

EESTI VABARIIGI TARTU ÜLIKOOLI

TOIMETUSED

ACTA ET COMMENTATIONES

UNIVERSITATIS TARTUENSIS

(DORPATENSIS)

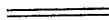
A

MATHEMATICA, PHYSICA, MEDICA

XVI

TARTU 1930

EESTI VABARIIGI TARTU ÜLIKOOI
TOIMETUSED



ACTA ET COMMENTATIONES
UNIVERSITATIS TARTUENSIS
(DORPATENSIS)

A

MATHEMATICA, PHYSICA, MEDICA

XVI

TARTU 1930

K. Mattieseni trükikoda o/ü., Tartus.

Sisukord. — Contenta.

1. **A. Paris.** Über die Hydratation der Terpene des Terpentins zu Terpinhydrat durch Einwirkung von Mineralsäuren.
 2. **Ants Laur.** Die Anwendung der Umschlagselektroden bei der potentiometrischen Massanalyse. Die potentiometrische Bestimmung des Kaliums.
 3. **A. Paris.** Zur Theorie der Strömungsdoppelbrechung.
 4. **O. Kuriks.** Pisarate toimest silma mikrofloorasse.
Referat: Über die Wirkung der Tränen auf die Mikroflora des Auges.
 5. **Karl Orviku.** Keskdevoni põhikihid Eestis.
Referat: Die untersten Schichten des Mitteldevons in Eesti.
 6. **Jaan Kopwillem.** Über die thermale Zersetzung von estländischem Ölschiefer Kukersit.
-

**ÜBER DIE HYDRATATION DER TERPENE DES
TERPENTINÖLS ZU TERPINHYDRAT DURCH
EINWIRKUNG VON MINERALSÄUREN**

VON

A. PARIS

TARTU (DORPAT) 1929

C. Mattiesen, Tartu (Dorpat).

Einleitung.

Es ist bekannt, dass Pinen unter Einwirkung von verschiedenen Säuren, wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure u. a., sich zu Terpinhydrat bzw. Terpeneol hydratisiert, je nach der Konzentration der Säure und der Temperatur des Reaktionsgemisches. Hinsichtlich der Beschaffenheit des Reaktionssystems können wir sprechen von homogener oder von heterogener Hydratationsreaktion des Pinens. Da Pinen in Wasser und in verdünnten Säuren praktisch unlöslich ist, so können wir ein homogenes Reaktionssystem nur bei Anwendung von entsprechenden Lösungsmitteln, wie Aethylalkohol, Methylalkohol, Aceton u. a., bilden.

Die homogene Hydratationsreaktion des Pinens ist in der chemischen Literatur mehrfach behandelt worden. Es sei hier hingewiesen auf die Arbeiten von Voget¹⁾, Dumas²⁾, Péligot³⁾, Berthelot⁴⁾ und Flawitzky⁵⁾. Was aber die heterogene Hydratationsreaktion des Pinens betrifft, so wissen wir über diese noch sehr wenig. Es ist die technische Darstellungsmethode des Terpinhydrats beschrieben worden, welche darin besteht, dass Terpentinöl und verdünnte Schwefelsäure durch Sägespäne homogenisiert werden und das auf diese Weise erhaltene heterogene Reaktionsgemisch in entsprechenden verbleiten Reaktionskasten auf eine bestimmte Zeit stehen gelassen wird. Nach Ablauf dieser Zeit wird das Reaktionsprodukt zentrifugiert, um die Säure und den unreaktierten Teil des Terpentinöls von Terpinhydrat und Sägespänen zu trennen. Die so erhaltene Masse wird gewaschen, das Terpinhydrat durch Auflösen in Wasser oder Alkohol von den Sägespänen getrennt und umkristallisiert⁶⁾.

Ausser dieser technischen Methode finden wir in der Literatur noch die Arbeit von Aschan⁷⁾ und einige Patente wie z. B. das englische Patent von Marchand, nach welchem das Homogenisieren des Reaktionsgemisches durch Schütteln des Terpentinöls bzw. des Pinens mit entsprechender Säure durchgeführt wird.

Alle obengenannten Arbeiten beschäftigen sich hauptsächlich mit der synthetischen Seite dieser Reaktion, während die physikalisch-chemische Seite, wie z. B. die reaktionskinetische Behandlung, nicht nur bei der heterogenen Reaktion, sondern auch eigentlich bei der homogenen Reaktion unberücksichtigt bleibt. Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist, die Kinetik der heterogenen Hydratationsreaktion des Pinens, oder, allgemeiner gesagt, der Terpene des Terpentins, etwas näher zu betrachten.

1. Über die bei der vorliegenden Arbeit angewandten Ausgangsstoffe.

Überall in der Literatur, wo es sich um die Darstellung des Terpeneols und Terpinhydrats handelt, wird als Ausgangsstoff das Pinen genannt, und darum kann der Umstand vielleicht etwas sonderbar erscheinen, dass in dieser Arbeit, wie das der Titel vermuten lässt, nicht nur von der Hydratation des Pinens gesprochen wird, sondern im allgemeinen von der Hydratation der Terpene des Terpentins. Und wenn wir später sehen, dass bei dieser Untersuchung die einzelnen Terpene des Terpentins im isolierten Zustande nicht in Frage kommen und die Hydratationsversuche überall mit Terpentinsöl durchgeführt worden sind, so taucht von selbst die Frage auf, warum hier nicht reines Pinen angewandt wurde: es sollte diese Hydratationsreaktion hier ja vom Standpunkte der Reaktionskinetik untersucht werden, und bei einer solchen Untersuchung ist es doch sehr wichtig, reine Substanzen als Ausgangsstoffe zur Hand zu haben.

Gegen solche Einwände ist zu bemerken, dass durch fraktioniertes Destillieren des Terpentins kaum ein einheitlicher Stoff zu erhalten ist. Die sogenannte „Pinenfraktion“ scheint uns ein Gemisch verschiedener Isomeren von Pinen zu sein, die, frisch hergestellt, kein stabiles System bildet. Ausserdem muss man sagen, dass nicht nur die Pinenfraktion, sondern auch andere Fraktionen des Terpentins bei der Hydratation Terpinhydrat ergeben; merkwürdig ist es hierbei, dass die Hydratationsgeschwindigkeit der einander naheliegenden Fraktionen im allgemeinen dieselbe ist. Einige Versuchsergebnisse mögen das Gesagte illustrieren.

Das französische Terpentinöl von E. Merck (spez. G_w. 0.869 bei 15° C, N_D = 1.4718 bei 18° C) wurde fraktioniert und folgende Fraktionen hergestellt:

I : 156°—157° C; III : 158—159° C;
II : 157°—158° C; IV : 159—164° C.

Alle diese Fraktionen wurden in Bezug auf die Hydratation untersucht. In den folgenden Tabellen sind die durch die Hydratation sich bildenden Mengen von Terpinhydrat in Prozenten aus verschiedenen Fraktionen nach 7-, 14- und 25-tägiger Einwirkung von 3 mol. HNO₃ bei 25° C aufgeführt.

Tabelle I.

Hydratationsergebnisse mit frisch hergestellten Fraktionen bei 25° C und 3 mol. HNO₃.

Zeit in Tagen	Hydratisierte Menge der betreff. Fraktion in %			
	Fraktion I	Fr. II	Fr. III	Fr. IV
7	47.2	47.0	46.5	42.8
14	66.6	66.4	66.2	63.7
25	69.4	68.7	67.2	64.6

Tabelle II.

Hydratationsergebnisse mit 6 Monate alten Terpentinölfractionen. 25° C; 3 mol. HNO₃.

Zeit in Tagen	Hydratisierte Menge der betr. Fraktionen in %			
	Fr. I	Fr. II	Fr. III	Fr. IV
7	31.7	28.4	27.9	21.4
14	52.4	48.6	46.3	34.5
25	57.7	55.1	54.4	41.2

Es kann ja möglich sein, dass die bei sorgfältiger und vorsichtiger Destillation des Terpentinöls erhaltenen Fraktionen beim Aufbewahren im Dunklen unter einem indifferenten Gas Resultate ergeben, die von denen der Tabelle II ein wenig abweichen; aber immerhin weisen diese Versuchsergebnisse darauf hin, dass die einzelnen Fraktionen beim Stehen sich ändern, und dass der Hydratation nicht nur die reine Pinenfraktion, sondern auch

höher siedende Fraktionen unterliegen können. Ausser diesen Ergebnissen seien noch einige Hydratationsversuchsergebnisse mit l-Pinen von E. Merck und mit franz. Terpentinöl angeführt.

Tabelle III.
25° C; 3 mol. HNO₃.

Zeit in Tagen	Hydratisierte Menge	
	l-Pinen	franz. Terpentinöl
7	38.5%	33.4%
14	60.4%	55.1%
25	61.7%	63.4%

Wenn wir jetzt alle oben angeführten Versuchsergebnisse miteinander vergleichen, so sehen wir, dass die gealterten Terpentinölfractionen keine besseren Resultate ergeben als das franz. Terpentinöl, und andererseits ist auch mit reinem l-Pinen nicht viel zu gewinnen: die Ausbeute an Terpinhydrat ist nach 25-tägigem Einwirken von 3 mol. HNO₃ sogar noch kleiner, als bei den Versuchen mit franz. Terpentinöl. Die vorliegende Untersuchung ist deshalb mit franz. Terpentinöl durchgeführt worden. Da aber die Hydratation nicht nur bei der Pinenfraction, sondern auch bei höher siedenden Fraktionen vor sich geht, so ist diese Arbeit „Hydratation der Terpene des Terpentinöls“ betitelt.

Was endlich die Säuren betrifft, die hier angewandt wurden, so waren diese alle chemisch rein und von Kahlbaum bezogen.

2. Die Arbeitsmethodik.

Die Reaktionskomponenten Pinen bzw. Terpentinöl und die wässrige Phase der betreffenden Säure lassen sich nicht durch blosses Schütteln emulgieren oder homogenisieren. Die technische Methode, welche im Einzelnen von Knoll beschrieben ist, bedient sich der Sägespäne als Homogenisierungsmittel. Man kann aber anstatt der Sägespäne auch andere Stoffe anwenden; man kann hier auch mit gutem Erfolg das Terpinhydrat selbst als Homogenisator für das Reaktionsgemisch benutzen.

Die Hydratationsversuche wurden in Glasfläschchen mit ca 45 ccm Inhalt ausgeführt. Es wurden in ein solches Fläschchen 15 ccm Terpentinöl und 10 ccm der betreffenden Säure einpi-

pettiert, zu diesem Gemisch 7.5 g pulverisiertes Terpinhydrat hinzugesetzt, das Fläschchen mit einem gewöhnlichen Korken verschlossen, binnen 5 Min. geschüttelt und in einen Thermostat eingestellt. Nach einer bestimmten Zeit wurde das Reaktionsgefäß geöffnet, die Reaktionsmasse abgenutscht, die auf der Nutsche verbliebene Masse zuerst mit Wasser, dann mit sehr verdünnter NH_4OH -Lösung, zuletzt mit Äther ausgewaschen, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und das Terpinhydrat durch Wägen bestimmt. Natürlich wird beim Waschen eine gewisse Menge Terpinhydrat aufgelöst. Da bei allen Versuchen immer eine und dieselbe Menge Wasser, verd. Ammoniaklösung und Äther benutzt wurde, so lässt sich die aufgelöste Menge des Terpinhydrats bei diesem Waschprozess ungefähr bestimmen. Kontrollversuche, ausgeführt mit 15 ccm Terpentinöl, 10 ccm Wasser und 7.5 g Terpinhydrat, zeigten, dass beim Waschen mit 10 ccm 10% NH_4OH -Lösung, 100 ccm Wasser und 200 ccm Äther die aufgelöste Menge des Terpinhydrats:

- I 0.49 g
 II 0.52 g
 III 0.47 g
 IV 0.51 g, im Mittel 0.497 g betrug.

Als mittlerer Fehler ergibt sich

$$mF = \sqrt{\frac{\sum(F^2)}{n-1}} = \pm 0.02.$$

Was nun die Menge des Terpinhydrats betrifft, die für das Homogenisieren des Reaktionsgemisches genommen wurde, so hat es sich herausgestellt, dass die oben erwähnte Menge — 7.5 g — vollkommen genügend war. Es seien hier einige Hydratationsversuche angeführt, die das beweisen.

Tabelle IV.

15 ccm Terpentinöl; 10 ccm 3 mol. HNO_3 ;

$t = 25^\circ \text{C}$.

Menge des Terpinhydrats für das Homogenisieren des Reaktionsgemisches	Ausbeute an Terpinhydrat	
	nach 5 Tagen	nach 7 Tagen
2.5 g	3.73 g	5.71 g
5.0 g	5.12 g	6.78 g
7.5 g	5.22 g	7.24 g
10.0 g	5.20 g	7.26 g

Über die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der einzelnen Versuche können wir aus folgenden Ergebnissen, die in der Tabelle V aufgeführt sind, schliessen.

Tabelle V.

15 ccm Terpentinöl; 10 ccm der betr. Säure; 7.5 g Terpinhydrat;
t = 25° C.

Versuchs- Nr.	Ausbeute an Terpinhydrat				
	1 mol. HCl τ: 30 Tage	3 mol. HCl τ: 50 T.	0.5 mol. H ₂ SO ₄ τ: 50 T.	2 m. H ₂ SO ₄ τ: 15 T.	5 m. HNO ₃ τ: 3 T.
1	2.63	9.09	1.42	4.91	9.88
2	2.60	8.98	1.38	4.98	9.84
3	2.65	9.04	1.41	4.96	9.80

Wenn wir aus diesen einzelnen Versuchsergebnissen den mittleren Fehler berechnen, so sehen wir, dass dieser in den meisten Fällen von ± 0.02 bis ± 0.04 und für die Hydratationsversuche mit 3 mol. HCl sogar ± 0.06 beträgt. Es ist noch zu bemerken, dass der mittlere Fehler am Anfang der Reaktion gewöhnlich ± 0.02 beträgt und dass er im Verlauf der Reaktion etwas steigt.

3. Allgemeines über das Reaktionssystem.

Die vorher beschriebene Versuchsanordnung liefert uns ein dreiphasiges Reaktionssystem, bestehend aus 2 flüssigen Phasen — Terpentinöl und Säure — und aus einer festen Phase — Terpinhydrat. Es lässt sich mittels des Farbstoffs Sudan sehr leicht beweisen, dass von den hier erwähnten flüssigen Phasen das Terpentinöl als Dispersionsmittel und die Säure als disperse Phase zu betrachten ist: es ist unter dem Mikroskop deutlich zu sehen, wie die ungefärbte wässrige Säurephase im Terpentinöl kugelförmig dispergiert ist. Die zwei flüssigen Phasen — Terpentinöl und Säure — bilden eine Makroemulsion, wo das Terpinhydrat in Pulverform die Rolle eines Stabilisators spielt, analog den Erscheinungen, die schon von S. U. Pickering⁸⁾ beobachtet und näher beschrieben worden sind.

Die Menge der wässrigen Phase, welche wir in einer ge-

wissen Menge des Terpentinsöls dispergieren können, hängt von der Menge des als Stabilisator angewandten Terpinhydrats ab. Die Rolle des Terpinhydrats als Stabilisator mögen die in der Tabelle VI zusammengefassten Versuchsergebnisse illustrieren. Die betreffenden Versuche wurden in einem graduierten Zylinder mit 20 ccm Terpentinsöl und 60 ccm Wasser ausgeführt, wobei die Menge des hinzugefügten Terpinhydrats in den einzelnen Versuchen verschieden war. Die genannten Stoffe wurden eine bestimmte Zeit geschüttelt (5 Min.), dann stehen gelassen und das Volum der verschiedenen Phasen bestimmt.

Tabelle VI.

Terpinhydrat in Pulverform g	Ausgeschiedenes Terpentinsöl ccm	Emulsion ccm	Wasser ccm
2.50	14.5	19.3	48.5
5.00	11.5	29.0	44.0
7.50	9.5	41.5	35.5
10.00	6.0	52.0	31.0
15.00	2.5	67.0	23.5
20.00	1.0	79.0	18.0

Aus diesen Versuchen ist die Abhängigkeit des Emulsionsvolumens von der Menge des Terpinhydrats deutlich zu ersehen.

Die schützende und emulsionstabilisierende Wirkung des Terpinhydrats besteht darin, dass das Terpinhydratpulver um die Tropfen herum eine gewissermassen hydrophobe Schicht bildet, die das Zusammenfliessen der Tröpfchen der wässerigen Phase hindert. Das Terpinhydratpulver wird an der Grenzfläche zweier flüssiger Phasen teils vom Terpentinsöl, teils von der wässerigen Phase benetzt. Ziemlich eingehend hat F. B. Hofmann⁹⁾ solche Erscheinungen untersucht. Es ist vermutet worden, dass in analogen Fällen zwischen beiden Flüssigkeiten unter Bildung eines Randwinkels ein Gleichgewicht bestehen muss. In unserem Falle scheint das Terpinhydrat mehr vom Terpentinsöl als von der wässerigen Phase benetzt zu werden. Das äussert sich auch bei dem kapillaren Aufstieg beider Flüssigkeiten in mit Terpinhydrat imprägnierten Filtrierpapierstreifen, wo ein deutlicher Unterschied wahrzunehmen ist.

Es wurden aus gehärteten Filtern von Carl Schleicher und Schüll Nr. 575 Streifen, 1.2 cm breit und 10 cm lang, geschnitten. Das eine Mal wurde die Aufstiegsgeschwindigkeit des Terpentins und Wassers in reinem Filterpapier bestimmt, das andere Mal wurden solche Papierstreifen mit Terpinhydrat imprägniert, was durch Tränken genannter Papierstreifen mit gesättigter alkoholischer Lösung von Terpinhydrat und nachheriges Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur geschah, und dann wurde die Aufstiegsgeschwindigkeit der beiden Flüssigkeiten in diesen Papierstreifen gemessen. Die Versuchsergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

Tabelle VII.

Zeit in Min.	Aufstieg des Wassers		Aufstieg des Terpentins	
	Rein. Filterpapier cm	Impr. Filterp. cm	Rein. Filterp. cm	Impr. Filterp. cm
1	1.4	0.7	1.1	1.7
2	1.8	1.0	1.6	2.2
3	2.1	1.3	1.9	2.7
4	2.4	1.5	2.2	3.0
5	2.6	1.7	2.5	3.3
6	2.8	1.85	2.8	3.6
7	3.0	2.0	3.0	3.9
8	3.2	2.15	3.2	4.1
9	3.4	2.3	3.4	4.3
10	3.5	2.4	3.6	4.5

4. Die Hauptergebnisse der Versuche.

Die Hydratationsversuche wurden ausgeführt mit Schwefel-, Salz- und Salpetersäure von verschiedener Konzentration und bei den Temperaturen von 25°, 35° und 45° C. Das Reaktionsgemisch bestand, wie schon oben erwähnt, aus 15 ccm Terpinöl, 10 ccm Säure und 7.5 g Terpinhydratpulver als Stabilisator des Reaktionsgemisches.

In den nachstehenden Tabellen bedeutet:

τ — die Zeit in Tagen

A — die Ausbeute an Terpinhydrat in g

P — die Menge des in der Zeit τ hydratisierten Terpinöls als Pinen in Prozenten berechnet.

Tabelle VIII.

0,5 mol. H₂SO₄.

τ	25° C		35° C		45° C	
	A	P	A	P	A	P
5	—	—	0.32	1.74	0.94	5.12
10	0.23	1.25	0.71	3.87	2.12	11.55
15	—	—	1.18	6.43	3.47	18.74
20	0.46	2.51	1.66	9.05	4.82	26.26
25	0.60	3.27	2.17	11.83	6.29	34.27
30	0.76	4.14	2.74	14.94	7.86	42.83

Tabelle IX.

1 mol. H₂SO₄.

τ	25° C		35° C		45° C	
	A	P	A	P	A	P
3	—	—	—	—	1.92	10.47
5	0.30	1.64	1.19	6.49	3.01	16.41
7	—	—	—	—	4.11	22.41
10	0.64	3.49	2.41	13.14	5.83	31.79
15	1.06	5.78	3.71	20.22	8.12	44.27
20	1.52	8.28	5.18	28.23	9.65	52.60
25	2.11	11.50	6.55	35.71	9.53	51.92
30	2.74	14.94	7.96	43.39	9.44	51.46

Tabelle X.

1.5 mol. H₂SO₄.

τ	25° C		35° C		45° C	
	A	P	A	P	A	P
2	—	—	—	—	2.62	14.29
3	—	—	—	—	3.61	19.68
5	0.65	3.54	2.70	14.72	5.48	29.87
10	1.48	8.07	5.54	30.20	8.82	48.08
15	2.39	13.03	7.91	43.12	8.63	47.04
20	3.46	18.87	9.96	54.30	7.92	43.17
25	4.50	24.53	10.70	58.32	—	—
30	5.51	30.04	10.83	59.03	—	—

Tabelle XI.

2 mol. H₂SO₄.

τ	25° C		35° C		45° C	
	A	P	A	P	A	P
2	0.58	3.16	1.88	10.25	3.03	16.51
5	1.35	7.36	4.77	26.00	7.70	41.98
7	1.98	10.79	7.12	38.82	7.68	41.87
10	3.09	16.85	9.82	53.53	7.11	38.77
15	4.87	26.55	10.68	58.22	5.52	30.09
20	6.74	36.75	10.80	58.87	3.76	20.49
25	8.20	44.70	10.71	58.38	—	—
30	9.56	52.12	10.39	56.63	—	—

Tabelle XII.

2.5 mol. H₂SO₄.

