a.	7,92	1024 (Mille juures ei murdunud.)	Kuni 15. VI. 24. väljas olnud, peale selle keldri paigutatud.

Saadud andmeid vaadeldes näeme, et ühes fenolaadi kontsentratsiooniga lõuseb ka liipri vastupidavus.

Väljauhtumise katseid korraldati Kohtla õlivabrikus basiliidiga ja põlevkivi fenolaatidega. Katsete tagajärjeks osutus põlevkivi õi fenolaatide võrdlemisi suur püsivus veega uhtumise (voolava vee) vastu.

K o k k u v õ t e.

Üldosas loendatud immutusainetele seatavatele tingimustele (välja arvatud p. 5, osalt p. 3) vastab enam vähem meie põlevkivi tooresõlist valmistatud „immutusõli“ või „fenolaadid“. Neutraal õlide sisaldavus ei teeks siin arvatavasti kahju.

Kivisöetõrvast valmistatud „impregneerimisõli“ kohta arvatakse, et tema kahel viisil mõjub: kui desinfitseeriv ja kui vett eemale tõrjuv vahend. Seega olla ta

igasugu lahustavatest sooladest kasulikum. Impregneerimisõli oma kõrge hinna tõttu ei saa aga uutes Balti vabariikides, kus puudub suurem kivisöetööstus, põlevkiviõli fenolaadile võistlejaks olla. Hinna poolest kättesaadavam on basiliit, millega esialgsete praktiliste kogemuste põhjal otsustades, põlevkivi fenolaadid täiesti võistelda suudavad.

Tõsiasi on, et põlevkivi fenolaatide ja kõrgemate hapete soolade praktilise ehk tegeliku kõlbulikkuse üle liiprite immutamiseks alles 15—20 aasta pärast võib otsustada; laboratoorsed katsed ja lühemaajalised tegelikud vaatlused lubavad siiski põlevkivi õlisaadusi tervitusele võtta (puu immutamiseks). Võib olla, tuleb tulevikus üksikute komponentide suhet vähe muuta või kontsentratsiooni tõsta, selle üle on praegu varajane otsustada.

[Impregneerimisõli tarviliku hulga arvutamise kohta pakub huvitavaid andmeid C. Schantz'i artikkel: „Wirtschaftlich notwendige Erfahrungen bei der Holzkonservierung*“.]

Põlevkivi saaduste tarvitusele võtmisega liiprite ja muude puumaterjalide immutamiseks oleme rahvusmajandusliselt siiski palju saavutanud.

Lõpuks avaldavad autorid südamlikku tänu E. V. teedeministeeriumi immutustehase juhatajale hra ins. A. Tomingasele (Valgas) liiprite proovide eest, ja Tartu Ülikooli Metsakasutuse Kabineti juhatajale hra K. Werbergile kaasabi eest liiprite mehaaniliste omaduste proovimisel.

Õlikivi uurimise laboratoorium, Tartu ülikool.

Deutsches Referat der Redaktion.

N. Weiderpass und P. Kogerman: Über die Brauchbarkeit der Phenolate des Brennschieferöls für die Imprägnierung (Konservierung) des Holzes.

Privat-Dozent der pharm. Chemie N. Weiderpass und Professor der organischen Chemie P. Kogerman an der Universität Tartu teilen im obigen Artikel ihre diesbezüglichen Versuche mit den Phenolaten des estnischen Brennschieferöls mit. Die Versuche wurden in vier Serien mit den Kulturen von *Polyporus vaporarius*, *Lenzites abietina* und *Coniophora cerebella* ausgeführt.

Die Versuche der ersten Serie ergaben, dass das estnische Brennschieferöl seine desinfizierende Wirkung in einer 0,5% Lösung ausübt, während die daraus gewonnenen Phenole schon in einer 0,125% Lösung die vegetativen Formen der Pilze töten. Ein Vergleich mit Steinkohlenteer und Basilit ergab, dass diese eine Zwischenstufe einnehmen, nämlich bei einer 0,25% Lösung wirken.

Die zweite Serie der Versuche beschäftigte sich der Feststellung der Wirkung der Phenolate aus dem Brennschieferöl von Kohtla (Kochtel). Die Versuche ergaben, dass das Phenolat aus dem rohen Brennschieferöl bei einer 0,25% Lösung die genannten Pilze vernichtet, während das Phenolat aus dem Destillat des Brennschieferöls schon bei einer 0,125% Lösung dieselbe Wirkung ausübt.

Die dritte Serie der Versuche zeigte, dass das vom Phenolat imprägnierte Holz beim Stehen unverändert bleibt, wie die mikroskopischen Bilder zeigen, und dass das Phenolat darin qualitativ unverändert bleibt.

Die letzte Serie der Versuche zeigte, dass die Widerstandsfähigkeit des imprägnierten und im Gebrauch gewesenen Holzes (unter den Eisenbahnschienen) mit der Konzentration der Imprägnierungsphenolate zunimmt. Auch bewiesen diesbezügliche Waschversuche mit fließendem Wasser, dass die Phenolatimprägnierung verhältnismäßig von grosser Beständigkeit ist.

Zum Schluss bemerken die Verfasser, dass über die praktische und tatsächliche Brauchbarkeit der Brennschieferphenolate zu Holzkonservierungszwecken erst nach 15—20 Jahren endgültig entschieden werden kann, wenn die Phenolate schon zur Imprägnierung längere Zeit im Gebrauch gewesen sind, — die Laboratoriumsversuche und Beobachtungen von kürzerer Dauer geben Grund genug, die Produkte des Brennschieferöls zur Imprägnierung (Konservierung) des Holzes zu empfehlen, was für den Freistaat Eesti volkswirtschaftlich nicht unbedeutend ist, weil im Lande eine grössere Steinkohlenteerindustrie fehlt und aus Steinkohlenteer hergestellte teure Imprägnierungsöle aus dem Auslande bezogen werden müssen.

Die Versuche wurden an der Universität Tartu (Dorpat) im Laboratorium für die Brennschieferölforschung ausgeführt.

*) Brennstoff-Chemie, Bd. 7, nr. 1, Januar 1926.