τ	25° C		35° C		45° C	
	A	P	A	P	A	P
1	0.46	2.51	1.61	8.78	1.67	9.10
2	0.93	5.07	3.07	16.73	3.48	18.96
3	1.46	7.96	4.38	23.88	5.56	30.30
5	2.61	14.22	6.77	36.91	5.75	31.33
9	—	—	10.24	55.82	—	—
10	5.72	31.18	10.31	56.20	4.11	22.40
15	8.90	48.52	9.64	52.56	0.68	3.71
20	10.69	58.26	9.10	49.61	—	—
25	10.92	59.50	8.60	46.88	—	—
30	11.30	61.57	8.12	44.27	—	—

Tabelle XIII.

3 mol. H₂SO₄.

τ	25° C		35° C		45° C	
	A	P	A	P	A	P
1	0.70	3.82	2.08	11.35	1.69	9.21
2	1.62	8.83	4.49	24.47	2.62	14.28
3	2.42	13.19	6.00	32.71	3.17	17.27
5	4.36	23.71	9.04	49.10	1.31	7.14
10	7.88	42.95	7.43	40.51	0.03	0.16
15	10.37	56.51	6.20	33.80	—	—
20	10.52	57.32	5.06	27.58	—	—
25	10.72	58.41	4.01	21.86	—	—
30	10.51	57.27	3.42	18.64	—	—

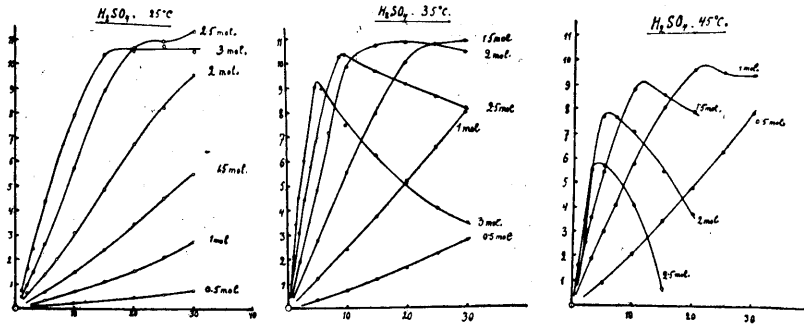


Fig. 1.

Tabelle XIV.

1 mol. HNO_3 .

τ	25° C		35° C		45° C	
	A	P	A	P	A	P
3	—	—	—	—	2.12	11.55
5	0.33	1.80	1.31	7.14	3.46	18.87
10	0.71	3.87	2.75	14.99	6.68	36.42
15	1.15	6.27	4.30	23.44	9.48	51.68
20	1.60	8.72	5.81	31.67	9.09	49.56 ^c
25	2.12	11.55	7.23	39.41	8.63	47.04
30	2.66	14.49	8.41	45.84	—	—

Tabelle XV.

2 mol. HNO_3 .

τ	25° C		35° C		45° C	
	A	P	A	P	A	P
2	—	—	1.75	9.54	3.96	21.59
3	—	—	—	—	5.48	29.87
5	1.66	9.05	5.61	30.59	8.34	45.46
6	—	—	—	—	8.16	44.48
7	—	—	8.03	43.77	—	—
10	3.81	20.77	10.24	55.82	7.75	42.25
15	5.97	32.55	10.82	58.98	7.06	38.49
20	8.04	43.83	10.77	58.60	6.30	34.34
25	9.64	52.55	10.68	58.22	5.14	28.02
30	11.05	60.24	10.49	57.19	—	—

Tabelle XVI.

3 mol. HNO₃.

τ	25° C		35° C		45° C	
	A	P	A	P	A	P
1	—	—	2.32	12.65	4.16	22.68
2	1.81	9.87	5.48	29.87	5.58	30.42
3	2.83	15.43	7.93	43.23	6.11	33.31
5	5.22	28.45	9.91	54.03	6.23	33.96
6	—	—	10.16	55.39	5.84	31.84
10	10.15	55.34	9.91	54.03	4.15	22.62
12	10.91	59.41	—	—	3.52	19.19
15	11.24	61.28	9.52	51.89	2.65	14.44
20	11.35	61.87	9.15	49.87	—	—
25	11.64	63.45	8.74	47.64	—	—
30	11.60	63.24	8.40	45.80	—	—

Tabelle XVII.

4 mol. HNO₃.

τ	25° C		35° C		45° C	
	A	P	A	P	A	P
1	2.12	11.55	4.46	24.31	4.92	26.82
2	4.22	23.00	8.68	47.32	4.16	22.68
3	6.68	36.42	8.72	47.53	3.26	17.77
5	10.07	54.89	8.55	46.61	1.95	10.63
7	10.54	57.45	8.23	44.86	0.37	2.02
10	10.62	57.84	7.77	42.36	—	—
15	10.88	59.30	6.96	37.94	—	—
20	10.91	59.47	6.16	33.58	—	—
25	10.69	58.28	5.37	29.27	—	—
30	10.46	57.02	4.58	24.97	—	—

Tabelle XVIII.

5 mol. HNO_3 .

τ	25° C		35° C		45° C	
	A	P	A	P	A	P
1	4.52	24.63	8.31	45.30	2.23	12.15
2	7.58	40.85	7.61	41.49	0.86	4.69
3	9.84	53.64	—	—	—	—
4	10.22	55.71	—	—	—	—
5	10.49	57.19	6.37	34.72	—	—
6	10.68	58.22	—	—	—	—
10	9.73	53.04	4.65	25.35	—	—
15	9.33	50.87	3.25	17.72	—	—
20	8.97	48.90	1.86	10.14	—	—
25	8.61	46.93	0.78	4.25	—	—
30	8.36	45.57	0.09	0.49	—	—

Tabelle XIX.

6 mol. HNO_3 .

τ	25° C		35° C	
	A	P	A	P
1	6.00	32.71	6.38	34.77
2	8.72	47.53	5.77	31.46
3	8.96	48.84	4.67	25.46
4	8.81	48.03	—	—
5	8.48	46.23	3.20	17.44
10	7.34	40.01	0.48	2.62
15	6.47	35.27	—	—
20	6.37	34.72	—	—
25	5.81	31.67	—	—
30	5.38	29.33	—	—

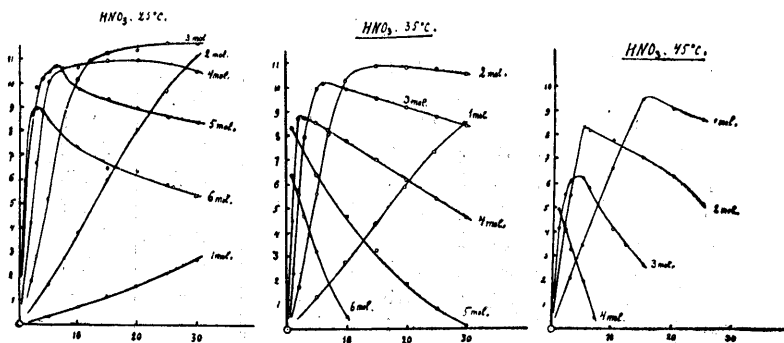


Fig. 2.

Tabelle XX.

1 mol. HCl.

τ	25° C		35° C		45° C	
	A	P	A	P	A	P
5	0.29	1.58	0.76	4.14	2.36	12.86
10	0.58	3.16	1.65	8.99	4.48	24.42
15	0.89	4.85	2.55	13.90	6.59	35.92
20	1.19	5.49	3.51	19.14	8.54	46.56
25	1.46	7.96	4.48	24.42	9.51	51.84
30	1.76	9.59	5.51	30.04	9.72	52.99
45	2.88	15.70	—	—	—	—

Tabelle XXI.

2 mol. HCl.

τ	25° C		35° C		45° C	
	A	P	A	P	A	P
2	—	—	—	—	2.37	12.92
5	1.18	6.43	2.89	15.75	5.38	29.33
10	2.32	12.65	5.63	30.69	7.44	40.56
15	3.37	18.37	7.38	40.24	7.38	40.24
20	4.39	23.93	8.64	47.10	6.73	36.68
25	5.60	30.53	9.61	52.38	5.82	31.73
30	6.07	33.09	9.82	53.53	4.51	24.59
45	7.77	42.36	—	—	—	—

Tabelle XXII.

3 mol. HCl.

τ	25° C		35° C		45° C	
	A	P	A	P	A	P
1	—	—	1.51	8.23	2.32	12.65
2	1.01	5.50	2.79	15.21	4.10	22.36
3	1.49	8.12	3.97	21.64	5.69	31.01
5	2.46	13.41	5.72	31.18	5.58	30.42
7	3.32	18.09	6.81	37.12	5.27	28.73
10	4.48	24.42	8.12	44.27	4.36	23.77
15	6.50	35.43	8.87	48.35	2.35	12.81
20	7.71	42.04	9.10	49.61	0.40	2.11
25	8.40	45.80	8.73	47.58	—	—
30	9.03	49.22	8.51	46.38	—	—
45	9.46	51.57	—	—	—	—

Tabelle XXIII.

4 mol. HCl.

τ	25° C		35° C		45° C	
	A	P	A	P	A	P
1	—	—	2.32	12.65	2.60	14.18
2	2.17	11.83	4.22	23.00	3.66	19.95
3	3.19	17.39	5.31	28.95	3.91	21.31
5	4.67	25.46	6.69	36.47	2.35	12.81
7	5.78	31.51	7.71	42.04	0.26	1.42
10	6.58	35.87	7.73	42.14	—	—
15	7.67	41.81	7.41	40.39	—	—
20	8.53	46.49	6.76	36.84	—	—
25	8.69	47.37	6.22	33.90	—	—
30	8.92	48.63	5.71	31.13	—	—
40	9.08	49.50	—	—	—	—

Tabelle XXIV.

5 mol. HCl.

τ	25° C		35° C	
	A	P	A	P
1	2.52	13.74	2.41	13.14
2	4.12	22.46	3.80	20.71
5	5.43	29.60	5.03	27.43
7	6.11	33.31	5.51	30.04
10	6.55	35.71	5.64	30.75
15	7.34	40.01	5.13	27.97
20	7.95	43.34	3.48	18.97
25	7.76	42.31	2.67	14.55
30	7.67	41.81	1.58	8.61

Tabelle XXV.

6 mol. HCl.

τ	25° C		35° C	
	A	P	A	P
1	—	—	0.86	4.69
2	4.20	22.90	0.68	3.71
3	5.22	28.45	—	—
5	5.97	32.55	0.03	0.02
7	6.67	36.36	—	—
10	7.12	38.82	—	—
12	7.01	38.21	—	—
15	6.70	36.53	—	—
20	4.31	23.50	—	—
25	3.83	20.87	—	—
30	2.71	14.78	—	—

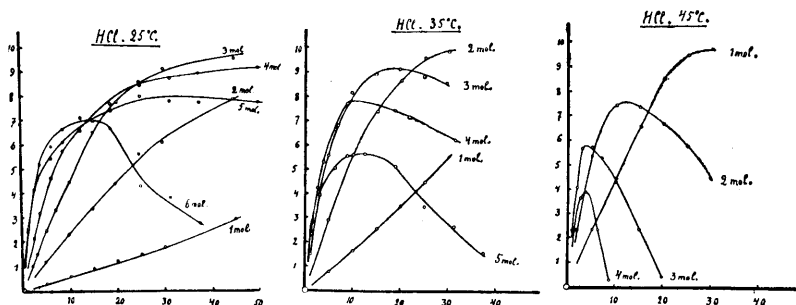


Fig. 3.

Wenn wir die Hauptergebnisse unserer Versuche etwas näher betrachten, so sehen wir, dass in dem Verlauf der Hydratation zwei Zeitabschnitte zu unterscheiden sind: erstens der Abschnitt, wo die Hydratation verhältnismässig rasch vor sich geht, und zweitens derjenige, wo dieselbe langsam einem Stillstand zustrebt oder sogar zurückzugehen beginnt. Wenn wir jetzt nach den Bedingungen fragen, denen das Langsamwerden der Reaktion zugeschrieben werden kann, so müssen wir folgendes in Betracht ziehen.

1. Es ist schon von Knoll darauf hingewiesen worden, dass das aus dem Reaktionsgemisch gewonnene unreactierte Öl, wenn wir es zu neuen Versuchen verwenden, unter Bildung von Terpinhydrat weiter reagieren kann.

2. Das reine l-Pinen gibt keine bessere Ausbeute als das Terpentinöl.

Auf Grund dieser Tatsachen ist kaum anzunehmen, dass die Reaktion aus Mangel an Pinen zum Stillstand kommt, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach ändert sich die Beschaffenheit des Systems so, dass die Hydratation gehemmt wird. Es liegt sehr nahe, zu vermuten, dass die Verzögerung und endlich der Stillstand der Hydratationsreaktion durch Bildung eines festen Häutchens aus Terpinhydrat rings um die Tröpfchen der wässrigen Phase hervorgerufen wird, welches den Zutritt des Pinen und der anderen hydratisierbaren Terpene zur Oberfläche der wässrigen Phase, wo die Hydratationsreaktion sich abspielt, hindert. Die Ausbildung dieses festen Terpinhydrathäutchens wird durch die Phasengrenzflächenverhältnisse bestimmt. Da diese Verhältnisse mit der Natur der Säure, mit der Konzentration und Temperatur variieren, so ist kaum zu erwarten, dass wir bei allen Versuchen einen und denselben Maximalwert der Ausbeute erhalten.

Ausser der Zusammensetzung des Reaktionssystems hängt die maximale Ausbeute noch von der Grösse der Phasengrenzfläche (Terpentinöl/wässrige Phase) und von der Dicke des Terpinhydrathäutchens ab, welches sich rings um die wässrige Phase bildet. Leider haben wir keine sicheren experimentellen Anhaltspunkte, um über die Dicke des festen Terpinhydrathäutchens etwas Näheres sagen zu können. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dass der Benetzungsgrad der in der Grenzfläche befindlichen Terpinhydratkristallchen auch eine Rolle spielt. Als Mass für die Benetzbarkeit gaben Valentiner¹⁰⁾ und H. Schranz¹¹⁾ die Grösse des sogenannten Randwinkels an. Dieser Randwinkel ist aber durch in der Flüssigkeit vorhandene geringe Mengen verschiedener fremder Stoffe stark beeinflussbar. Mit der Änderung der Konzentration dieser Stoffe ändert sich auch die Grösse des Randwinkels, und, im Zusammenhang mit diesem, der Benetzungsgrad der festen Phase. Letzterer Umstand muss nach unserer Meinung auch auf die Dicke des sich bildenden Terpinhydrathäutchens Einfluss haben.

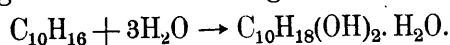
Wir haben oben auf einige physikalisch-chemische Faktoren hingewiesen, von denen die maximale Ausbeute und die Kinetik unserer Reaktion abhängt. Wir müssen noch betonen, dass bei dieser Reaktion ausser den erwähnten Faktoren auch verschiedene rein chemische Vorgänge, und zwar verschiedene Nebenreaktionen,

eine wichtige Rolle spielen. Zunächst ist zu bemerken, dass die Bildung des Terpinhydrats sich über gewisse Zwischenprodukte vollzieht, und wir es in unserem Falle mit keinem primären Vorgang zu tun haben. Nach Wallach¹²⁾ soll zuerst das Pinenhydrat entstehen, welches ein Molekül Wasser verliert und ein Pinenisomer mit einem quaternär gebundenen Kohlenstoffatom liefert. Dieses gibt mit Wasser α -Terpineol, dann Terpin und zuletzt das Terpinhydrat. Von diesen verschiedenen Zwischenprodukten können ja manche im Reaktionssystem selbständig auftreten, ohne gleich weiter reagieren zu müssen, wie z. B. das Terpeneol. Es ist nicht schwer, das Vorhandensein des Terpeneols im Terpentinöl einige Zeit nach dem Beginn der Reaktion mit Hilfe von Phenylisocyanat nachzuweisen. — Bei höheren Säurekonzentrationen und höherer Temperatur werden die Verhältnisse im Reaktionssystem noch verwickelter. Zur Hydratationsreaktion kommen immer mehr und mehr Dehydratationsreaktionen hinzu, und infolgedessen wird die Ausbeute an Terpinhydrat vermindert durch Bildung verschiedener Dehydratationsprodukte, wie Dipenten, Terpinen, Terpinolen, Cineol u. a. (Wallach). Noch komplizierter ist das Verhalten der Salzsäure in dem Reaktionssystem: es können hierbei verschiedene Additionsprodukte entstehen, wie das von Wallach und von Boedeker¹³⁾ gezeigt worden ist. Der Halogenwasserstoff kann z. B. α -Terpineol in Dipentenbis-hydrohalogenide überführen. Dieser Umstand erklärt auch einigermassen, warum bei Versuchen mit Salzsäure eine kleinere Ausbeute als bei anderen Säuren zu beobachten ist.

5. Die reaktionskinetische Bearbeitung der Versuchsergebnisse.

Zur Aufklärung der Kinetik unserer heterogenen Reaktion ist von hervorragender Wichtigkeit die Frage nach der Reaktionsordnung. Wenn wir in dieser Hinsicht die physikalische Beschaffenheit unseres Reaktionssystems im Zusammenhang mit den Versuchsergebnissen näher betrachten, so ist es nicht schwer, zu dem Schluss zu kommen, dass wir es aller Wahrscheinlichkeit nach mit einer Reaktion nullter Ordnung zu tun haben. In der Tat, wir haben ja ein System vor uns, das als eine Makroemulsion betrachtet werden kann. Die reagierenden Terpene mit Doppelbindung besitzen gemäss den Anschauungen von Langmuir und Har-

kins eine gewisse Oberflächen- bzw. Grenzflächenaktivität, die darin besteht, dass die Moleküle sich in die Oberflächen- bzw. Phasengrenzflächenschicht in gewisser Weise einordnen. Die Phasengrenzfläche in unserem System ist verhältnismässig gering, da wir es hier mit einer Makroemulsion zu tun haben, und es ist die Annahme sehr plausibel, dass die Phasengrenzfläche als mit Pinen und dessen Isomeren gesättigt anzusehen ist. Dieser an Pinen und dessen Isomeren gesättigte Zustand der Phasengrenzfläche bleibt bei der Reaktion während einer bestimmten Zeit aufrecht erhalten, da die Konzentration der genannten Stoffe im Terpentinöl genügend hoch ist. Dies alles in Betracht ziehend, können wir sagen, dass bei gegebener Temperatur und bei gleicher physikalischer Beschaffenheit des Systems die Kinetik dieser Hydratationsreaktion nur von der Konzentration der betreffenden Säure abhängig ist. Was aber die Konzentration der Säure während des Verlaufes der Reaktion betrifft, so ist dieselbe nicht als konstant zu betrachten, weil bei der Hydratation Wasser aufgenommen wird, gemäss der Gleichung



Dieser Umstand hat eine stetige Konzentrationserhöhung der Säure während der Reaktion zur Folge, und das erklärt uns den autokatalytischen Charakter dieser Reaktion bei manchen Versuchsserien.

Eine mehr oder weniger ausgesprochene Hydratationsaktivität bei gegebener Reaktion weisen die sogenannten starken Säuren auf, wie z. B. die Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure. Es hat sich weiter herausgestellt, dass die Hydratationsgeschwindigkeit mit gewisser Annäherung dem Quadrat der Säure-Konzentration proportional ist:

$$\frac{dx}{d\tau} = Kc^2 \quad (1)$$

In dieser Gleichung bedeuten:

dx — die pro Zeitabschnitt $d\tau$ reagierte Menge des Terpentinöls als Pinen berechnet und auf 1 g des Pinen bezogen

c — die Konzentration der betreffenden Säure

K — die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante.

Es ist einleuchtend, dass die oben angeführte Formel für die Kinetik unserer Reaktion, streng genommen, nur bei idealen Lösungen gültig ist. Unter einer idealen Lösung ist, wie üblich, eine

solche Lösung zu verstehen, bei der die physikalisch-chemischen Eigenschaften, wie die freie Energie oder überhaupt die innere Energie, und also auch die Aktivität, als eindeutige lineare Funktionen der Molekülzahlen betrachtet werden können.

In der Wirklichkeit haben wir es nicht mit idealen Lösungen zu tun. Unsere realen Lösungen zeigen mehr oder weniger Abweichungen von den Gesetzen der idealen Lösungen. Es ist ja z. B. sehr gut bekannt, dass die Aktivitätskoeffizienten der Schwefelsäure keine lineare Konzentrationsabhängigkeit zeigen, und deshalb ist es kaum zu erwarten, dass wir bei Anwendung von Gleichung (1) in allen Fällen eine befriedigende Konstante erhalten. Es kann ja sogar sein, dass wir nicht von einer Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sprechen dürfen, sondern nur von einem Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten. Je mehr es uns aber gelingen wird, die Abhängigkeit dieses Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten von der Aktivität der Säure aufzudecken, desto mehr werden wir berechtigt sein, der angeführten reaktionskinetischen Gleichung eine allgemeinere Gültigkeit für das betreffende System zuzuschreiben.

Betrachten wir die Kinetik unserer Reaktion als Funktion der Aktivitäten der Säure, so erhält man für die Kinetik folgende Gleichung:

$$\frac{dx}{d\tau} = K_a a^2 \quad (2)$$

wo

a — die Aktivität der betreffenden Säure,

K_a — die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

bedeutet.

Wir haben uns bei der kinetischen Auswertung der Versuchsergebnisse einer mittleren Säurekonzentration bzw. Aktivität bedient. Zur Bestimmung dieser mittleren Säurekonzentration bzw. Aktivität haben wir einfach das arithmetische Mittel der Anfangs- und Endkonzentration bzw. -aktivität für den betreffenden Zeitabschnitt genommen. Diese mittleren Säurekonzentrationen bzw. Aktivitäten sind in den unten abgedruckten Tabellen mit \bar{c} bzw. \bar{a} bezeichnet. Als Aktivitätskoeffizienten γ wurden die von Lewis und Randall¹⁴⁾ angegebenen benutzt, die auf den γ -Wert der 1 mol. Säure bezogen sind.

In den nachstehenden Tabellen sind die Werte für K und K_a aufgeführt, die nach den Gleichungen (1) und (2) ausgewertet sind.

Tabelle XXVI.

 H_2SO_4 ; $t = 25^\circ \text{C}$.

\bar{c}	τ	A	x	$dx/d\tau$	K
0.501	10	0.23	0.0125	0.00125	0.0050
1.009	10	0.64	0.0349	0.00349	0.0034
1.533	10	1.48	0.0807	0.00807	0.0034
2.039	5	1.35	0.0736	0.01472	0.0035
2.533	2	0.93	0.0507	0.02535	0.0039
3.072	2	1.62	0.0883	0.04415	0.0047

Tabelle XXVII.

 H_2SO_4 ; $t = 25^\circ \text{C}$.

\bar{c}	$\bar{\gamma}$	\bar{a}	$dx/d\tau$	K_a
0.501	1.211	0.607	0.00125	0.0034
1.009	1.014	1.022	0.00349	0.0033
1.533	0.973	1.491	0.00807	0.0036
2.039	1.007	2.053	0.01472	0.0035
2.533	1.061	2.687	0.02535	0.0035
3.072	1.143	3.511	0.04415	0.0036

Bei näherer Betrachtung der Tabellen XXVI und XXVII ist die befriedigende Übereinstimmung der Werte von K_a deutlich zu sehen.

Da die Temperaturabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten für die in der vorliegenden Arbeit in Betracht kommenden Säuren nicht mit Sicherheit bekannt ist, so sind wir nicht imstande die K_a -Werte für die Versuchsergebnisse bei höherer Temperatur als 25°C auszuwerten, und wir geben in diesen Fällen nur die K-Werte wieder.

Tabelle XXVIII.

 H_2SO_4 ; $t = 35^\circ \text{C}$.

\bar{c}	τ	A	x	$dx/d\tau$	K
0.503	5	0.32	0.0174	0.00349	0.014
1.018	5	1.19	0.0649	0.01297	0.013
1.563	5	2.70	0.1472	0.02944	0.012
2.057	2	1.88	0.1025	0.05125	0.012
2.560	1	1.61	0.0878	0.08776	0.013
3.094	1	2.08	0.1135	0.11350	0.012

Tabelle XXIX.

 H_2SO_4 ; $t = 45^\circ \text{C}$.

\bar{c}	τ	A	x	$dx/d\tau$	K
0.507	5	0.94	0.0512	0.01024	0.040
1.029	3	1.92	0.1047	0.03490	0.033
1.046	5	3.01	0.1641	0.03282	0.030
1.561	2	2.62	0.1429	0.07145	0.029

Die K-Werte für die Versuchsergebnisse bei 35°C für Schwefelsäure zeigen eine ziemlich befriedigende Konstanz. Bei höherer Temperatur, nämlich bei 45°C , sind die Reaktionsverhältnisse verwickelter, da neben der Hydratationsreaktion auch die Dehydratationsreaktion des Terpinhydrats hervortreten beginnt, welcher Umstand auf die K-Werte verkleinernd wirkt.

Tabelle XXX.

 HNO_3 ; $t = 25^\circ \text{C}$.

\bar{c}	τ	A	x	$dx/d\tau$	K
1.005	5	0.33	0.0180	0.00360	0.0036
1.011	10	0.71	0.0387	0.00387	0.0038
2.050	5	1.66	0.0905	0.0181	0.0043
3.081	2	1.81	0.0987	0.0493	0.0052
4.128	1	2.12	0.1155	0.1155	0.0068
5.368	1	4.52	0.2463	0.2463	0.0085

Tabelle XXXI.

 HNO_3 ; $t = 25^\circ \text{C}$.

\bar{c}	$\bar{\gamma}$	\bar{a}	$dx/d\tau$	K_a
1.005	1.000	1.005	0.0036	0.0036
1.011	1.001	1.012	0.0039	0.0038
2.050	1.086	2.227	0.0181	0.0036
3.081	1.179	3.629	0.0493	0.0037
4.128	1.270	5.242	0.1155	0.0042
5.368	1.359	7.295	0.2463	0.0046

Aus der Tabelle XXXI ist zu sehen, dass K_a keinen so befriedigenden Wert zeigt, wie dies bei Schwefelsäure der Fall war. Es ist aber zu bemerken, dass die berechnete mittlere Säurekonzentration (\bar{c}) nicht den wirklichen Wert der Säurekonzentration in der Grenzfläche darzustellen braucht. Es scheint uns sogar, dass die wirkliche Salpetersäurekonzentration in der Grenzfläche einen grösseren Wert haben kann, da bekanntlich die Salpetersäure eine grössere Kapillaraktivität besitzt als die Schwefelsäure.

Tabelle XXXII.

 HNO_3 ; $t = 35^\circ \text{C}$.

\bar{c}	τ	A	x	$dx/d\tau$	K
1.020	5	1.31	0.0714	0.01428	0.014
1.043	10	2.75	0.1499	0.01499	0.014
2.042	2	1.75	0.0954	0.04769	0.012
3.106	1	2.32	0.1265	0.1265	0.013
3.277	2	5.48	0.2987	0.1494	0.014

Tabelle XXXIII.

 HCl ; $t = 25^\circ \text{C}$.

\bar{c}	τ	A	x	$dx/d\tau$	K
1.004	5	0.29	0.0158	0.00316	0.0031
2.034	5	1.18	0.0643	0.01287	0.0031
3.049	2	1.01	0.0551	0.02752	0.0030
4.132	2	2.17	0.1183	0.05915	0.0035
5.194	1	2.52	0.1374	0.13740	0.0051

Tabelle XXXIV.

HCl; $t = 35^{\circ}\text{C}$.

\bar{c}	τ	A	x	dx/d τ	K
1.011	5	0.76	0.0414	0.00829	0.0081
2.089	5	2.89	0.1575	0.03150	0.0072
3.067	1	1.51	0.0823	0.08231	0.0087
4.142	1	2.32	0.1265	0.1265	0.0074

Die K-Werte für die Hydratationsversuche mit Salzsäure sind nicht so befriedigend wie diejenigen für Schwefelsäure und Salpetersäure. Auch die Verwertung der Aktivitäten ergab keine besseren Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Trotzdem können wir auf Grund des oben Angeführten sagen, dass im allgemeinen die Kinetik unserer Reaktion durch die angegebenen reaktionskinetischen Gleichungen (1) und (2) befriedigend wiedergegeben werden kann.

Was zuletzt noch den Temperaturkoeffizienten dieser Reaktion betrifft, so ergibt sich dieser wie folgt:

$$\text{für H}_2\text{SO}_4 : \frac{K_{a(35^{\circ})}}{K_{a(25^{\circ})}} = \frac{0.012}{0.0035} = 3.4$$

$$\text{für HNO}_3 : \frac{K_{(35^{\circ})}}{K_{(25^{\circ})}} = \frac{0.014}{0.0037} = 3.8.$$

Wir sehen also, dass diese Reaktion einen ziemlich grossen Temperaturkoeffizienten aufweist.

Zusammenfassung.

1. Es ist die heterogene Hydratationsreaktion der Terpene des Terpentins zu Terpinhydrat bei Einwirkung von Schwefel-Salpeter- und Salzsäure bei 25°, 35° und 45° C untersucht worden.

2. Bei der heterogenen Hydratation der Terpene bzw. des Pinens ist Terpinhydratpulver für das Homogenisieren des Reaktionsgemisches sehr geeignet.

3. Für die optimale Ausbeute an Terpinhydrat ist eine gewisse Säurekonzentration und Temperatur sehr wichtig.

4. Es wird nachgewiesen, dass die Kinetik der Pinenhydratation von dem Quadrat der Säurekonzentration bzw. der Säureaktivitäten abhängig ist.

5. Der Temperaturkoeffizient der vorliegenden heterogenen Reaktion zeigt einen ziemlich hohen Wert (3.4—3.8).

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde im Jahre 1922 im anorg.-analytischen Laboratorium der Universität Tartu begonnen und im Jahre 1924 im anorg.-technologischen Laboratorium beendet. Dem Leiter des anorg.-analytischen Laboratoriums Herrn Prof. G. Landesen und dem ehemaligen Leiter des anorg.-technologischen Laboratoriums Herrn Prof. Y. Kauko spreche ich für ihr freundliches Entgegenkommen während der Ausführung dieser Arbeit meinen aufrichtigsten Dank aus.

Tartu (Dorpat),
Physikalisch-chemisches Laboratorium
der Universität.

Literaturverzeichnis.

1. Voget, Brandes' Archiv d. Apoth.-Ver. für d. Pharm. 25, 195 (1827).
 2. Dumas, Handb. d. angew. Chemie V, 666 (1837).
 3. Dumas u. Péligot, Ann. der Pharm. 14, 75 (1835).
" " Ann. de chim. et de phys. 57, 334 (1834).
 4. Berthelot, Ann. der Chemie u. Pharm. 83, 104 (1852).
 5. Flawitzky, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 12, 1022, 1406, 2354 (1879).
" " " " " 20, 1956 (1887).
" " " " " О нѣкоторыхъ свойствахъ терпеновъ и ихъ взаимныхъ
отношеніяхъ (1880).
 6. Knoll, Synth. und isol. Riechstoffe, 46—50.
 7. Aschan, Bidrag till kännedom af Finlands natur och folk (1918), № 1, 77.
 8. S. U. Pickering, Journ. of the Chem. Soc. (1907), 2001.
" Koll.-Zeitschr. 7, 11 (1910).
 9. F. B. Hofmann, Zeitschr. f. physik. Ch. 83, 385 (1913).
 10. Valentiner, Metall u. Erz 11, 455 (1914).
 11. Schranz, Metall u. Erz 11, 462 (1914).
 12. Wallach, Terpene u. Campher (1909).
" Ann. d. Chem. 227, 286 (1885); 230, 247 (1885); 281, 127 (1894).
" Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 26, 3072 (1893).
 13. Wallach n. Boedecker, Ann. d. Chem. 350, 157 (1906).
 14. Lewis and Randall, Thermodynamics (1923).
-

**DIE ANWENDUNG DER UMSCHLAGS-
ELEKTRODEN BEI DER POTENTIOMETRISCHEN
MASSANALYSE**

**DIE POTENTIOMETRISCHE BESTIMMUNG DES
KALIUMS**

VON

ANTS LAUR

TARTU (DORPAT) 1929

C. Mattiesen, Tartu (Dorpat).

Meiner Frau

Erster Teil.

Die Anwendung der Umschlagselektroden bei der potentiometrischen Massanalyse.

Einleitung.

I. Zweck der Untersuchung.

Von den verschiedenen potentiometrischen Methoden¹⁾ scheint für die Praxis, wo es auf Einfachheit der Anordnung, Schnelligkeit und Zuverlässigkeit der Bestimmung mehr als auf den Preis eines empfindlichen Stromzeigers ankommt, die von Pinkhof²⁾ und Treadwell³⁾ angegebene Methode die geeignetste zu sein. Sie beruht bekanntlich darauf, dass die zu titrierende Lösung, in die eine geeignete Elektrode (die s. g. Indikator-elektrode) eingetaucht worden, mittels eines elektrolytischen Stromschlüssels mit einer anderen Elektrode, die schon von vornherein das Potential besitzt, welches der Indikatorelektrode erst am Titrationsendpunkt zukommt, zu einem galvanischen Element kombiniert und durch einen empfindlichen Stromzeiger kurzgeschlossen wird (s. die Schaltungsskizze). Das Potential am Titrationsendpunkt wird Umschlagpotential und die Elektrode mit diesem Potential Umschlagselektrode genannt.

Am Anfang der Titration haben die Elektroden verschiedene Potentiale, das Element liefert Strom und der Zeiger schlägt aus. Im Laufe der Titration nähert sich das Potential der Indikator-

1) s. Erich Müller, Die elektrometrische (potentiometrische) Massanalyse, IV. Auflage, S. 64—95. Ferner Erich Müller, Z. f. ang. Ch. **41**, 1153 u. 1176 (1928) u. Erich Müller u. Herbert Kogert, Z. f. phys. Ch. **136**, 437 u. 446 (1928); Z. f. anal. Ch. **75**, 235 (1928).

2) Pinkhof, Dissertation (Amsterdam, 1919).

3) Treadwell, Helv. chim. acta, **2**, 672 (1919); Treadwell u. Weiss, ebenda **2**, 680 (1919).

elektrode dem der Umschlagsselektrode; die Potentialdifferenz wird immer kleiner, folglich auch bei gleichbleibendem Wider-

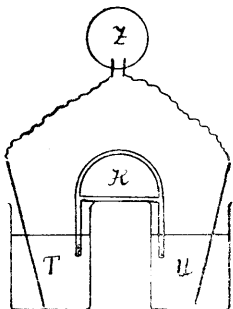


Fig. 1.

Schaltungsskizze.

- T — Titriergefäss.
 U — Umschlagsselektrode.
 H — elektrol. Stromschlüssel.
 Z — Stromzeiger.

stand die Stromstärke. Am Endpunkt verschwindet die Potentialdifferenz, es kann kein Strom mehr fließen und der Stromzeiger erreicht die Nullage. Wenn übertitriert wird, schlägt der Stromzeiger natürlich schon auf die andere Seite aus. Man kann also ohne weiteres aus der Nullage des Stromzeigers schliessen, dass der Endpunkt der Titration erreicht ist.

An Bequemlichkeit und Sicherheit lässt diese Endpunktsbestimmung nichts zu wünschen übrig. Man muss nur für jede Titrationsreaktion eine geeignete Umschlagsselektrode haben.

Für manche Titrations finden wir solche von Pinkhof, Treadwell u. a. angegeben, für viele andere ist das bisher noch nicht der Fall. Auch von den angegebenen Elektroden erscheinen viele, wie wir weiter unten sehen werden, für die Praxis nicht sehr brauchbar. Der Zweck dieser Untersuchung ist nun, für möglichst viele potentiometrisch auswertbare Reaktionen geeignete Umschlagsselektroden zu finden und auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen.

II. Allgemeines über Umschlagsselektroden.

Die an eine Umschlagsselektrode zu stellenden Forderungen, die mehr oder weniger erfüllt sein müssen, wenn sie brauchbar sein soll, sind etwa folgende:

1) sie muss möglichst genau dem Umschlagspotential der Titrationsreaktion, für die sie in Anwendung kommen soll, entsprechen;

2) sie muss umkehrbar sein, ihr Potential darf sich weder während der Titration, noch bei längerem Aufbewahren merklich ändern;

3) sie muss gut reproduzierbar sein, damit man sie im Bedarfsfall schnell und sicher herstellen kann;

4) sie muss im Gebrauch handlich sein.

Da bei der Herstellung und Anwendung der Umschlagselektroden diese Forderungen grosse Bedeutung haben, so gehe ich noch etwas näher auf die einzelnen Punkte ein.

1. Die theoretisch erforderliche Gleichheit des Potentials der Elektrode und des Umschlagspotentials der Reaktion ist nur dann praktisch unumgänglich, wenn die Reaktion einen flachen und kleinen Sprung aufweist. Ist der Sprung aber scharf und gross, so kann die Umschlagselektrode in gewissen Grenzen ein vom Umschlagspotential abweichendes Potential besitzen, ohne dass dies einen merklichen Fehler verursacht. Wenn z. B. $0,02 \text{ cm}^3$ der Titrierflüssigkeit einen Potentialsprung von 200 Millivolt ergibt, die Messgenauigkeit der Lösungen aber nur bis $0,01 \text{ cm}^3$ reicht, so hat es praktisch keine Bedeutung, wenn die Elektrode auch um 50 Millivolt von dem richtigen Wert abweicht. Der Fehler wird aber natürlich sofort merkbar, wenn man eine mehrfach verdünnte Lösung als Massflüssigkeit zur Titration nimmt.

2. Eine Veränderung des Potentials der Umschlagselektrode ist möglich: erstens während der Titration, zweitens während des Aufbewahrens.

Im ersten Fall liegt die Ursache in den Konzentrationsänderungen, welche durch den Strom hervorgerufen werden. Bei der hier anzuwendenden einfachen Schaltungsweise findet ja immer ein Stromdurchgang statt. Weiter kann eine Konzentrationsänderung eintreten durch den Diffusions-Ausgleich mit dem elektrolytischen Stromschlüssel. Im zweiten Fall kommen in Frage die Verdunstung der Elektrodenflüssigkeit und die physikalischen und chemischen Vorgänge, welche bei den Aufbaustoffen der Elektrode sich abspielen können.

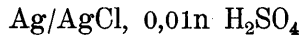
Wir wollen nun die Bedeutung dieser einzelnen Faktoren einer näheren, wenn möglich auch quantitativen Betrachtung unterziehen, in der Hoffnung, dass sich daraus nützliche Fingerzeige für den Bau und Gebrauch der Umschlagselektroden ergeben werden.

Die Konzentrationsänderungen infolge des Stromdurchganges sind natürlich um so grösser, je grösser die Strommenge ist. Diese ist nun ganz verschieden, je nachdem, ob man mit einem Kapillarelektrometer arbeitet oder mit einem Zeigerinstrument. Das Kapillarelektrometer ist eine leicht polarisierbare elektrolytische Zelle, welche einer an sie angelegten kleinen Spannung, wie dies in der Regel bei Titrationen vorkommt,

eine nahezu gleiche Polarisationsspannung entgegenstellt. Deshalb kann hier nur ein ganz minimaler Strom durchgehen, dessen Wirkung für die Elektrode praktisch ohne weiteres zu vernachlässigen ist, besonders da das Kapillarelektrometer gewöhnlich nur ab und zu durch einen Unterbrecher eingeschaltet wird.

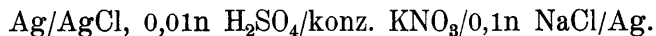
Wenn nun auch das Kapillarelektrometer für die Umschlagselektrode unschädlich ist, so ist die Arbeit mit ihm andererseits viel unbequemer als mit einem Zeigerinstrument, wo man die ganze Titration am Gang der Nadel sehr schön verfolgen kann. Naturgemäss brauchen aber alle Zeigerinstrumente mehr oder weniger beträchtliche Mengen Strom, um überhaupt einen Ausschlag zu geben. Es kommen also, um die Elektrode nicht sofort zu verderben und einen Titrationsfehler zu verhüten, für diese Methode von vornherein nur die empfindlichsten Instrumente in Frage, bei welchen dann die Stromstärke entweder durch Vergrössern des inneren Widerstandes der Kette (Schraubenquetschhahn am elektrolytischen Heber), oder durch Einschalten eines grossen Vorschaltwiderstandes, oder bereits durch den eigenen Widerstand des Instrumentes, wie das bei den Millivoltmetern der Fall ist, in einigermaßen unschädlichen Grenzen gehalten werden kann. Ein Strom von ca. 10^{-7} bis 10^{-8} Ampère pro Skalenteil ist aber auch bei solchen Instrumenten unvermeidlich.

Um eine bessere Vorstellung von dem Betrage der Potentialveränderung einer Umschlagselektrode bei der Arbeit mit einem Millivoltmeter von der obigen Empfindlichkeit zu gewinnen, sei schätzungsweise ein praktisches Beispiel durchgerechnet. Nehmen wir die von Treadwell zur Chloridtitration mit Silbernitrat angegebene Umschlagselektrode

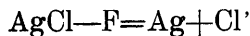


und berechnen wir, unter gewissen vereinfachenden Voraussetzungen, um wieviel Volt ungefähr ihr Potential bei einer Titration verändert wird.

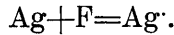
Bei der Titration sei sie mit der zu titrierenden Lösung zu folgender Kette vereinigt:



Durch das Millivoltmeter kurz geschlossen, liefert sie Strom, indem in ihr entsprechend dem Vorgang



Silber ausgeschieden wird. Auf der rechten Seite geht natürlich eine äquivalente Menge des Silbers in Lösung:



Da die Schwefelsäure hier in verhältnismässig grossem Überschuss vorhanden ist, kann angenommen werden, dass der gesamte Stromtransport durch sie und KNO_3 erledigt wird und infolgedessen die Chlorionen alle in der Elektrode zurückbleiben.

Das Volum der Elektrode sei 25 cm^3 , die Titrationsdauer 5 Minuten, der Zeiger des Millivoltmeters sei während der ganzen Titration im Mittel auf 20 gedacht (in Wirklichkeit wird er gewöhnlich durch Regulieren des Widerstandes auf die Skala gebracht, und dort verschiebt er sich während der Titration zunächst langsam, gegen Ende rasch von etwa 30 bis 0 und hinüber). Die Empfindlichkeit des Instrumentes sei 10^{-7} Ampère pro Skalenteil. Die ganze durchgeflossene Strommenge für eine Titration beträgt dann

$$5 \times 60 \times 20 \times 10^{-7} \text{ Amp./Sek.} = 6 \times 10^{-4} \text{ Coulomb.}$$

Dadurch werden $\frac{6 \cdot 10^{-4}}{96\,500}$ Gramm-Äquivalente Cl^{\cdot} in Lösung gebracht. Anfangs waren in unserer Elektrode dem Löslichkeitsprodukt von AgCl $c_{\text{Ag}} \cdot c_{\text{Cl}} = \text{rund } 10^{-10}$ entsprechend $\frac{10^{-5} \cdot 25}{1000}$ Gr.-Äq. Cl^{\cdot} vorhanden, jetzt kommen $\frac{6 \cdot 10^{-4}}{96\,500}$ Gr.-Äq. hinzu, die Chlorionenkonzentration steigt also auf das

$$\frac{\frac{10^{-5} \cdot 25}{1000} + \frac{6 \cdot 10^{-4}}{96\,500}}{\frac{10^{-5} \cdot 25}{1000}} =$$

= 1,025-fache. Da das Löslichkeitsprodukt konstant ist, muss die Silberionenkonzentration um das 1,025-fache sinken. Nach der Formel

$$\varepsilon = A + 0,058 \log c_{\text{Ag}}$$

berechnet sich also ein Negativerwerden der Elektrode zu $0,058 \cdot \log 1,025 \text{ Volt} = 0,00062 \text{ Volt}$.

Wie wir sehen, ein nicht ganz unbedeutender Betrag. Über 10 Titrationsen mit einer solchen Elektrode zu machen, wäre schon bedenklich. Viel schlimmer ist die Sache mit einer Elektrode, wo das Löslichkeitsprodukt der potentialbestimmen-

den Ionen kleiner ist. So berechnet sich die Potentialabnahme für eine ähnliche Bromidelektrode zu 0,060 Volt, für eine analoge Jodidelektrode sogar zu 1,50 Volt! Die letztere wäre also unter den obigen Bedingungen auch für eine einzige Titration nicht zu brauchen. Hier wäre die Anwendung des Millivoltmeters ausgeschlossen, es wäre nur ein Kapillarelektrometer anzuwenden, und auch das mit Vorsicht.

Im allgemeinen folgt aus der vorstehenden Rechnung, dass solche von Treadwell vorgeschlagene Elektroden nur dann für die Arbeit mit einem Zeigerinstrument brauchbar sind, wenn das Löslichkeitsprodukt der Suspension nicht zu klein ist, und auch dann nur für eine ziemlich begrenzte Anzahl von Titrationsen. Es leuchtet aber ein, dass die Sachlage unvergleichlich besser ist, wenn eins der potentialbestimmenden Ionen in grösserer Konzentration vorhanden ist. Z. B. wenn wir die von Pinkhof zur Jodidtitration vorgeschlagene Elektrode Ag/AgBr , $m\text{KBr}$ nehmen, so ist hier unter obigen Umständen die Konzentrationsänderung der Bromionen nur eine 1,00000003-fache, also erst in ca. einer Million Titrationsen würde die oben für die Chloridelektrode berechnete Potentialänderung eintreten. Hier müssen aber ausserdem die Bromionen sich an dem Stromtransport beteiligen und infolgedessen aus der Elektrode hinauswandern, was diese sowie so kleine Änderung noch mindestens auf die Hälfte verkleinert. Man darf also sagen, dass eine Elektrode dieser Art praktisch unbegrenzt brauchbar ist.

Eine Konzentrationsänderung in der Elektrode infolge eines Diffusions-Austausches mit dem elektrolytischen Stromschlüssel (Heber) kann immer eintreten, sie wird aber nur eine Bedeutung haben, wenn das Heberende lose gestopft ist und die Flüssigkeiten in der Elektrode und im Heber zufällig eine sehr ungünstige Zusammensetzung haben. Z. B. wenn die Elektrode verdünnt ist und der Heber eine konzentrierte Lösung eines potentialbeeinflussenden Ions enthält, wird diese natürlich in die Elektrode diffundieren und dort die Konzentration desselben steigern. Wollten wir z. B. bei der obigen Silberchloridelektrode einen Heber mit konzentrierter KCl -Lösung anwenden, so würden wir sehr bald eine Potentialänderung der Elektrode feststellen. Es sind ja dort nur
$$\frac{35,46 \cdot 25 \cdot 10^{-5}}{1000} = \text{rund } 0,000009 \text{ g Cl' anwesend,}$$

es genügen also 0,000081 bzw. 0,000891 g Cl', um die Chlorionenkonzentration auf das 10- bzw. 100-fache zu steigern, somit eine Verschiebung im Potential um 0,058 bzw. 0,116 Volt nach der negativen Seite zu verursachen.

Es ist klar, dass auch in diesem Fall wieder die Gefahr einer Änderung bei den verdünnten Elektroden am grössten ist, bei den konzentrierten aber meist vernachlässigt werden kann. Im allgemeinen erscheint es am sichersten, wenn man mit einer bestimmten Elektrode öfters zu arbeiten hat und keine Reaktion mit der zu titrierenden Lösung zu befürchten ist, den Heber mit der Elektrodenflüssigkeit zu füllen. Sonst aber wird man in den meisten praktischen Fällen ohne grosse Sorgen einen mit konzentrierter Kaliumsulfatlösung gefüllten Heber anwenden dürfen.

Die Verdunstung der Elektrodenflüssigkeit spielt bei der Potentialänderung eine gewisse Rolle, jedoch kann sie sehr lange in Grenzen gehalten werden, die vernachlässigt werden dürfen. Die angewendeten Lösungen weisen ja einen verminderten Dampfdruck auf, so dass schon dadurch die Verdunstung verzögert wird; wenn ausserdem die Öffnung für den Heberschenkel nicht zu weit ist und während des Nichtgebrauches mit einem Pfropfen verschlossen wird, so kann kaum eine merkbare Potentialänderung aus diesem Grunde eintreten. Nehmen wir einen Grenzfall, wo die Elektrodenlösung auf die Hälfte verdunstet sei. Das bedeutet eine Konzentrationsänderung ums Doppelte, oder eine Änderung im Potential um $0,058 \log 2 = 0,0175$ Volt, was bei den meisten Titrationen (da der Sprung im Endpunkt in der Regel bedeutend grösser ist) praktisch noch keinen über die sonstigen Fehlergrenzen heraustretenden Fehler ergibt.

Jedenfalls empfiehlt es sich, um über den Betrag der Verdunstung eine Kontrolle zu haben, sich das Flüssigkeitsniveau in der Elektrode durch einen Strich oder einen aufgeklebten Papierstreifen zu vermerken.

Unter den physikalischen und chemischen Vorgängen, die das Potential der Elektrode beeinflussen können, wäre zunächst die Temperatur in Betracht zu ziehen. Stoffe, deren Löslichkeit und Dissoziationsgrad stark von der Temperatur abhängig sind, sind für den Bau einer Umschlagselektrode prinzipiell wenig geeignet.

Auch hier sind die Elektroden mit konzentrierteren Lösungen unempfindlicher. Wenn nun die Temperatur nur um einige Grade schwankt (15°C — 25°C), kann man wohl immer die dadurch bedingten Potentialänderungen ausser acht lassen. Bei den Titrationsen, welche bei erhöhter Temperatur ausgeführt werden, muss man die Elektrode mit Asbestpappe vor Erwärmung schützen.

Ferner erscheinen für Umschlagselektroden ungeeignet Stoffe, welche Alterungserscheinungen aufweisen. Dabei sinkt die Löslichkeit und verschlechtert sich der Kontakt, wodurch Potentialverschiebung und leichtere Polarisierbarkeit während der Titration verursacht werden. In manchen Fällen (vgl. z. B. unten über die Merkurokarbonatelektrode), wenn das Potential sich konstant eingestellt hat und seine Grösse passend ist, kann eine solche Elektrode trotzdem gebraucht werden.

In einer Umschlagselektrode dürfen endlich von selbst keine chemischen Wechselwirkungen auftreten. Aus diesem Grunde können als Umschlagselektroden nicht in Betracht kommen z. B. $\text{Cu}/\text{Cu}^{\cdot\cdot}$ - oder Cl/Cl' -Elektroden, weil bei den ersteren sich alsbald schwerlösliches Cu -Salz zu bilden anfängt, bei den letzteren die Konzentrationsverhältnisse sich durch Reaktion mit Wasser verschieben. Aus ähnlichem Grunde muss man beim Herstellen der Merkurosalzelektroden die Salze vorher mit Hg verreiben und dadurch die Spuren der Merkurisalze entfernen, da sonst die Elektrode anfangs ein höheres Potential aufweisen und später, je nach dem Fortschreiten der Wechselwirkung $\text{Hg} + \text{Hg}^{\cdot\cdot} \rightarrow \text{Hg}_2^{\cdot}$, ein gewisses Sinken desselben zeigen würde.

3. Was die Reproduzierbarkeit verschiedener Umschlagselektroden betrifft, so werden auch hier diejenigen mit konzentrierter Lösung eines potentialbestimmenden Ions den Vorzug verdienen. Besonders gut reproduzierbar sind bekanntlich ¹⁾ verschiedene Quecksilberelektroden, wo bei Benutzung gereinigter Substanzen eine Reproduzierbarkeit von 0,1—0,01 Millivolt gefunden worden ist. Für unsere Zwecke ist eine solche Genauigkeit bei weitem nicht notwendig, es genügt vollkommen eine Reproduzierbarkeit in den Grenzen von etwa ± 5 Millivolt. Das ist bei den im experimentellen Teil aufgeführten Elektroden immer der

1) W. Ostwald, Z. f. phys. Ch. 1, 583 (1887); 35, 333 (1900); Coggeshall, ebenda 17, 62 (1895); Sauer, ebenda 47, 146 (1904).

Fall, selbst bei Anwendung gewöhnlicher zu analytischen Zwecken verkäuflicher Produkte, die deshalb ohne weitere Vorreinigung als Ausgangsstoffe benutzt werden können.

4. Über die Form der Umschlagselektrode kann man in der Literatur verschiedene Vorschläge finden. Treadwell und Weiss¹⁾ haben sie als Rührer ausgebildet, mit aufwärts gebogenen, aus Kapillarrohren bestehenden Rührarmen, die zugleich als elektrolytische Stromschlüssel dienen. Garner und Waters²⁾ haben dasselbe gemacht, mit dem Unterschied, dass die Arme nach unten gebogen werden. Für Kalomelektroden sind von Wilsmore³⁾, Hildebrand⁴⁾, Wilson u. Kern⁵⁾, Parker und Dannerth⁶⁾ Formen angegeben worden, die meistens auch für Umschlagselektroden anwendbar wären. Es sind (mit kleinen Modifikationen) röhrenförmige Gefässe mit angeschmolzenem kapillarem elektrolytischem Heber und einem am unteren Ende nach oben gebogenen Rohr für den Platin-Quecksilber-Kontakt.

Es scheint mir, dass alle diese Vorschläge gegenüber der einfachen Form, wie sie von Erich Müller⁷⁾ empfohlen wird, keine Vorteile, sondern eher Nachteile (hoher Preis, erhöhte Zerbrechlichkeit, Verstopfungsmöglichkeit beim Nichtgebrauch) bieten, weshalb es ratsam ist, bei der erwähnten Form zu bleiben; natürlich nur wenn die Zusammensetzung der Elektrode es erlaubt. Z. B. bei den unten zu beschreibenden Jod- und Bromelektroden ist man schon zu einer anderen Form genötigt.

Auf Grund der obigen Überlegungen ist man nun, um zuverlässige und dauerhafte Umschlagselektroden zu erhalten, folgendermassen vorgegangen. Ausgehend von dem anderweitig festgestellten Umschlagspotential ist nach der Abegg-Auerbach-Luther'schen⁸⁾ Zusammenstellung eine möglichst passende Quecksilberelektrode herausgesucht, aufgebaut und durch Vergleichung mit der gewöhnlich-massanalytischen oder der poten-

1) Treadwell und Weiss, *Helv. chim. acta* **2**, 680 (1919).

2) Garner u. Waters, *J. Soc. Chem. Ind.* **41**, 337 (1922).

3) Wilsmore, *Z. phys. Ch.* **35**, 292 (1900).

4) Hildebrand, *Journ. Am. Chem. Soc.* **35**, 847 (1913).

5) Wilson und Kern, *Journ. Ind. Eng. Chem.* **17**, 74 (1925).

6) Parker u. Dannerth, ebenda **17**, 637 (1925).

7) Erich Müller, *Elektrom. (potent.) Massanalyse*, IV. Aufl. S. 81; *Z. ang. Ch.* **41**, 1176 (1928).

8) R. Abegg, F. Auerbach, R. Luther, *Abhdlgn. d. Buns.-Ges.* **4** (1911) u. **8** (1915).

tiometrischen Kompensationskurven-Aufnahme-Methode nachgeprüft worden. Wenn, wie es öfters vorkam, das Potential der Elektrode nicht gleich dem Umschlagspotential der Reaktion entsprach, so wurde es durch Wählen anderer Elektrolytkonzentrationen so lange korrigiert, bis die Resultate vollkommen übereinstimmten.

Experimenteller Teil.

A. Fällungs- und Komplexbildungsreaktionen.

I. Titration von Jodid mit Silbernitrat.

Für die Titration von Jodid mit Silbernitrat berechnet sich das Umschlagspotential zu $+0,047$ Volt gegen die Normal-Kalomel-Elektrode. Gefunden worden ist es nach Schindler¹⁾ zu $+0,06$ Volt, Erich Müller²⁾ schreibt vor $+0,04$ Volt zu verwenden. Diesem Potential am nächsten steht dasjenige von Quecksilber gegen Merкуроkarbonat in einer Karbonatlösung (Normalpotential $\varepsilon_c = +0,05$ ³⁾). Es wurde deshalb eine Merкуроkarbonatelektrode mit normaler Sodalösung hergestellt.

Herstellung der Normal-Merкуроkarbonatelektrode.

Eine Mercuronitratlösung mit etwas metallischem Quecksilber wurde mit Sodalösung versetzt, der entstandene Niederschlag durch Zentrifugieren zuerst mit Wasser, dann mit normaler Natriumkarbonatlösung gewaschen.

In eine weithalsige Flasche wurde reines Quecksilber einige Millimeter hoch gegossen, mit dem hergestellten Merкуроkarbonat überschichtet und dann die normale, durch längeres Schütteln mit Hg_2CO_3 gesättigte Natriumkarbonatlösung nachgefüllt. Der Pfropfen und die sonstige Behandlung genau wie bei der gewöhnlichen Kalomelelektrode.

Sofort nach der Herstellung gegen eine Normal-Kalomel-elektrode geschaltet und gemessen, zeigte die neue Elektrode

1) Dissertation, Dresden, 1920.

2) Erich Müller, Elektrom. (potentiom.) Massanalyse, IV. Aufl., S. 100. (Im folgenden wird dieses Buch kurz mit M. bezeichnet).

3) Abegg, Auerbach u. Luther, Abhdlgn. d. Buns.-Ges. 8 (1915).

ein Potential von $+0,058$ Volt, am anderen Tage war es aber gesunken und hielt sich dann konstant auf $+0,048$ Volt. Der Niederschlag war dabei ganz dunkel geworden. Das Merkurkarbonat hatte sich offenbar etwas zersetzt, es kann auch eine Alterung eingetreten sein, welche Erscheinungen beide (Ausscheidung von feinverteiltem Quecksilber und Löslichkeitsverminderung von Hg_2CO_3) den Rückgang im Potential hervorrufen. Es tritt aber bald ein Gleichgewichtszustand ein, so dass das Potential dann konstant bleibt.

Es sind nun mit Hilfe dieser Elektrode einige Titrationen ausgeführt worden. Die angewandten Lösungen von KJ und AgNO_3 waren ca. 0,1-normal. Nach Mohr titriert, forderten 10 cm^3 der Jodidlösung 9,30 und $9,31 \text{ cm}^3$ der Silbernitratlösung. Da aber diese Titration nach Mohr unscharf ist, wurde auch potentiometrisch nach der Kompensationsmethode titriert. Indikatorelektrode natürlich ein dicker Silberdraht.

10 cm^3 KJ + 50 cm^3 H_2O verbrauchten:

- 1) $9,27 \text{ cm}^3$
- 2) $9,28 \text{ cm}^3$ ca. 0,1-n- AgNO_3 .

Titrationsskurve Nr. 1.

10 cm^3 ca. 0,1-n-KJ

50 cm^3 Wasser

Indikatorelektrode: Silberdraht

U.-El.: Normal-Merkurokarbonatelektrode

Ca. 0,1-n- AgNO_3 cm^3	Millivoltmeter- Ablesung	Δ Ablesung / $\Delta \text{ cm}^3$
0	-26,75	
9,12	17,25	6
9,18	13,75	26
9,20	8,5	12
9,22	6,0	7
9,24	4,5	6
9,26	- 3,25	54
9,28	+ 7,5	11
9,30	9,75	3
9,34	11,0	
9,64	14,0	
11,00	16,75	

Resultat: $9,27 \text{ cm}^3$.

Beim Titrieren mit der Umschlagselektrode und einem Millivoltmeter ging die Nadel durch den Nullpunkt bei

9,28; 9,27; 9,28 cm^3 .

Also eine vollkommene Übereinstimmung.

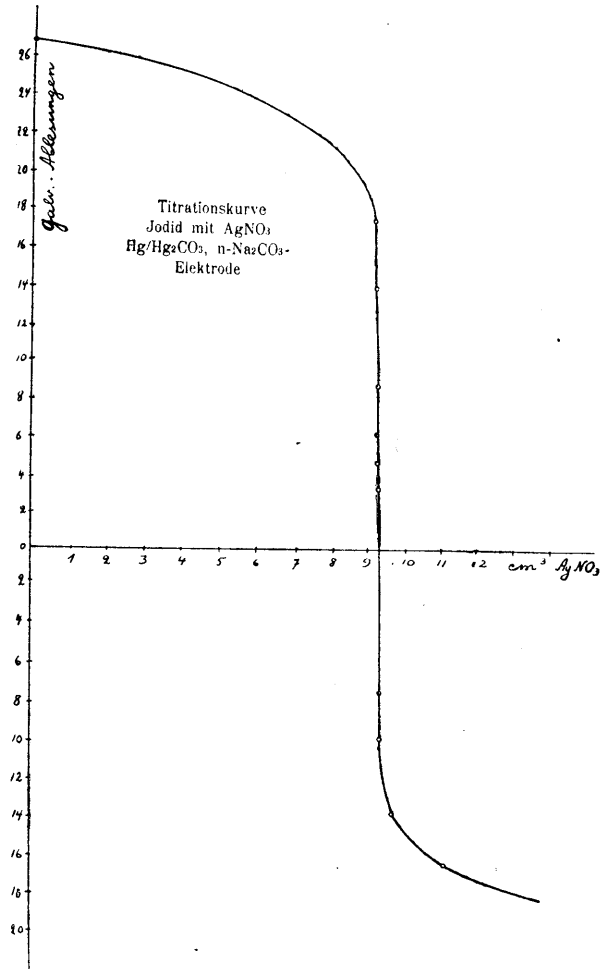


Fig. 2.

Zur Feststellung des Titrationsverlaufes sind einige Kurven aufgenommen worden, von welchen auf Seite 15 eine vollständig wiedergegeben ist. (Siehe auch Fig. 2.)

Weit vor dem Sprunge und nach dem Sprunge stellte die

Millivoltmeternadel sich schnell und konstant ein. Ungefähr $0,1 \text{ cm}^3$ vor dem Sprunge beobachtete man langsame Verschiebungen, weshalb auf die Konstanz der Einstellung gewartet werden musste. Während gewöhnlich die Ablesungen nach ca. 0,5 bis 1 Minute erfolgen konnten, erforderte der Sprung selbst 3 Minuten, bis die Nadel stehen blieb.

Wie ersichtlich, fallen Sprung und Durchgang durch die Nullage zusammen. Wie hier, so lag auch bei allen anderen (insgesamt 6) Titrationsen der Sprung mehr zur positiven Seite vom Nullpunkt, woraus zu folgern wäre, dass für das Potential der Elektrode $+0,048 \text{ Volt}$, und erst recht $+0,04 \text{ Volt}$, zu wenig ist und das eigentliche Umschlagspotential etwas positiver liegt. Zwecks Feststellung desselben nach der Kompensationsmethode durchgeführte Titrationsen gegen eine Normal-Kalomelelektrode ergaben den Sprung zwischen

- 1) $+23$ und $+72 \text{ Ohm}$
- 2) 15 „ 68 „
- 3) 25 „ 77 „

Hieraus berechnet sich das Umschlagspotential zu $+0,095 \text{ Volt}$. Wahrscheinlich hängt es zum Teil von der Verdünnung und von der Anwesenheit, bzw. Abwesenheit von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ab. Jedenfalls ist aber der Sprung hier so gross, dass praktisch aus diesem Grunde kein merklicher Fehler entstehen kann.

In den Richtungskoeffizienten sieht man einen kleineren Sprung $0,07 \text{ cm}^3$ vor dem eigentlichen Sprunge. Diese Erscheinung wiederholt sich bei allen langsam und vorsichtig ausgeführten Jodidtitrationen, kommt aber fast gar nicht zum Vorschein, wenn man rasch und $0,1 \text{ cm}^3$ -weise, oder in Gegenwart von Bariumnitrat titriert. Sie ist bereits von Liebich¹⁾ bemerkt worden. Er unterwirft diese Erscheinung einer eingehenden Untersuchung und kommt zu dem Schluss, dass es sich hier um eine Adsorptionserscheinung handelt.

II. Titration von Bromid mit Silbernitrat.

In der Literatur²⁾ ist das Umschlagspotential für diese Reaktion zu $+0,18 \text{ Volt}$ angegeben. Als passend erschien hier eine Merkurooxalatelektrode.

1) Liebich, Dissertation (Dresden, 1920).

2) M., S. 101, nach Schindler, Dissertation (Dresden, 1920).

Herstellung der gesättigten Merкуроoxalat- elektrode.

Genau so wie bei der vorigen Elektrode, nur dass anstatt der normalen Natriumkarbonatlösung eine bei Zimmertemperatur gesättigte Natriumoxalatlösung angewandt und zu der Elektrode schliesslich noch etwas festes Natriumoxalat hinzugesetzt wurde.

Gegen die Normal-Kalomelektrode ermässigt sich ihr Potential zu $+0,182$ Volt. Es hielt sich während mehrerer Wochen konstant.

Zur Nachprüfung ihrer Anwendbarkeit als Umschlagselektrode wurde eine ca. 0,1-normale Natriumbromidlösung gemacht und nach Mohr mit 0,1-n-AgNO₃ eingestellt.

10 cm³ der Bromidlösung erforderten

- 1) 8,41 cm³;
- 2) 8,41 cm³ 0,1-n-AgNO₃.

Als potentiometrisch mit dem Millivoltmeter gegen die obige Elektrode titriert wurde, zeigten sich der grösste Sprung und der Durchgang der Nadel durch den Nullpunkt gleichzeitig. Die gefundenen Werte waren für 10 cm³ NaBr-Lsg. $+ 50$ cm³ Wasser:

- 1) 8,39;
- 2) 8,38;
- 3) 8,41 cm³ 0,1-n-Silbernitrat.

Für eine dieser Titrationsen wurde auch hier wieder eine vollständige Kurvenaufnahme gemacht, um den Vorgang am Nullpunkt feststellen zu können. (Siehe Seite 19).

Nach jedem Zusatz stellte sich die Nadel schnell und konstant ein. Wie ersichtlich, wiederholt sich auch hier dieselbe Erscheinung des Abflauens des Potentials kurz vor dem Sprunge wie bei Jodid, nur in geringerer Masse.

Die gefundenen Werte stimmen miteinander und mit den Werten nach Mohr genügend gut überein. Dass sie etwas kleiner sind als die Mohr'schen Werte, ist verständlich, da nach Mohr ein gewisser Überschuss an Silberlösung zur Farbenänderung notwendig ist. — Die letzte potentiometrische Titration (Nr. 3) ist schnell, in ca. 2 Minuten, ausgeführt worden.

Titrationskurve Nr. 2.

10 cm³ ca. 0,1-n-NaBr50 cm³ Wasser

Ind.-El.: Silberdraht

U.-El.: gesätt. Merкуроoxalatelektrode

0,1-n-AgNO ₃ cm ³	Millivoltmeter- Ablesung	Δ Ablesung / Δ cm ³
0	-22,5	
8,00	14,0	12
8,20	11,5	25
8,24	10,5	62
8,26	9,25	62
8,28	8,00	50
8,30	7,0	25
8,32	6,5	25
8,34	6,0	62
8,36	4,75	200
8,38	-0,75	262
8,40	+4,50	62
8,42	5,75	37
8,44	6,50	19
8,52	+8,00	

Resultat: 8,39 cm³.

III. Titration von Chlorid mit Silbernitrat.

Das Umschlagspotential für die Titration von Chlorid mit Silbernitrat ist zu +0,24 Volt angegeben ¹⁾.

Hierbei habe ich 3 Elektroden hergestellt und ihre Anwendbarkeit geprüft: 1) eine Jodelektrode, 2) eine Silberoxalatelektrode und 3) eine Merкуроacetatelektrode.

Herstellung der 2n-Jodelektrode.

Zweifach normale Kaliumjodidlösung wurde mit Jod gesättigt und zu etwas überschüssigem Jod in das Elektrodengefäß gegossen. Da wegen der Joddämpfe ein Gefäß mit Korkpfropfen hier nicht anwendbar ist, so ist ein besonderes Gefäß konstruiert worden, wie die Figur 3 zeigt. Der Hals des Gefäßes ist so eng, dass ein etwas ausgezogener Heberschenkel gut eingeschliffen werden kann. Während des Nichtgebrauches wird das

1) M., S. 103; Schindler, Dissertation (Dresden, 1920).

Gefäß mit einem eingeschliffenen Glasstöpsel verschlossen gehalten. Man kann auch, wenn man es besser findet, diesen eingeschliffenen Schenkel mit einem Glashahn versehen und dann den Heber mit geschlossenem Hahn während des Nichtgebrauches ebenfalls im Gefäß lassen. Mit Hilfe einer engen Pipette kann man ja den Heberinhalt auch im aufgesetzten Zustand bequem wechseln. Ferner kann man das Elektrodenende des Hebers mit einer porösen Glasplatte, anstatt Filtrierpapier, ver-

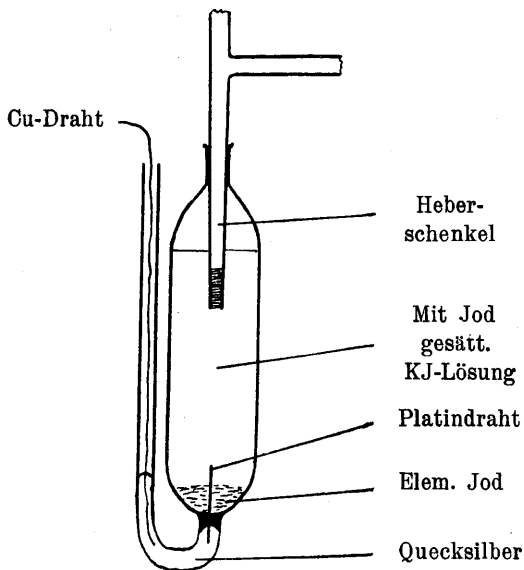


Fig. 3.

schliessen, weil die Möglichkeit besteht, dass im Verlauf einer längeren Zeit Papier und Jod miteinander in Wechselwirkung treten. Ist die Zeit kurz, so ist das nicht zu bemerken.

Während der Titration spannt man die Elektrode in der Regel in eine Klemme. Man kann aber auch ein besonderes kleines Stativ für sie anfertigen lassen, oder sie auch einfach mit Hilfe passend beschnittener Korkstücke im weiten Hals einer Büchse befestigen.

Das Potential der Elektrode zeigte sich gegen die Normalkalomelektrode zu $+0,265$ Volt. Es hielt sich trotz des mehrfachen Gebrauchs recht konstant; jedenfalls fand in den zwei Wochen, während welcher ihre Konstanz kontrolliert wurde, keinerlei Verschiebung statt.

Die zur Prüfung der Elektrode benutzte Natriumchlorid-lösung war ca. 0,1-normal. Nach Mohr titriert brauchten 10 cm³ davon

- 1) 9,31 cm³ und
- 2) 9,32 cm³ 0,1-n-AgNO₃.

Als potentiometrisch gegen die Jodelektrode titriert wurde, ergaben sich die Werte:

- 1) 9,31 cm³;
- 2) 9,29 cm³ 0,1-n-AgNO₃.

Der Verlauf der ersten Titration war wie folgt:

Titration skurve Nr. 3.

10 cm³ ca. 0,1-n-NaCl

50 cm³ Wasser

Ind.-El.: Silberdraht

U.-El.: 2-n-Jodelektrode

Millivoltmeterskala 0—30; Nullage bei 5,85

0,1-n-AgNO ₃ cm ³	Millivoltmeter- Ablesung	Δ Ablesung / Δ cm ³
0	— 28	
9,00	19,5	
9,20	15,75	19
9,24	14,25	37
9,26	13,00	62
9,28	11,50	75
9,30	9,50	100
9,32	(N.-p.) 5,75	190
9,34	2,75	150
9,36	0,75	100

Resultat: 9,31 cm³.

Die Voltmeternadel stellte sich rasch und konstant ein. Es konnte daher recht schnell titriert werden.

Wie ersichtlich, erfolgt der Sprung etwas vor dem Durchgang durch den Nullpunkt, doch fällt er auch bei so kleinen Zusätzen, wie oben angewandt, noch in den Hauptsprung hinein. Das Potential der Elektrode ist offenbar etwas zu hoch, jedoch liegt der Fehler, welcher sich daraus theoretisch ergibt, praktisch noch vollkommen in den sonstigen Fehlergrenzen.

Obwohl die Jodelektrode sich also als anwendbar erwies,

erscheint sie doch wegen der schwierigeren Herstellung und schon ihrer Natur nach nicht so annehmbar wie eine Metallsalzelektrode. Es wurde daher noch nach anderen hier anwendbaren Elektroden gesucht.

Herstellung der 0,1-n-Silberoxalatelektrode.

Eine Silbernitratlösung wurde mit Natriumoxalat im Überschuss gefällt und der Niederschlag durch Zentrifugieren zunächst mit dest. Wasser und dann mit 0,1-n- $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lösung gewaschen. Als Elektrodengefäß wurde eine gewöhnliche Büchse genommen, als Elektrode diente ein in ein Glasrohr eingeschmolzener längerer Silberdraht, dessen äusseres Ende zu einer flachen Spirale gebogen war. Die flache Spirale kam auf den Boden der Flasche und war somit mit der eingegossenen Silberoxalatsuspension in 0,1-n-Natriumoxalatlösung gut in Berührung.

Bald nach der Herstellung betrug das Potential der Elektrode $\varepsilon_c = +0,23$ Volt.

10 cm^3 NaCl-Lösung + 50 cm^3 Wasser, mit Hilfe dieser Elektrode titriert, erforderten einmal 9,31 cm^3 Silbernitrat, ein anderes Mal 9,28 cm^3 , ein drittes Mal 9,27 cm^3 . Bei der ersten Titration waren Sprung und Durchgang durch die Nullage noch gleichzeitig, später verschob sich der Sprung schon hinter den Nullpunkt des Galvanometers. Das bezeugt eine ziemlich rasche Änderung des Potentials nach der negativen Seite. Und wirklich war das Potential am folgenden Tage nur noch +0,204 Volt, wobei es dann ziemlich konstant stehen blieb. Während der Messungen aber verschob es sich merkbar; es ist diese Elektrode also zu stark polarisierbar und folglich für unsere Zwecke unbrauchbar.

Es wurde nun wieder zu einer Quecksilberelektrode gegriffen, welche sich auch am besten bewährte.

Herstellung der Normal-Merkuroacetatelektrode.

In üblicher Weise wurde aus Merkuronitratlösung mit Natriumacetat Merkuroacetat gefällt, gewaschen, in das einfache Elektrodengefäß über Quecksilber geschichtet und normale Natriumacetatlösung, mit Merkuroacetat gesättigt, nachgefüllt.

ε_c ermass sich zu +0,245 Volt. Es hielt sich vollkommen konstant.

Die Titrationsen von Natriumchlorid gegen diese Elektrode ergaben die Werte:

- 1) 9,31 cm³;
- 2) 9,30 cm³ 0,1-n-AgNO₃.

Der Verlauf der Titration gestaltete sich folgendermassen:

Titrationsskurve Nr. 4.

10 cm³ ca. 0,1-n-NaCl

50 cm³ Wasser

Ind.-El.: Silberdraht

U.-El.: n-Merkuroacetatelektrode

0,1-n-AgNO ₃ cm ³	Millivoltmeter- Ablesung	Δ Ablesung / Δ cm ³
0	-27	
9,10	12,5	37
9,23	7,7	60
9,25	6,5	105
9,27	4,4	120
9,29	- 2,0	190
9,31	+ 1,75	112
9,33	4,0	100
9,35	6,0	13
9 50	8,0	

Resultat: 9,30 cm³.

Hier ist die Übereinstimmung sehr gut, sowohl untereinander als auch mit den Mohr'schen Werten. Es fallen auch Sprung und Durchgang durch die Nullage gut zusammen.

Da diese Elektrode angenehmer und bequemer ist als die Jodelektrode, so ist sie dieser vorzuziehen.

IV. Bestimmung der Halogene nebeneinander.

Es liegt nun der Gedanke nahe, mit Hilfe der obigen Umschlagselektroden auch Gemische von Halogenen zu titrieren. Wie aber eine kleine theoretische Überlegung zeigt, ist dies leider nicht durchführbar. Angenommen, wir hätten eine Lösung, welche an J', Br' und Cl' zehntel-normal ist, und wollten sie jetzt mit 0,1-n-Silbernitrat titrieren. Das Potential der Umschlags-

elektrode für die Jodidtitration ist rund $+0,05$ Volt, was einer Silberionenkonzentration von rund 10^{-8} entspricht. Da aber auch Br^- und Cl^- anwesend ist, so kann diese Silberionenkonzentration oder dieses Potential nicht früher erreicht werden, als bis, entsprechend dem Löslichkeitsprodukt von AgBr ($c_{\text{Ag}^+} \times c_{\text{Br}^-} = 10^{-12}$) und von AgCl ($c_{\text{Ag}^+} \times c_{\text{Cl}^-} = 10^{-10}$), die Bromionenkonzentration von 10^{-1} auf 10^{-4} und die Chlorionenkonzentration von 10^{-1} auf 10^{-2} zurückgegangen ist, d. h. die Voltmeternadel wird erst dann zum Nullpunkt kommen, wenn, zusammen mit dem Jodid, auch 99,9% des Bromides und 90% des Chlorides ausgefällt worden sind.

Also sind diese Elektroden für Gemischtitationen nicht zu verwenden; höchstens noch die für Chloridtitration, um die Summe aller Halogene zu ermitteln. Es fragt sich nun, ob zu diesem Zweck nicht irgendwelche andere Umschlags Elektroden, mit anderen Potentialen, brauchbar wären.

Eine nähere Betrachtung diese Frage führt zu einem unerfreulichen Schluss. Es ergibt sich, dass für jede Konzentration und jedes Verhältnis ein eigenes Potential zu wählen wäre. Z. B. dürfen wir zur Jodidtitration in Gegenwart von Bromid, wenn c_{Br^-} nicht über 10^{-1} steigt, $\varepsilon = 0,121$ Volt anwenden; wäre dabei c_{Br^-} aber zufällig einmal $= 1$, so würde mit diesem Potential 90% Brom zusammen mit dem Jod bestimmt werden. ε dürfte in diesem Fall höchstens $-0,179$ Volt betragen. Von einer 0,01-normalen Jodidlösung bleibt aber dann schon 1% Jod untitriert. Noch schlimmer sind die Verhältnisse bei Brom und Chlor. Wenn wir sicher sein können, dass die Chloridkonzentration nie über 0,1-normal steigt, können wir für die Br^- -Titration $\varepsilon = -0,005$ Volt nehmen, wobei allerdings schon bei 0,1-n-Bromidlösung 1%, bei 0,01-n 10%, bei 0,001-n 100% Fehler unvermeidlich ist. Wenn diese Sicherheit aber nicht besteht und es möglich erscheint, dass manchmal c_{Cl^-} auch $= 1$ sein kann, so darf ε für Bromid $-0,063$ Volt nicht übersteigen, was aber für 0,1-normale Bromidlösung bereits einen Fehler von 10%, für 0,01-normale einen solchen von 100% unvermeidlich macht.

Aus der obigen Überlegung folgt, dass die Anwendung der Umschlags Elektroden auf Halogengemische auf ganz spezielle Fälle beschränkt bleiben muss, weshalb hier auf die Herstellung derselben verzichtet worden ist.

V. Titration von Chlorid mit Merkursalz.

Von Behrend¹⁾ und von Treadwell²⁾ werden für Chloridtitration Merkuronitratlösungen empfohlen. Treadwell gibt als Umschlags Elektrode einen elektrolytisch verquecksilberten Platindraht an, umgeben von einer Suspension frisch gefällten Kalomels in schwach mit H_2SO_4 angesäuertem Wasser. Da eine solche Elektrode naturgemäss leicht veränderlich erscheint, so ist auch für diese Reaktion nach einer besseren Umschlags Elektrode gesucht worden. Sie wurde in einer Merkursulfatelektrode gefunden.

Herstellung der Merkursulfatelektrode mit H_2SO_4 (1:2).

Merkursulfat von Kahlbaum „zur Analyse“ wurde mit etwas reinem Quecksilber und verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. konz. H_2SO_4 + 2 Vol. H_2O) zur Reduktion des etwa vorhandenen Merkurisalzes verrieben und dann die Elektrode analog der Normal-Kalomelektrode aufgebaut. Als Flüssigkeit wurde die obige Schwefelsäure genommen.

Das Potential, gegen die Normal-Kalomelektrode gemessen, betrug +0,313 Volt. Es hielt sich auch längere Zeit recht konstant.

Es wurde titriert sowohl mit einer Merkuronitrat-, wie mit einer Merkuoperchloratlösung. Mit der ersteren sind auch ziemlich befriedigende Resultate erhalten worden, mit der letzteren aber schienen die Potentiale sich doch schneller und konstanter einzustellen. Da die Merkuoperchloratlösung noch andere Vorzüge aufweist³⁾, nämlich wenig hydrolysiert und leicht merkurifrei zu erhalten ist, so führe ich hier nur die Versuche mit Merkuoperchlorat an.

Die Herstellung der Merkuoperchloratlösung geschah nach der Vorschrift⁴⁾, es wurden bloss viermal kleinere Mengen genommen und dann zu 250 cm^3 Lösung verdünnt.

1) Behrend, Z. phys. Ch. **11**, 466 (1893).

2) Treadwell u. Weiss, Helv. chim. acta **2**, 691 (1919).

3) Florence Fenwick, Dissertation (Michigan, 1922), S. 79; Erich Müller, Z. Elektroch. **30**, 420 (1924); Rec. d. trav. ch. d. Pays-Bas **43**, 874 (1924).

4) M., S. 109.

Zunächst nach der Kompensationsmethode titriert, brauchten 10 cm³ der oben angewandten NaCl-Lösung + 50 cm³ H₂O

1) 8,80 und

2) 8,78 cm³ der Hg₂(ClO₄)₂-Lösung.

Mit der Umschlagselektrode verlief die Titration folgenderweise:

Titrationsskurve Nr. 5.

10 cm³ ca. 0,1-n-NaCl

50 cm³ Wasser

Ind.-El.: elektrolytisch mit Hg überzogener Pt-Draht

U.-El.: Merkursulfatelektrode mit H₂SO₄ (1:2)

Ca. 0,1-n-Hg ₂ (ClO ₄) ₂ cm ³	Millivoltmeter- Ablesung	Δ Ablesung / Δ cm ³
0	-23,0	
8,00	13,8	
8,50	10,2	
8,60	8,5	
8,70	6,0	25
8,74	4,4	40
8,76	3,5	45
8,78	-1,4	105
8,80	+2,2	180
8,82	4,3	105
8,90	+7,5	40

Resultat: 8,79 cm³.

Eine Wiederholung ergab den Sprung und den Durchgang durch die Nullage bei

8,78 cm³.

Die angegebene Elektrode erscheint folglich für diese Titration gut brauchbar.

VI. Titration von Bromid mit Merkurperchlorat.

Analog wie bei der Chloridtitration, gibt Treadwell¹⁾ für diese Bestimmung als Umschlagselektrode einen elektrolytisch verquecksilberten Platindraht an, umgeben mit frisch gefälltem Merkurbromid in verdünnter Schwefelsäure. Es gilt aber für

1) W. D. Treadwell u. Weiss, loc. cit.

diese Elektrode dasselbe, was oben über die Merkuorchlorid-elektrode gleicher Art gesagt wurde.

Da die Umschlagspotentiale beider Reaktionen nahe beieinander liegen (+0,32 Volt und +0,29 Volt), die Sprünge aber gross sind, so wurde auch hier mit der oben angegebenen Merkursulfat-Schwefelsäureelektrode zu titrieren versucht.

Nach der Kompensationsmethode benötigten 10 cm³ der Natriumbromidlösung (s. Abschn. II) + 50 cm³ H₂O

1) 7,90 cm³ und

2) 7,89 „ der Hg₂(ClO₄)₂-Lösung.

Mit der Umschlagselektrode titriert:

Titrationsskurve Nr. 6.

10 cm³ ca. 0,1-n-NaBr-Lösung

50 cm³ Wasser

Ind.-El.: elektrol. mit Hg überz. Pt-Draht

U.-El.: Merkursulfat mit H₂SO₄ (1:2)

Ca. 0,1-n-Hg ₂ (ClO ₄) ₂ cm ³	Millivoltmeter- Ablesung	Δ Ablesung / Δ cm ³
0	-25	
7,50	14,4	
7,70	12,5	22
7,80	10,3	32
7,84	9,0	60
7,86	7,8	140
7,88	-5,0	325
7,90	+1,5	155
7,92	4,6	105
7,94	6,7	57
8,00	+10,1	

Resultat: 7,89 cm³.

Eine Wiederholung ergab in gleicher Weise

7,88 cm³.

Also eine durchaus befriedigende Übereinstimmung.

Wie ersichtlich, erfolgt der Sprung in seinem Hauptteil zwar etwas vor der Nullage, diese wird jedoch auch bei Anwendung kleiner Zusätze beim Maximum überschritten, so dass bei der angewendeten Konzentration noch kein Fehler merkbar werden kann, und selbstverständlich noch weniger im Falle einer kon-

zentrierteren Lösung. Bei bedeutend mehr verdünnten Lösungen muss man die Möglichkeit eines kleinen Fehlers im Auge behalten.

Mit Mercuronitrat liess sich die Titration auch ausführen.

VII. Titration von Jodid mit Merkuropchlorat.

Für die Titration eines Jodides mit Merkuropchlorat berechnet sich das Umschlagspotential zu $+0,237$ Volt; praktisch gefunden worden ist es zu $+0,17$ Volt¹⁾. Es erschien wahrscheinlich, dass sich hier die gesättigte Merkuropoxalatelektrode (s. Abschn. II) mit dem Potential = $+0,182$ Volt anwenden lässt.

Die Einstellung der KJ-Lösung (aus Abschn. I) mit Merkuropchlorat zeigte pro $10 \text{ cm}^3 \text{ KJ} + 50 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ nach der Kompensationsmethode die Werte

- 1) $8,71 \text{ cm}^3$ und
- 2) $8,71 \text{ cm}^3$ der $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung.

Gegen die genannte Elektrode mit Millivoltmeter war der Verlauf der Titration, wie folgt:

Titrationsskurve Nr. 7.

10 cm^3 ca. $0,1\text{-n-KJ}$

50 cm^3 Wasser

Ind.-El.: elektrol. mit Hg überzogener Pt-Draht

U.-El.: gesätt. Merkuropoxalatelektrode

Ca. $0,1\text{-n-Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$ cm^3	Millivoltmeter- Ablesung	Δ Ablesung / $\Delta \text{ cm}^3$
0	-25	
8,50	15,0	
8,60	13,1	19
8,64	12,2	22
8,66	11,0	60
8,68	9,5	75
8,70	-7,0	125
8,72	+2,5 (2')	475
8,74	5,0	125
8,80	+8,0	50

Resultat: $8,71 \text{ cm}^3$.

1) M., S. 110; Erich Müller u. H. Aarflot, Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas 43, 874 (1924).

Wiederholung mit 5 cm³ KJ ergab 4,35 cm³ Hg₂(ClO₄)₂.

Also eine vollkommene Übereinstimmung.

Der Sprung ist ausserordentlich stark. Die Lösung färbt sich anfangs grau, dann allmählich dunkelgelb. Im Potential zeigt diese Änderung sich fast gar nicht (nur eine ganz langsame Verschiebung nach der positiven Seite).

Die Elektrode ist freilich etwas zu positiv, was sich darin zeigt, dass der Hauptteil des Sprunges vor dem Nullpunkt liegt. Wegen der Grösse des Sprunges hat das aber keinen Einfluss auf das Resultat, wenigstens in nicht zu verdünnten Lösungen.

Nach Erich Müller und H. Aarflot¹⁾ wird bei dieser Titration in der angegebenen Reihenfolge etwa 0,8% Merkurperchlorat zu wenig verbraucht. Ich habe die absolute Richtigkeit der Titration nicht untersucht. Wenn man aber die Werte vergleicht, welche für Jodid und Chlorid zuerst mit Silbernitrat und später mit Merkurperchlorat gefunden worden sind, so findet die erwähnte Angabe eine angenäherte Bestätigung.

	Silbernitrat:		Merkuroperchlorat:	
Jodid:	1) 9,27	2) 9,28	1) 8,71	2) 8,71
Chlorid:	1) 9,31	2) 9,30	1) 8,80	2) 8,78

Hier berechnet sich der Minusfehler zu 0,6%.

VIII. Titration von Silber mit Rhodanid und umgekehrt.

Das Umschlagspotential der Reaktion zwischen Silber und Rhodanid berechnet sich zu +0,161 Volt. Angegeben finden wir es zu +0,18 Volt²⁾. Hier erschien daher die gesättigte Merkuröxalatelektrode am Platz.

Aus dem Kahlbaum'schen Produkt „zur Analyse“ wurde eine ca. 0,1-normale Ammoniumrhodanidlösung hergestellt. Zuerst ist Silbernitrat mit Ammoniumrhodanid titriert worden.

Die gewöhnliche Titration von 10 cm³ AgNO₃ in salpetersaurer Lösung und Eisenalaun als Indikator (10 cm³ ca. 2 n-HNO₃ + 1 cm³ gesättigter Ferriammoniumsulfatlösung + 40 cm³ H₂O) zeigte:

- 1) 14,70 cm³ und
- 2) 14,68 cm³ AmCNS-Verbrauch.

1) Erich Müller u. H. Aarflot, loc. cit.

2) M., S. 126; Rudolph, Dissertation (Dresden 1922).

Die potentiometrische Titration in neutraler Lösung nach der Kompensationsmethode ergab pro $10 \text{ cm}^3 \text{ AgNO}_3 + 50 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ $14,71 \text{ cm}^3 \text{ AmCNS}$.

Gegen die gesättigte Merkuröoxalatelektrode mit Millivoltmeter verlief die Titration in folgender Weise:

Titrationsskurve Nr. 8.

10 cm^3 ca. $0,1\text{-n-AgNO}_3$

50 cm^3 Wasser

Ind.-El.: ein dicker Silberdraht

U.-El.: gesätt. Merkuröoxalatelektrode

Ca. $0,07\text{-n-AmCNS}$ cm^3	Millivoltmeter- Ablesung	Δ Ablesung / $\Delta \text{ cm}^3$
0	+22	
14,00	16,0	
14,40	13,5	6
14,50	12,2	13
14,60	9,4	28
14,67	4,8	66
14,69	+ 2,3	125
14,71	- 4,7	350
14,73	- 6,5	90
14,80	- 9,4	40
15,00	-11,5	10

Resultat: $14,70 \text{ cm}^3$.

Wiederholungen ohne Aufnahme der Titrationsskurve zeigten das Erreichen der Nullage bei

$14,70$ und

$14,72 \text{ cm}^3 \text{ AmCNS}$.

In Gegenwart von $0,5 \text{ g}$ Bariumnitrat fand der Durchgang durch den Nullpunkt und zugleich der grösste Sprung der Nadel statt bei

$14,68 \text{ cm}^3 \text{ AmCNS}$.

Umgekehrt, mit Silbernitrat in Ammoniumrhodanid titriert, ergaben sich ebenso übereinstimmende Resultate. Die potentiometrische Bestimmung nach der Kompensationsmethode ergab für $10 \text{ cm}^3 \text{ AmCNS} + 50 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$

$6,80 \text{ cm}^3$ ca. $0,1\text{-n-AgNO}_3$ -Verbrauch,

mit der Umschlagselektrode:

- 1) 6,82 cm³
- 2) 6,80 „
- 3) 6,80 „

Um eine Vorstellung darüber zu gewinnen, wie Sprung und Nullpunkt sich hier verhalten, ist hier eine Kurvenaufnahme nach der Kompensationsmethode gegen die gesättigte Merkur-oxalatelektrode ausgeführt worden:

Titrationsskurve Nr. 9.

10 cm³ ca. 0,07-n-AmCNS-Lösung

50 cm³ Wasser

Ind.-El.: Silberdraht

Gegen gesätt. Merkur-oxalatelektrode kompensiert

0,1-n-AgNO ₃ cm ³	Komp.-Ohm	$\Delta \Omega$ / Δ cm ³
0	-123	3
1,0	120	4
5,0	102	7
6,0	95	30
6,60	77	110
6,70	66	180
6,75	57	660
6,80	- 24	1280
6,85	+ 40	200
6,90	50	100
7,00	60	23
8,00	+ 83	

Resultat: 6,82 cm³.

Der Nullpunkt fällt nahezu in die Mitte des Sprunges, folglich dürfte diese Elektrode auch für ganz verdünnte Lösungen ohne merkbaren Fehler anwendbar sein.

IX. Titration von Blei mit Kaliumferrocyanid.

Von den Metalltitrationen mit Kaliumferrocyanid verläuft die Bleibestimmung wohl am besten. Gewöhnlich wird bei 75° C titriert, man kann aber ruhig auch bei Zimmertemperatur arbeiten, da die Resultate davon nicht beeinflusst werden. Die Poten-

tiale stellen sich wohl etwas langsamer ein, andererseits ist aber die Arbeit bei 75° C doch umständlicher und das Aufwärmen vor der Titration beansprucht auch seine Zeit.

Das Umschlagspotential ist bei dieser Titration etwas von der Temperatur abhängig. Bei 75° beträgt es +0,18 Volt, bei gewöhnlicher Temperatur ist es höher. Es sei hier eine Kurvenaufnahme angeführt, welche bei ca. 20° C nach der Kompensationsmethode gegen die Normalkalomelektrode gemacht wurde.

Lösungen: 1) ca. 0,2-m-Pb(NO₃)₂-Lösung, aus dem Kahlbaumschen Produkt hergestellt.

2) 0,1-m-K₄Feoc (+ 1 g K₃Feic pro Liter).

Titrationsskurve Nr. 10.

10 cm³ 0,2-m-Pb(NO₃)₂

100 cm³ Wasser

Ind.-El.: Platinnetz

Bezugs-El.: Normal-Kalomelektrode

Temperatur: ca. 20° C

0,1-m-K ₄ Feoc cm ³	Komp.-Ohm	$\Delta \Omega / \Delta \text{cm}^3$
0	+145	
1,0	240	
5,0	258	
7,0	248	5
8,0	230	18
8,40	214	65
8,50	204	100
8,55	192	240
8,60	179	260
8,65	+145	680
8,71	+95	830
8,76	84	220
8,90	72	86
10,00	50	20

Resultat: 8,67 cm³.

Hier liegt der Sprung zwischen +145 u. +95 Komp.-Ohm. Eine Wiederholung zeigte ihn zwischen +153 u. +100 Komp.-Ohm. Hieraus berechnet sich ϵ_U zu +0,25 Volt.

Der in der Literatur sich findenden Angabe¹⁾ folgend, wurde

1) M., S. 143.

zunächst gegen die gesättigte Merkurooxalatelektrode zu titrieren versucht. 10 cm³ der Bleilösung + 100 cm³ H₂O erforderten nach der Kompensationsmethode

- 1) 8,67 cm³
- 2) 8,67 cm³ 0,1-m-K₄Feoc

(1 bei gew. Temperatur, 2 bei 75° C).

Als mit der genannten Umschlagselektrode titriert wurde, erreichte die Nadel den Nullpunkt bei

- 1) 8,70 und
- 2) 8,71 cm³.

Die Titrationstemperatur war ca. 18° C.

Es folgt hieraus, da auch der grösste Vorschub der Nadel vor dem Nullpunkt zu beobachten war, dass mit dieser Elektrode bei Zimmertemperatur ungefähr ein Tropfen der 0,1-molaren Lösung zu viel gefunden wird.

Wurde nun dieselbe Titration bei 75° C wiederholt, so zeigten sich Sprung und Durchgang durch die Nulllage gleichzeitig bei 8,68 cm³; folglich kann man mit der gesättigten Merkurooxalatelektrode bei 75° C vollkommen richtige Werte erzielen.

Bei gewöhnlicher Temperatur bewährte sich sehr gut die Normal-Merkuroacetatelektrode. Die zeitlich etwas später, mit einer anderen Bleilösung, gemachten Versuche zeigten folgende Resultate:

10 cm³ Pb(NO₃)₂-Lsg. + 100 cm³ H₂O brauchten nach der Kompensationsmethode

- 1) 4,57 und
- 2) 4,59 cm³ K₄Feoc.

Mit der Umschlagselektrode:

- 1) 4,58 und
- 2) 4,57 cm³ 0,1-m.-K₄Feoc.

Die Temperatur war 24° C (es war ein heisser Tag).

Zur Beleuchtung der Sachlage am Endpunkt der Titration sei eine der Titrationsen, wo die Voltmeterablesungen aufgeschrieben wurden, hier angeführt:

Titrationskurve Nr. 11.

10 cm³ ca. 0,1-m-Pb(NO₃)₂100 cm³ Wasser

Ind.-El.: Platinnetz

U.-El.: Normal-Merkuroacetatelektrode

Temperatur: 24° C

0,1-m-K ₄ Feoc cm ³	Millivoltmeter- Ablesung	Δ Ablesung / Δ cm ³
4,49	+16,7	
4,51	15,0	85
4,53	13,1	95
4,55	10,3	140
4,57	+ 5,0	235
4,59	- 5,7	535
4,61	11,5	290
4,63	12,5	50
5,00	20	20

Resultat: 4,58 cm³.**X. Titration von Zink mit Kaliumferrocyanid.**

Von Erich Müller u. K. Gäbler¹⁾ ist das Umschlagspotential für diese Titration bei 70° zu +0,30 Volt angegeben worden. Es kam hier also die Merkursulfat-Schwefelsäurelektrode mit dem Potential +0,313 Volt in Betracht.

Die etwa 0,1-molare Zinksulfatlösung war aus „Kahlbaum zur Analyse“ hergestellt. Die Kaliumferrocyanidlösung war dieselbe wie bei der Bleititration.

Titriert wurde bei 75° C.

Titrationen nach der Kompensationsmethode ergaben für 10 cm³ ZnSO₄ in 100 cm³ H₂O

1) 5,99 und

2) 6,00 cm³ 0,1-m-K₄Feoc.

Mit der erwähnten Umschlagselektrode:

1) 5,99 und

2) 5,99 cm³ 0,1-m-K₄Feoc.

1) Erich Müller u. K. Gäbler, Z. anal. Ch. **62**, 29 (1923); M., S. 146.

Verlauf, wie folgt.

Titration skurve Nr. 12.

10 cm³ ca. 0,1-m-ZnSO₄

100 cm³ Wasser

Ind.-El.: Platinnetz

U.-El.: Merkursulfatelektrode mit H₂SO₄ (1 : 2)

Temperatur: 75° C

0,1-m-K ₄ Feoc cm ³	Millivoltmeter- Ablesung	Δ Ablesung / Δ cm ³
0		
5,84	+27,2	
5,90	24,3	48
5,94	19,5	120
5,96	15,5	200
5,98	+10,0	275
6,00	- 5,5	775
6,03	15,0	320
6,05	19,0	200
6,09	-23,5	110

Resultat: 5,99 cm³.

Wie die Betrachtung der Ablesungen am Nullpunkt zeigt, ist die Elektrode etwas zu negativ. Praktisch hat das aber keine Bedeutung, oder vielleicht nur für viel mehr verdünnte Lösungen.

Zur Zinktitration wurden noch andere Elektroden gebaut, nämlich

- 1) eine Merkursulfatelektrode mit n-K₂SO₄
- 2) „ „ „ gesätt. K₂SO₄
- 3) „ „ „ gesätt. Na₂SO₄.

Den anderen Merкуро-Elektroden analog gebaut, zeigten die beiden ersten praktisch gleiche Potentiale = +0,365 Volt. Die letzte war etwas negativer, nämlich +0,358 Volt. Alles, wie immer, bei Zimmertemperatur. Sie hielten sich lange befriedigend konstant.

Da sie alle fast gleiche Potentiale haben, so wurde nur mit der gesättigten K₂SO₄-Elektrode bei 75° eine Titration gemacht.

Resultat: 5,99 cm³; Sprung und Nullpunkt gut übereinstimmend.

Wie die Resultate zeigen, lässt sich Zink mit Kaliumferrocyanid genau mit der Kompensationsmethode übereinstimmend titrieren, sowohl mit Hilfe der Merkursulfat- $\text{H}_2\text{SO}_4(1:2)$ -Elektrode als mit der Merkursulfat-gesätt. K_2SO_4 - (oder norm., oder gesätt. Na_2SO_4 -)Elektrode.

B. Oxydations-Reduktionsreaktionen.

I. Titration von Oxalat mit Permanganat.

Das Umschlagspotential findet sich hier zu $+0,75$ Volt angegeben¹⁾. Für ein so hohes Potential konnte eine Elektrode mit Metallsalzen nicht gebaut werden. Es musste daher zu den Halogenen Zuflucht genommen werden.

Hier erwies sich Brom als anwendbar.

Herstellung der Brom-Bromidelektroden.

Es sind 3 Elektroden hergestellt worden.

In allen war unten flüssiges Brom und darauf, mit Br_2 gesättigt:

- I) 0,1-n-NaBr;
- II) norm. NaBr;
- III) bei ca. 18°C gesättigte NaBr-Lösung.

Als Gefäße wurden solche, wie sie oben bei der Jodelektrode (Abschn. A, III) beschrieben sind, gebraucht.

Gegen die Normalkalomelektrode geschaltet, zeigten die Brom-Bromidelektroden bei Zimmertemperatur (ca. 20°C) folgende Potentiale:

I . . .	$+0,893$	Volt
II . . .	$+0,846$	„
III . . .	$+0,798$	„ .

Diese Werte hielten sich während mehrerer Wochen genügend konstant, mit kleinen, offenbar von den Temperaturänderungen abhängenden Schwankungen von ca. $\pm 0,005$ Volt. Die Elektroden wurden dabei nicht geschont, vielmehr die ganze Zeit im Tageslicht gehalten, öfters für Titrationsen und Potentialmessungen gebraucht, tagelang mit dem Heber zusammen stehen gelassen usw. Dabei betrug ihr Volum nur ca. 6 cm^3 .

1) M., S. 152.

Zur Titration wurde eine ca. 0,1-normale Natriumoxalatlösung genommen. 10 cm³ davon + 100 cm³ H₂O + 5 cm³ konz. H₂SO₄ wurden bei 70° mit 0,1-n-KMnO₄ zunächst gegen die 0,1-normale Bromelektrode (Bromelektrode I) titriert.

Der grösste Sprung und der Durchgang durch die Nullage erfolgten bei

- 1) 9,45 und
- 2) 9,46 cm³ 0,1-n-KMnO₄.

Der nächste Tropfen zeigte dann auch die Rosafärbung.

Die Reaktion ist insofern unbequem, als sie nicht momentan verläuft. Jeder Zusatz ruft auf dem Millivoltmeter einen grossen Ausschlag hervor, der dann allerdings ziemlich schnell zurückläuft. Der eigentliche Sprung lässt sich jedoch deutlich erkennen.

Das Potential der Bromelektrode I ist hier etwas zu hoch, der Hauptteil des Sprunges (auf 0,02 cm³ Zusatz) liegt vor dem Nullpunkt, dieser wird aber doch einbegriffen, so dass praktisch dadurch noch kein Fehler entsteht. Mit den anderen Elektroden wurden dieselben Resultate erzielt; wie zu erwarten war, belegte der Sprung bei ihnen die Nullage symmetrischer.

II. Titration von Eisen mit Permanganat.

Das Umschlagspotential der Reaktion zwischen Ferroion und Permanganat hängt von der Wasserstoffionenkonzentration ab (natürlich ist dies auch beim Oxalat der Fall). Für $c_{H^+} = 1$ berechnet es sich zu +1,108 Volt¹⁾, bei höherem c_{H^+} wird es natürlich noch positiver.

Praktisch ist es nun niedriger gefunden worden, von +0,70 bis 0,78 Volt¹⁾. Da der Sprung gross ist, war zu erwarten, dass hier die Bromelektroden sich alle gleicherweise bewähren würden, was durch die folgenden Versuche auch bestätigt wurde.

Die Potentiale stellten sich sofort ein, nur merkte man in der Nähe des Äquivalenzpunktes eine langsame, unbedeutende Verschiebung der Nadel nach der positiven Seite.

1) M., S. 152.

Titrationskurve Nr. 13.

10 cm³ ca. 0,1-n-FeSO₄-Lsg.100 cm³ Wasser5 cm³ konz. H₂SO₄

Ind.-El.: Platinnetz

U.-El.: Bromelektrode I

Temperatur: 20° C

0,1-n-KMnO ₄ cm ³	Millivoltmeter- Ablesung	Δ Ablesung / Δ cm ³
0	-28,0	
9,00	20,0	
9,50	17,0	6
9,53	16,5	16
9,56	16,0	16
9,59	15,0	33
9,61	- 9,0	300
9,63	+ 3,75	637
9,65	4,5	37

Resultat: 9,62 cm³.Wiederholung: 9,63 cm³.Die Rosafärbung trat auf bei 9,65 cm³.

Mit anderen Bromelektroden wurden dieselben Resultate erzielt. Das ist verständlich; denn der Sprung ist so gross, dass die Unterschiede, welche die Elektroden untereinander aufweisen, darin noch immer eingeschlossen werden, nur dass die Nullage sich im Sprunge etwas anders verlegt. Es sind also alle 3 Elektroden anwendbar. Da aber die Elektrode III dem in der Literatur angegebenen Umschlagspotential am nächsten kommt und auch sonst die dauerhafteste und zuverlässigste sein dürfte, so ist sie den anderen vorzuziehen (auch bei der Oxalattitration).

III. Titration von Zinn mit Bichromat.

e_U berechnet zu +0,576 V., praktisch gefunden zu etwa +0,30 Volt¹⁾. Es ist daher versucht worden, hier die Merkur-sulfat-Schwefelsäure(1:2)-Elektrode anzuwenden.

1) M., S. 168.

Titrationskurve Nr. 14.

10 cm³ ca. 0,1-n-SnCl₂100 cm³ Wasser15 cm³ konz. HCl

Ind.-El.: Pt

U.-El.: Hg/Hg₂SO₄, H₂SO₄(1:2)Gew. Temperatur; N₂-Atmosphäre

Ca. 0,1-n-K ₂ Cr ₂ O ₇ cm ³	Millivoltmeter- Ablesungen	Δ Ablesung / Δ cm ³
0	-19,2	
1,00	17,4	
8,00	14,4	
10,00	13,7	
12,00	8,6	2,5
12,10	- 7,3	13
12,20	+ 5,0 (2')	165
	+ 8,7 (4')	11
	+ 9,2 (5')	
12,34	10,7	
12,50	11,4	5
13,00	+12,0	1,2

Resultat: 12,05 cm³.

Wie aus der Kurvenaufnahme zu ersehen, ist die Merkursulfat-Schwefelsäure(1:2)-Elektrode für diese Titration anwendbar. Der Nullpunkt kommt fast genau in die Mitte des Sprunges zu liegen. Dieser ist sehr scharf, erfordert aber, wie man sieht, einige Minuten, bis das Potential sich einigermaßen einstellt.

Auf die Prüfung der absoluten Genauigkeit der Titration ist weiter nicht eingegangen worden.

IV. Titration von Eisen mit Kaliumbromat.

Zur Veranschaulichung der Verhältnisse bei dieser Titration seien S. 40 2 Versuche nach der Kompensationsmethode angeführt.

Gleich von Anfang an schnellt das Potential nach jedem Zusatz in die Höhe, um dann, je näher man dem Äquivalenzpunkt kommt, um so langsamer zurückzugehen. Ein solches Verhalten macht die Titration sehr zeitraubend und schliesst praktisch die Anwendung einer Umschlagselektrode aus. Übrigens liegt das Umschlagspotential hier bei +0,65 bis 0,74 Volt (obwohl +1,040

10 cm³ ca. 0,06-n-FeSO₄
 50 cm³ 2 n-HCl
 30 cm³ Wasser
 Normalkalomelektrode
 Gewöhnliche Temperatur

Versuch I.

Versuch II.

Ca. 0,1-n-KBrO ₃ cm ³	Komp.-Ohm	Zeit nach d. Zusatz	$\Delta \Omega / \Delta \text{cm}^3$	Ca. 0,1-n-KBrO ₃ cm ³	Komp.-Ohm	Zeit nach d. Zusatz	$\Delta \Omega / \Delta \text{cm}^3$
0	+ 113				+ 145		
1,0	> 300	Sofort	67	0	370	1'	
	180	3'	11	6,0	300	4'	
2,0	191	1'			250	5'	
3,0	300	0,5'	11		240	7'	250
	202	2'	8		240	15'	
4,0	210	2'		6,4	380	1'	
5,0	230	2'	20		370	3'	
			10		360	7'	600
6,0	370	1,5'			342	15'	
	330	3'	350	6,5	398	2'	
	240	10'			402	5'	
6,5	400	2'		7,1	430	3'	47
	415	10'			430	4'	

Volt¹⁾ bei $c_H=1$ berechnet wurde), für welches Gebiet keine geeignete Elektrode gefunden werden konnte.

V. Titration von arseniger Säure mit Kaliumbromat.

Nach Zintl und Wattenberg²⁾ arbeitet man hier in mindestens 5% Salzsäure in der Kälte oder in der Wärme mit $\varepsilon_V = +0,78$ Volt gegen die gesättigte Kalomelektrode, was ca. +0,75 Volt gegen die normale Elektrode wäre.

Einige Titrationsversuche, die angestellt wurden, um mit dem Titrationsverlauf bekannt zu werden, zeigten, dass der oben angegebene Wert etwas zu hoch ist. Bei mir berechnete sich im Mittel aus 4 Versuchen $\varepsilon_V = +0,65$ Volt, bei ca. 20°C und Salzsäurekonzentrationen von 2 bis 20%. Sonst verläuft die Titration sehr gut, Potentiale stellen sich rasch ein und der Sprung ist sehr scharf (mit 0,02 cm³ 0,1-n-KBrO₃ ca. 200 Millivolt), besonders in 2% HCl. In 20% HCl ist das Resultat dasselbe, jedoch

1) M., S. 170.

2) Zintl und Wattenberg, Ber. 56, 472 (1923); M., S. 172.

der Sprung viel kleiner (im ersteren Fall von 226 bis 400, im letzteren von 265 bis 339 Komp.-Ohm mit $0,02 \text{ cm}^3$ $0,1\text{-n-KBrO}_3$).

Es wurde mit gesättigter Bromelektrode III zu titrieren versucht. Der Sprung erfolgte vor dem Nullpunkt; um ihn zu erreichen, benötigte man $0,03 \text{ cm}^3$ $0,1\text{-n-KBrO}_3$ mehr (in ca. 5% HCl). In 2% HCl wird mit dem Tropfen, welcher den Sprung hervorruft, in der Regel auch der Nullpunkt erreicht, so dass dann der Fehler praktisch zum Verschwinden kommt. Für die Titrationen, wo nicht die höchste Genauigkeit erstrebt wird dürfte also diese Elektrode immerhin Anwendung finden, unter Umständen mit einer kleinen konstanten Korrektur.

Versuchsdaten:

1.	10 cm^3 $0,1\text{-n-As}_2\text{O}_3$ ¹⁾	$+60 \text{ cm}^3$ 2n-HCl	$+10 \text{ cm}^3$ H_2O ;	Komp.-M.	$13,07 \text{ cm}^3$ KBrO_3
2.	"	"	"	"	"
3.	"	"	"	"	"
4.	"	"	"	"	"

VI. Titration von Jod mit Thiosulfat.

Das hier praktisch anzuwendende Umschlagspotential ist zu $+0,18$ Volt angegeben²⁾. Es war zu erwarten, dass die gesättigte Merkur-oxalatelektrode mit ihrem Potential $+0,182$ Volt sich hier als brauchbar erweisen wird.

Die zur Prüfung angewandte Jodlösung war nach Treadwell hergestellt (ca. $25 \text{ g KJ} + 12,7 \text{ g J}_2$ pro Liter). Ebenso die ca. $0,1\text{-n-Thiosulfat-Lösung}$.

10 cm^3 der Jodlösung $+ 90 \text{ cm}^3 \text{H}_2\text{O} +$ Stärkelösung erforderten bis zur Farblosigkeit

1) $12,00 \text{ cm}^3$;

2) $11,98 \text{ cm}^3$ der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg.

Mit der Elektrode und dem Millivoltmeter brauchte dieselbe Lösung

1) $11,96 \text{ cm}^3$ und

2) $11,98 \text{ cm}^3$ $0,1\text{-n-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Da der Sprung zum grössten Teil vor der Nullage erfolgte, so wurde noch eine andere Elektrode, $\text{Hg/Hg}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2, 2\text{nCH}_3\text{COONa}$, hergestellt und für die Titration nachgeprüft. Ihr Potential war $+0,208$ Volt gegen die Normalkalomelektrode.

1) Nach Treadwell hergestellt.

2) M., S. 184.

Die Jodtitration mit dieser Elektrode lieferte die Werte:

- 1) 11,97;
- 2) 11,95;
- 3) 11,98 cm³ Thiosulfat.

Die letzte Titration geschah mit möglicher Schnelligkeit. Bei diesen Titrationen war der Zusammenfall der Sprünge und der Nullage recht befriedigend.

Es haben sich also beide Elektroden als praktisch brauchbar erwiesen. Im allgemeinen muss man aber hier beim Gebrauch der Umschlagselektroden vorsichtig sein und den Gehalt der Lösung an Kaliumjodid in gewissen Grenzen halten, da sonst kleine Fehler (gewöhnlich jedoch unter 0,1 cm³ 0,1-n-Na₂S₂O₃) unterlaufen können. Man kann den Einfluss des Kaliumjodids auf das Umschlagspotential berechnen¹⁾, aber auch seine experimentelle Ermittlung ist interessant. Eine kleine Versuchsreihe darüber mag hier angeführt werden:

10 cm³ 0,1-n-Jodlösung + 90 cm³ H₂O

nach der Kompensationsmethode mit 0,1-n-Thiosulfat titriert, zeigte den Sprung auf 0,025 cm³

Thiosulfat-Zusatz	zwischen
ohne KJ	1) 130 u. 110 Komp.-Ohm
	2) 127 „ 107 „ „
+1 g KJ	106 „ 90 „ „
+2 g KJ	95 „ 74 „ „
+4 g KJ	84 „ 62 „ „
wieder ohne KJ	118 „ 97 „ „

Wie ersichtlich, hält sich die Grösse des Sprunges ziemlich konstant, verschiebt sich aber mit steigender Jodidkonzentration immer mehr nach der negativen Seite. Im vorletzten Fall würden wir mit der ersten Elektrode ca. 0,05 cm³ Thiosulfat zu wenig verbrauchen, mit der zweiten aber schon ca. 0,2 cm³, da bei dieser Reaktion die Titrationskurve eine ziemlich scharfe Wendung aufweist.

Zu beachten ist noch die Abhängigkeit der Sprunglage von der Vorbehandlung der Platinelektrode mit KJ. Obwohl diese vor

1) M., S. 29.

der Titration sorgfältig gespült wurde, zeigt die letzte Titration, unter sonst genau identischen Bedingungen, eine bedeutend andere Sprunglage als die ersten. Es scheint, als ob die Jodionen in gewissem Masse in die Pt-Oberfläche eindringen können, denn sonst könnten sie nicht einen so merkbaren Einfluss ausüben.

Zusammenstellung.

Es haben sich als brauchbar erwiesen:

Elektrode	ϵ_c der Elektrode	Titration
1. Hg/Hg ₂ CO ₃ , n-Na ₂ CO ₃	+0,048	J' mit AgNO ₃
2. Hg/Hg ₂ C ₂ O ₄ , gesätt. Na ₂ C ₂ O ₄	+0,182	Br' " "
		CNS' " "
		J' " Hg ₂ (ClO ₄) ₂
		" " Na ₂ S ₂ O ₃
		Pb·· " K ₄ Feoc (75°C)
3. Pt, J ₂ /2n-KJ	+0,265	Cl' " AgNO ₃
4. Hg/Hg ₂ (CH ₃ COO) ₂ , n-CH ₃ COONa	+0,245	" " "
		Pb·· " K ₄ Feoc (18°C)
5. Hg/Hg ₂ SO ₄ , H ₂ SO ₄ (1:2)	+0,313	Zn·· " " (75°C)
		Cl' " Hg ₂ (ClO ₄) ₂
		Br' " "
		Sn·· " K ₂ Cr ₂ O ₇
6. Hg/Hg ₂ SO ₄ , n-K ₂ SO ₄	+0,365	Zn·· " K ₄ Feoc (75°C)
7. Hg/Hg ₂ SO ₄ , gesätt. K ₂ SO ₄	+0,36	" " "
8. Hg/Hg ₂ SO ₄ , " Na ₂ SO ₄	+0,358	" " "
9. Pt, Br ₂ /0,1-n-NaBr	+0,893	} C ₂ O ₄ " " KMnO ₄ Fe·· " "
10. Pt, Br ₂ /n-NaBr	+0,846	
11. Pt, Br ₂ /gesätt. NaBr (18°C)	+0,798	
" " "	"	As·· " KBrO ₃
12. Hg/Hg ₂ (CH ₃ COO) ₂ , 2n-CH ₃ COONa	+0,208	J' " Na ₂ S ₂ O ₃

Zweiter Teil.

Die potentiometrische Bestimmung des Kaliums.

A. Einleitung.

Die einzige bisher veröffentlichte potentiometrische Methode zur Kaliumbestimmung stammt von A. Rauch¹⁾. Er fällt das Kalium mit überschüssigem Calciumferrocyanid als $K_2CaFeoc$ und ermittelt den Überschuss im Filtrat mit Zinksulfat potentiometrisch. Wegen der einzuhaltenden Bedingungen ist diese Methode ziemlich umständlich und zeitraubend und lässt ausserdem, wie wir weiter unten sehen werden, beträchtliche Fehler zu.

Auch die gewöhnlichen massanalytischen und konduktometrischen Methoden, die vorgeschlagen worden sind²⁾, haben keineswegs unbeschränkte Anerkennung finden können. Man sieht sich daher zur Feststellung genötigt, dass eine einwandfreie Schnellmethode zur Bestimmung des Kaliums zurzeit noch ein ungelöstes Problem ist.

Es ergeben nun nach Angaben mehrerer Forscher³⁾ Zinksulfat und Kaliumferrocyanid eine wohl definierte unlösliche Verbindung von der Zusammensetzung $K_2Zn_3Feoc_2$, während Natrium- und Lithiumferrocyanid Zn_2Feoc fallen. Das Kaliumzinkferrocyanid ist bisher auf seine Anwendbarkeit zur Kaliumbestimmung nicht geprüft worden. Da diese Anwendbarkeit von

1) A. Rauch, Z. anorg. Ch. **160**, 77 (1927).

2) Henry, J. de pharm. et chim. 1845, 214; Mohr, Z. anal. Ch. **12**, 137 (1873); Carnot, Ber. **9**, 1434 (1876), dazu Küster u. Grütters, Z. anorg. Ch. **36**, 325 (1903); Stolba, Z. anal. Ch. **3**, 298 (1864); De Koninck, Z. anal. Ch. **21**, 406 (1882) u. Chem.-Ztg. 1895, S. 1901; Adie und Wood, J. Chem. Soc. **77**, 1076 (1900); A. Bayer, Chem.-Ztg. 1893, S. 686; Macheleidt, Wochenschr. f. Brauerei **39**, 23 (1922); Mitscherlich, C.-B. 1912 I 853; M. Duboux, C.-B. 1915 I 1088; Burgess u. Komm, C.-B. 1915 I 398; Strecker u. Jungck, Z. anal. Ch. **63**, 161 (1923); Jander u. Pfundt, Z. anal. Ch. **71**, 417 (1928).

3) De Koninck u. Prost, Z. ang. Ch. 1896, S. 468; Knauth, Dissertation (Dresden 1915); Hedrich, Dissertation (Dresden 1919); W. D. Treadwell u. Chervet, Helv. chim. acta **5**, 633 (1922); **6**, 550 (1923).

vornherein, besonders unter Hinzuziehung der potentiometrischen Methode, nicht ganz ausgeschlossen erschien, so ist es der Mühe wert erachtet worden, eine diesbezügliche Untersuchung durchzuführen.

Zunächst sollen einige Versuche angeführt werden, welche ausgeführt worden sind, um eine Vorstellung von der Rauch'schen Methode zu gewinnen.

B. Die Rauch'sche Methode.

Die Versuche sind möglichst genau nach der angegebenen Vorschrift ¹⁾ ausgeführt.

Lösungen: 1) Ca_2Feoc : 50 g eines Präparates von Merck „doppelt gereinigt“ auf 250 cm³ Lösung.

2) CaCl_2 : 25 g des kristallisierten Salzes zu 250 cm³ gelöst. Zur Anwendung gelangt ein Gemisch aus gleichen Teilen dieser Lösung und 96% Alkohol.

3) ZnSO_4 : 28,88 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ „zur Analyse“ zu 1 Liter gelöst.

4) 0,5000-molare KCl aus getrocknetem Kahlbaum'schen Präparat „zur Analyse“ hergestellt.

Einstellung des Calciumferrocyanides gegen Zinksulfat.

25 cm³ der Calciumferrocyanidlösung wurden in einem Messkolben zu 100 cm³ mit einer Suspension von K_2CaFeoc versetzt. Die Suspension war hergestellt worden durch Fällen des Ca_2Feoc mit KCl und Waschen durch mehrmaliges Zentrifugieren mit dest. Wasser. Durch Schütteln während einer Stunde wurde die Ferrocyanidlösung damit gut gesättigt (ein Überschuss von suspendiertem Niederschlag war vorhanden), darauf 60 cm³ der obigen alkoholischen CaCl_2 -Lösung hinzugefügt, im Wasserbad 15 Minuten erhitzt, langsam erkalten lassen (1—4 Stunden), mit alkoh. CaCl_2 auf 100 cm³ gefüllt, durch ein Papierfilter rasch in einen anderen Kolben filtriert und vom Filtrate je 20 cm³ zur Titration mit ZnSO_4 genommen. Da die alkoholische Lösung nur langsam nachfließt, wurde die Pipette immer 50 Sekunden nach dem Ausfluss mit der Spitze an die Wand des Titrationsgefäßes gehalten.

1) A. Rauch, Z. anorg. Ch. **160**, 77 (1927).

Zur Titration wurden diese 20 cm³ mit 150 cm³ Wasser, 30 cm³ eines besonderen Gemisches (9—10% KCl, 3% K₂SO₄, 5 cm³ n/10-K₃Feic pro Liter) und 2 cm³ 2n-H₂SO₄ versetzt und in bekannter Weise mit ZnSO₄ potentiometrisch titriert.

3 Parallelversuche ergaben:

1) 29,56	2) 29,68	3) 29,57
29,63	29,70	29,65

Im Mittel: 29,63 cm³ ZnSO₄.

Einstellung der ZnSO₄-Lösung gegen Kalium.

10 cm³ der 0,5-normalen Kaliumchloridlösung (= 0,3728 g KCl) wurden im Messkolben mit 60 cm³ der alkoholischen CaCl₂-Lösung versetzt, im Wasserbade bis ca. 70° erwärmt und unter Umschwenken 25 cm³ Ca₂Feoc langsam hinzugegossen. Darauf noch 15 Minuten weiter erhitzt, langsam sich abkühlen lassen, mit alkoholischem CaCl₂ bis 100 cm³ gefüllt, umgeschüttelt, rasch durch ein Papierfilter filtriert (die ersten 10—20 cm³ des Durchlaufs wurden immer verworfen) und 20 cm³ von dem Filtrate genau wie vorher, im gleichen Volum, unter gleichen Zusätzen, potentiometrisch mit ZnSO₄ titriert.

Zwei Parallelversuche:

1) 22,27;	2) 22,30;
22,37.	22,27;
	22,29.

Im Mittel 22,30 cm³.

Es entsprechen also 0,3728 g KCl

$$29,63 \text{ cm}^3 - 22,30 \text{ cm}^3 = 7,33 \text{ cm}^3 \text{ ZnSO}_4 \text{ oder}$$

$$1 \text{ cm}^3 \text{ ZnSO}_4 = 0,05086 \text{ g KCl.}$$

Mit verschiedenen Einwägen von KCl wurden nun folgende Resultate erhalten:

Tabelle.

Vers. Nr.	1. Titration	2. Titration	Mittel	Einwage	Gefunden	Fehler %
1.	14,62	14,69	14,65	0,7518	0,7619	+ 1,3
2.	25,04	25,08	25,06	0,2369	0,2324	- 1,9
3.	21,85	21,88	21,86	0,3894	0,3951	+ 1,7
4.	15,39	15,38	15,38	0,7110	0,7246	+ 1,9

Es ist augenscheinlich, dass diese Methode noch etwas fehlerhaft ist. Woher die Fehler stammen, kann auf Grund der wenigen Versuche nicht mit Sicherheit gesagt werden. Vermutlich spielen eine Rolle die praktisch kaum zu vermeidenden Verschiedenheiten in der Dauer des Erhitzens im Wasserbad und des späteren Stehens. Einen gewissen Fehler verursacht jedenfalls die Verdunstung des Alkohols während des Filtrierens. Auch die Dauer der Titration mit ZnSO_4 scheint einen kleinen Einfluss zu haben. Infolge glücklicher Kompensation aller Fehler können natürlich bisweilen sehr befriedigende Resultate erhalten werden. Zuverlässig kann man aber eine solche Methode nicht nennen, wenigstens so lange, als man die vorhandenen Fehlerquellen nicht in Betracht zu ziehen vermag.

Zur Vervollständigung des allgemeinen potentiometrischen Beobachtungsmaterials möchte ich hier schliesslich ein paar Titrationskurvenaufnahmen anführen, die zeigen sollen, wie die Titration einer Calciumferrocyanidlösung von obiger Zusammensetzung ohne und mit dem von Rauch empfohlenen Zusatz (KCl , K_2SO_4 , K_3Feic u. H_2SO_4) mit Zinksulfat verläuft.

Titrationsskurve Nr. 1.

25 cm³ Ca_2Feoc + 60 cm³ (CaCl_2 + Alkohol)

Erhitzen im Wasserbad, Stehen, Füllen, Filtrieren

20 cm³ vom Filtrat + 80 cm³ H_2O + Titrieren mit ZnSO_4

Gewöhnliche Temperatur

Starkes Rühren

0,1-m- ZnSO_4 cm ³	Komp.- Ohm	Zeit nach dem Zusatz in Min.	$\Delta \Omega / \Delta \text{cm}^3$
0	+ 24		
20,00	44	2	
30,00	91	1,5	
37,00	211	2	
	200	3	
	170	4,5	
38,00	194	1	
	100	3,5	
	93	5,5	
	89	7	
38,20	92	1	
38,60	103	1	
	100	2	
39,00	123	1	
	121	2	110
39,10	135	0,5	
	132	1	180

0,1-m-ZnSO ₄ cm ³	Komp.- Ohm	Zeit nach dem Zusatz in Min.	$\Delta \Omega / \Delta \text{cm}^3$
39,20	152	0,5	200
	150	1	
39,30	172	0,5	250
	170	2,0	
39,40	190	0,5	320
	194	1	
	195	2	
39,50	222	1	230
	226	2	
	227	3	
39,60	249	1	130
	250	2	
39,70	259	0,5	60
	263	1	
40,00	274	1	
	280	2	

Resultat: 39,45 cm³.

Titrationsskurve Nr. 2.

25 cm³ Ca₂Feoc + 60 cm³ (CaCl₂ + Alkohol)

Erhitzen, Stehen, Füllen, Filtrieren

20 cm³ vom Filtrat + 150 cm³ H₂O + 30 cm³ (9—10% KCl,
3% K₂SO₄, 5 cm³ 0,1-m-K₃Feic pro Liter) + 2 cm³ 2n-H₂SO₄

Temperatur 18° C

Starkes Rühren

0,1-m-ZnSO ₄ cm ³	Komp.- Ohm	Zeit nach dem Zusatz in Min.	$\Delta \Omega / \Delta \text{cm}^3$
0	58		
29,00	202	2	10
	204	3	
	180	4,5	
	120	6	
	111	7,5	
29,10	112	0,5	20
29,20	114	0,5	30
29,30	118	0,5	
29,40	117	1	50
	122	0,5	120
29,50	134	1 u. 2	860
29,60	205	1	580
	220	3	
	270	1	
29,70	275	1,5	100
	278	3	
	309	0,5	
30,00	310	1	
	307	8 St.	

Resultat: 29,57 cm³.

Ein Vergleich der beiden Titrations zeigt, dass der Ra u c h'sche Zusatz eine wirklich gute Wirkung auf den Titrationsverlauf hat; die Potentiale stellen sich besser ein und der Sprung ist bedeutend grösser und ausgeprägter. Über die Lage des Sprunges seien hier nach anderen Titrations noch einige Daten gegeben:

Ohne Zusatz	210—233
	202—237
Mit „	136—223
	136—220
	142—223
	143—235
	149—253
	132—218 pro 0,10 cm ³ 0,1-m-ZnSO ₄ ,
oder	173—225
	151—192
	160—208
	161—194 pro 0,02 cm ³ 0,1-m-ZnSO ₄ .

Das Umschlagspotential berechnet sich aus den letzten 4 Titrations (übrigens genau so auch aus den ersten 6) zu 183 Ohm, oder + 0,37 Volt gegen die Normalkalomelektrode. Als Umschlagselektrode wäre aus dem I. Teil die gesättigte Merkuro-Kaliumsulfatelektrode zu gebrauchen, — in dem Falle natürlich, dass die Methode nach Aufklärung der Fehlerquellen eine praktische Bedeutung behält.

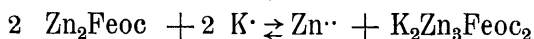
Es fällt der Unterschied auf zwischen den Titrationsergebnissen ohne und mit dem Ra u c h'schen Zusatz. Auf 20 cm³ der Calciumferrocyanidlösung kommen im ersteren Falle rund 40 cm³ Zinksulfat, im letzteren rund 30 cm³. Offenbar fällt im ersteren Falle Zn₂Feoc aus, im letzteren aber K₂Zn₃Feoc₂.

C. Versuche Kalium als Kaliumzinkferrocyanid zu bestimmen.

I. Die Wechselwirkung zwischen Zinkferrocyanid und Kaliumchlorid.

Die erste Frage, welche aufgestellt wurde, war: wie verhalten sich Zinkferrocyanid und irgendeine Kaliumsalzlösung, wenn sie miteinander in Berührung kommen? Theoretisch ist

zu erwarten, dass sich ein Gleichgewicht etwa nach der Gleichung



einstellt. Es galt nun festzustellen, inwieweit dieses Gleichgewicht nach rechts verschoben ist. Wenn es nämlich praktisch vollständig in dieser Richtung verläuft, so kann man das in Lösung gegangene Zink mit Lithiumferrocyanid potentiometrisch titrieren und daraus die Kaliummenge ohne weiteres berechnen.

Um das Zinkferrocyanid möglichst reaktionsfähig zu haben, sollte es frisch hergestellt in Anwendung kommen. Es erschien daher am einfachsten, eine gewisse Menge von einer Zinksulfatlösung mit einer genau äquivalenten Menge Lithiumferrocyanid zu fällen, was sich potentiometrisch sehr bequem bewerkstelligen lässt,

Titrationsskurve Nr. 3.

30 cm³ 0,1-m-ZnSO₄

80 cm³ Wasser

Gewöhnliche Temperatur

0,1-m-Li ₄ Feoc cm ³	Komp.- Ohm	Zeit n. dem Zusatz Min.	Δ Ohm / Δ cm ³	0,1-m-Li ₄ Feoc cm ³	Komp.- Ohm	Zeit n. dem Zusatz Min.	Δ Ohm / Δ cm ³
0	+ 160						
5	330						
10	335						
14	305						
14,50	285		40				
14,70	272		65				
14,80	260	0,5 u. 1	120				
14,90	231	0,5	310				
	229	1					
15,00	200	0,5	790				
	180	1,5					
	170	2,5	240	15,80	310	2 u. 4	55
	160	4,0		16,00	300	0,5	
	150	5 u. 6			299	2	177
15,10	131	1,5		16,45	140	3	
	126	3	250		145	5	
15,22	120	0,5			153	7	
	100	4			160	9	
	96	6	64		180	13	818
15,33	92	1,5			220	18	
	89	3 u. 4		16,56	130	2 u. 8	
				16,68	100	3 u. 4	250
				16,92	85	1 u. 2	63
				17,50	70	0,5	
					75	10	

Resultat: 16,50 cm³ - 14,95 cm³ = 1,55 cm³.

und dann die entstandene Suspension mit Kaliumsalz zu versetzen. Die Zinkferrocyanidmenge muss so berechnet sein, dass gegen Kalium ein Überschuss vorhanden ist. An dem Potentialgang kann man weiter den Reaktionsvollzug beobachten, und wenn die Potentialkonstanz erreicht ist, durch einfache Weitertitration mit Lithiumferrocyanid das in die Lösung gegangene Zink ermitteln.

Zunächst (Tit. Nr. 3) wurde bei gewöhnlicher Temperatur gearbeitet. Nach der Gleichung kommt auf 2 Atome Zink ein Atom Kalium. Es wurde daher 30 cm³ 0,1-m-ZnSO₄ vorgelegt und 10 cm³ 0,1-m-KCl zur Analyse genommen.

Es wurde hier also bis zum ersten Sprunge verbraucht 14,95 cm³, bis zum zweiten 16,50 cm³ 0,1-m-Li₄Feoc. Vom Kalium ist das Zink verdrängt worden entsprechend 1,55 cm³ 0,1-m-Li₄Feoc. Nach der Reaktion



kommen auf ein Feoc^{'''} zwei Zn[·], welche ihrerseits vier K[·] entsprechen. Folglich sollte man auf 10 cm³ 0,1-m-KCl theoretisch 2,5 cm³ 0,1-m-Li₄Feoc verbrauchen; es sind aber nur 1,55 cm³ verbraucht worden; es ist also nur etwa 62% des anwesenden Kaliums gefunden worden.

Es ist merkwürdig, dass auch mit einer eigentlich nicht ausreichenden Menge ZnSO₄ ungefähr dasselbe Resultat erhalten wird. Es wurde ein Versuch versehentlich mit nur 10 cm³ 0,1-m-ZnSO₄ ausgeführt und 6,50 cm³ — 5,00 cm³ = 1,50 cm³ Li₄Feoc-Verbrauch gefunden, was ebenfalls 60% des theoretischen entspricht. Es waren aber nur 50% des nach der Gleichung notwendigen Zinkes vorhanden. Wahrscheinlich nimmt hier auch das bei der Weitertitration gebildete Zinkferrocyanid an der Umsetzung mit Kalium teil. Oder es bildet sich eine kaliumreichere Verbindung.

Um den Zinkferrocyanidniederschlag noch reaktionsfähiger zu machen, wurde der Versuch mit einem doppelten Volum des Wassers wiederholt.

Resultat: 1,70 cm³ 0,1-m-Li₄Feoc, oder 64% der Theorie.

Die Aufnahmefähigkeit des Niederschlages ist also etwas gestiegen, es bleibt aber doch noch über ein Drittel des Kaliums in der Lösung.

Da bei der Zimmertemperatur die Potentiale sich langsam einstellten, besonders nach dem Kaliumzusatz, so wurde auch bei 70° C zu titrieren versucht.

Titrationskurve Nr. 4.

25 cm³ 0,1-m-ZnSO₄180 cm³ Wasser

Temperatur 70° C

0,1-m-Li ₄ Feoc cm ³	Komp.- Ohm	Zeit n. dem Zusatz Min.	Δ Ohm / Δ cm ³	0,1-m-Li ₄ Feoc cm ³	Komp.- Ohm	Zeit n. dem Zusatz Min.	Δ Ohm / Δ cm ³
0	+ 220			13,72	330	2	
5	428			13,90	260	1	
12	352				315	3	
12,10	342	1			340	5	
12,20	330	1	120	15,00	110	1	
12,30	310	1	200		105	3	
12,40	260	1	500		150.	7	
12,50	170	1	1250		290	25	
	158	2			294	28	
	147	3		15,50	100	1	
	135	5	230		94	5	
12,60	120	1			110	9	
	112	2			160	13	
+ 10 cm ³ 0,1-m-KCl					250	15 St.	
	110	1		16,00	70	2 Min.	
	122	2			60	6	
	200	4			100	12	
	310	6			184	18	
	368	8		16,40	110	1	
	380	11			100	3	
	387	18 u. 23			103	31	
					104	50	

Hier stellen sich die Potentiale erwartungsgemäss schneller ein; nach dem Kaliumzusatz ist die Konstanz bereits erreicht nach 18 Minuten (anstatt 41 Minuten bei Zimmertemperatur). Weiter tritt aber eine unerwartete Inkonzanz ein. Nach jedem neuen Zusatz von Lithiumferrocyanid fällt das Potential, steigt aber dann langsam wieder in die Höhe. Das wiederholt sich, immer flauer werdend, bis schliesslich fast 4 cm³ 0,1-m-Li₄Feoc hinzugefügt worden sind. Dann erst wird das Potential konstant. Es wird also ca. 1,5 cm³ mehr verbraucht als theoretisch erforderlich. Da es nicht möglich ist, dieses Resultat mit der Bildung irgendwelcher Kaliumzinkerrocyanide zu erklären, so muss angenommen werden, dass unter den gegebenen Bedingungen auch das Lithium sich an der Zusammensetzung des Niederschlages beteiligt. Diese Beteiligung ist ziemlich begrenzt, weil

das Potential trotzdem bald konstant wird. Um die Verhältnisse hier noch näher zu beleuchten, ist ein Versuch angestellt worden, wo Zinksulfat mit Lithiumferrocyanid titriert, dann ein Überschuss von Lithiumferrocyanid hinzugefügt, dieser wieder mit Zinksulfat titriert wurde usw.

Titrationskurve Nr. 5.

10 cm³ 0,1-m-ZnSO₄90 cm³ Wasser

Temperatur 94° C

0,1-m-Li ₄ Feoc cm ³	Komp.- Ohm	Zeit nach dem Zu- satz Min.	ΔOhm/ Δcm ³	0,1-m-Li ₄ Feoc cm ³	Komp.- Ohm	Zeit nach dem Zu- satz Min.	ΔOhm/ Δcm ³
0	+140			Weiter wieder mit Li ₄ Feoc			
2	310	2		11,00	+277	2	
4	303	1		12,00	269	2	8
	304	2		13,00	223	2	41
4,70	278	2 u. 3			227	5	80
4,90	252	1 u. 2	130	13,20	208	1	
5,00	232	0,5	240		210	3	170
	228	1 u. 2	1950	13,40	171	1	
5,10	183	0,5			175	4	230
	175	1		13,50	152	2 u. 3	
	140	3	420	13,60	132	0,5	
	130	4			140	5	85
	40	6			153	10	
	33	8		13,80	60	1	
5,20	-9	2 u. 3			86	2	
5,40	-20	1	25		121	6	
	-14	5			136	10	
6,00	-25	2 u. 4		14,00	70	2	
10,00	-40	2 u. 5			98	5	
Weiter mit 0,1-m-ZnSO ₄				14,20	8	1	
1,00	-40	1			40	4	
2,00	-39	1			100	15	
4,00	-37	1		14,80	-5	2	
6,00	-30	0,5			+15	6	
8,00	+10	0,5	87		+66	9	
	70	3		15,00	0	1	
	120	8	120		-10	4	
	145	15 u. 20			-2	7	
8,10	156	2			+51	13	
	157	3	100	15,50	-44	1	
8,20	167	1 u. 2			-38	5	
8,40	184	1	90	15,70	-42	1	
	185	2			-25	10	
9,00	220	1 u. 2		16,00	-45	1	
10,00	246	6 u. 16			-44	6 u. 10	
15,00	272	2					
	275	12					

Die erste Titration verläuft ganz gut. Bei der Rücktitration des hinzugefügten Überschusses tritt aber bereits eine Unregelmässigkeit ein. Nach der ersten Titration entsprechen $10 \text{ cm}^3 \text{ ZnSO}_4$ $5,05 \text{ cm}^3 \text{ Li}_4\text{Feoc}$. Der Überschuss von $4,95 \text{ cm}^3 \text{ Li}_4\text{Feoc}$ sollte danach $9,9 \text{ cm}^3 \text{ ZnSO}_4$ verbrauchen, es werden aber nur $8 \text{ cm}^3 \text{ ZnSO}_4$ verbraucht.

Der weitere Überschuss von $7 \text{ cm}^3 \text{ ZnSO}_4$ braucht dann wieder richtig $3,5 \text{ cm}^3 \text{ Li}_4\text{Feoc}$; hier ist der Endpunkt aber viel schwieriger zu erkennen als am Anfang. Bei weiteren Zusätzen wird dann lange keine Konstanz beobachtet, diese tritt erst bei einem Überschuss von $2,5 \text{ cm}^3 \text{ Li}_4\text{Feoc}$ ein.

Aus den obigen Beobachtungen ist zu folgern, dass die Titration des Zinkes mit Lithiumferrocyanid im allgemeinen richtige Werte liefert, die jedoch um so unsicherer werden, je mehr von den Titrationsprodukten bereits vorliegt. Die umgekehrte Titration in Gegenwart von Reaktionsprodukten zeigt aber einen zu kleinen Zinkverbrauch.

Ein Versuch bei gewöhnlicher Temperatur ergab dieselben Resultate.

II. Titrationsen des vorgelegten Zinksulfats zusammen mit dem Kaliumsalz.

Wie die vorigen Versuche zeigen, vermag das fertiggebildete Zinkferrocyanid bei gewöhnlicher Temperatur das Kalium aus einer Kaliumlösung nur zum Teil aufzunehmen. Nun sollte geprüft werden, ob diese Aufnahme nicht besser verläuft, wenn das Kalium bei der Bildung des Zinkferrocyanids in der Lösung anwesend ist. Wenn das der Fall wäre, könnte man das Kalium bestimmen, indem man zuerst eine gewisse Menge von Zinksulfat mit Lithiumferrocyanid titriert, dann zu derselben Menge die Kaliumlösung hinzufügt und wieder titriert. Aus dem Mehrverbrauch des Lithiumferrocyanides würde sich dann der Kaliumgehalt ergeben.

Nach der Formel $\text{K}_2\text{Zn}_3\text{Feoc}_2$ kommen auf 1 Atom Kalium $1\frac{1}{2}$ Atome Zink. Damit ein Überschuss an Zink vorhanden sei, sind 50 cm^3 $0,1\text{-m-ZnSO}_4$ genommen, mit $0,1\text{-m-Li}_4\text{Feoc}$ titriert, dann zu derselben Menge $0,1\text{-m-ZnSO}_4$ 5 cm^3 $0,5\text{-n-KCl}$ hinzugesetzt und wiederum mit Li_4Feoc titriert worden. Es kommen hier also auf ein Kalium zwei Zink.

Titrationskurve Nr. 6.

50 cm³ 0,1-m-ZnSO₄50 cm³ Wasser

Gewöhnliche Temperatur (ca. 19° C)

0,1-m-Li ₄ Feoc cm ³	Komp.- Ohm	Zeit nach dem Zusatz Min.	Δ Ohm / Δ cm ³
0	+ 142		
5,00	335	1	
15,00	342	1	
20,00	340	1	
22,00	332	1	4
24,00	314	0,5 u. 5	9
24,50	303	2	22
25,00	270	1 u. 1,5	66
25,05	258	0,5	260
	257	1	580
25,10	234	0,5	
	228	1,5	2260
25,15	170	1	
	133	3	400
	115	5	
25,20	96	1	
	95	2	80
25,50	72	0,5	
	71	1	

Resultat: 25,12 cm³.Eine Wiederholung: 25,12 cm³.

Nach der Titration Nr. 6 entsprechen 50 cm³ der vorgelegten Zinksulfatlösung 25,12 cm³ 0,1-m-Li₄Feoc. Ein Zusatz von 5 cm³ 0,5-m-KCl sollte theoretisch den Li₄Feoc-Verbrauch um 6,25 cm³ erhöhen, es sollte also bei 31,37 cm³ ein Sprung auftreten, wenn die Reaktion in der erwünschten Richtung glatt verlief.

Die Betrachtung der Titrationsübersicht Nr. 7 zeigt nun, dass dies leider nicht der Fall ist. Bis zum 29-ten Kubikzentimeter ist der Potentialgang normal, weiter wird er aber sehr unregelmässig. Bei rascher Titration war ein starker Sprung bereits bei ca. 29,5 cm³ zu konstatieren; nach einer Viertelstunde bleibt aber von diesem Sprunge nichts mehr übrig. Weiter erfolgt ein flaves Absinken des Potentials, das schliesslich bei 31,85 cm³ wieder in einen Sprung übergeht. Doch geht auch dieser Sprung nach genügendem Warten gänzlich zurück, und das wiederholt sich bis zum 33-ten Kubikzentimeter, wo endlich eine wirkliche Konstanz erreicht wird.

Titrationskurve Nr. 7.

50 cm³ 0,1-m-ZnSO₄5 cm³ 0,5-n-KCl45 cm³ Wasser

Temperatur 17° C

0,1-m-Li ₄ Feoc cm ³	Komp.- Ohm	Zeit nach dem Zu- satz Min.	ΔOhm/ Δcm ³	0,1-m-Li ₄ Feoc cm ³	Komp.- Ohm	Zeit nach dem Zu- satz Min.	ΔOhm/ Δcm ³
0	99	2		31,60	263	0,5	
5	350	1		31,70	262	2,5	200
10	365	1			246	1	
15	366	1		31,80	242	5	320
20	362	0,5			218	0,5	
25	351	0,5	2	31,90	212	2	
26	346	0,5	5		210	3 u. 4	900 (?)
27	341	1	5		120	4	
29	260	1	35		127	6	
	252	2		32,00	138	8	220 (?)
	255	2,5			215	20	
	270	5	160 (?)		130	1	
30	80	1			124	2	
	110	5			130	3 (?)	
	250	10			143	6	30 (?)
	313	12		32,10	151	8	
	318	14			170	12	
30,30	314	1			193	18	
30,60	309	1 u. 2	16	32,40	100	2	
30,90	301	1 u. 2	26		144	12	
31,00	299	0,5	20		190	20	
31,10	293	1 u. 2	60	32,60	84	0,5	
31,20	290	1 u. 2	30	33,00	92	10	
31,30	285	0,5 u. 2	50		225	23 St.	
31,40	280	0,5 u. 2	50			(ohne Rühren)	
31,50	274	0,5 u. 2	60		210	1 Min.	
			120		110	1,5	
					100	2,5	
					100	25 St.	
						(ohne Rühren)	

Wollten wir 31,85 cm³ als Titrationsendpunkt ansehen, so hätten wir einen Plusfehler in der gefundenen Kaliummenge um 7,7%. Die anderen Punkte weichen natürlich noch mehr von dem berechneten Werte ab.

Da es möglich erschien, dass derartige Unregelmässigkeiten durch grössere schnelle Zusätze hervorgerufen sein können, so

Titrationskurve Nr. 8.

50 cm³ 0,1-m-ZnSO₄5 cm³ 0,5-m-KCl45 cm³ Wasser

Temperatur 17° C

0,1-m-Li₄Feoc tropfenweise hinzugesetzt.

0,1-m-Li ₄ Feoc cm ³	Komp.- Ohm	Zeit Min.	Δ Ohm/ Δ cm ³	0,1-m-Li ₄ Feoc cm ³	Komp.- Ohm	Zeit Min.	Δ Ohm/ Δ cm ³
0	145			31,20	96	0,5	10
3	345	3		31,30	94	0,5	20
6	356	2		31,40	93	0,5 u. 1	10
10	360	2		31,50	92	0,5	10
15	360	3		32,00	90	0,5	6 (?)
20	356	2			89	1,5	
25	350	4	8		275	3 St.	
28	324	3	84		280	3,5 u. 4 St.	
29	240	3			278	2 Min.	
29,10	190	1,5	500	32,10	278		
29,20	164	0,5	260	32,30	260	1 u. 3	90
29,30	157	0,5	70	32,40	243	2	170
29,40	152	1	50	32,50	223	0,5	280
29,50	145	0,5	70		220	1,5	
29,60	140	0,5	50		215	7	350
29,70	132	0,5	80	32,60	185	1	
29,80	126	1	60		180	3	300
29,90	121	0,5	50	32,70	165	2	
30,00	117	0,5	40		156	3	150 (?)
30,50	107	1	20	33,00	152	4	
31,00	100	1	20		150	6	
	97	2	0		130	1	
					105	3 St.	
					108	3,5 "	
					111	19 "	
31,10	97	1			(ohne Rühren)		

wurde bei der Titration Nr. 8 die ganze Lithiumferrocyanidlösung tropfenweise unter gewöhnlichem starkem Rühren hinzugesetzt. Dessenungeachtet tritt auch hier bei 29 cm³ ein Sprung auf; das flauere Absinken folgt auch hier, der frühere Sprung bei 31,85 kommt aber nicht zum Vorschein, wahrscheinlich weil das Reagens ohne längere Zwischenpause hinzugetropft wurde. Merkwürdig ist es, dass wenn nun einmal der erwartete Titrationsendpunkt schon bedeutend überschritten ist und nach längerem Warten

ein recht hohes, konstantes Potential sich eingestellt hat, dann weitere, allerdings kleine, Zusätze kein Sinken mehr verursachen, und sogar noch ein in ganz normaler Weise verlaufender Sprung beobachtet werden kann. Die Stelle desselben entspricht aber auch hier keinem stöchiometrischen Verhältnis.

Wie früher, tritt auch hier die endgültige Konstanz bei 33 cm³ ein.

Ähnliche Versuche bei erhöhter Temperatur zeigten denselben Verlauf, nur dass die entsprechenden Punkte bei etwas höheren cm³-Zahlen des Lithiumferrocyanids lagen. Kein besseres Resultat hatte auch ein Versuch mit 70 cm³ 0,1-m-ZnSO₄.

III. Titrations des vorgelegten Lithiumferrocyanids und Kaliums mit Zinksulfat.

Da die im vorigen Abschnitt angewandte Titrationsreihenfolge keine befriedigenden Resultate gezeitigt hatte, so ist noch eine

Titrationsskurve Nr. 9.

15 cm³ ca. 0,1-m-Li₄Feoc (eine andere Lösung als bei den vorigen Versuchen)

85 cm³ Wasser

Gewöhnliche Temperatur

0,1-m-ZnSO ₄ cm ³	Komp.-Ohm	Zeit nach dem Zusatz Min.	Δ Ohm / Δ cm ³
0	+ 65		
15,00	82	1	
25,00	112	1	3
27,00	175	1	17
	150	3	
	147	4	65
27,20	160	1 u. 1,5	
27,30	167	0,5	80
	168	1	150
27,40	180	0,5	260
	183	1	
27,50	200	0,5	220
	207	1,5	
	209	2,5	
27,60	228	1	
	231	2	190
27,70	248	1	
	250	2	100
28,00	278	1	
	280	2	

Resultat: 27,45 cm³.

andere Möglichkeit geprüft worden. Titriert man nämlich eine gewisse Menge von Lithiumferrocyanid mit Zinksulfat, nimmt dann dieselbe Menge, fügt die zu bestimmende Kaliumlösung hinzu und titriert von neuem, so muss, da im ersteren Falle Zn_2Feoc , im letzteren $K_2Zn_3Feoc_2$ entsteht, der Minderverbrauch an Zinksulfat den Kaliumgehalt ergeben, — natürlich, wenn keine Unregelmässigkeiten auftreten.

Selbstverständlich muss von Lithiumferrocyanid ein Überschuss über die zur Bindung des Kaliums als $K_2Zn_3Feoc_2$ notwendige Menge vorhanden sein. Da in dieser Verbindung 1 K auf 1 Feoc kommt, so werden zur Titration von 10 cm³ 0,1-m-KCl 15 cm³ einer ca. 0,1-m-Li₄Feoc-Lösung genügen.

Es wurden einige Titrations in dieser Reihenfolge auch

Titrationsskurve Nr. 10.

15 cm³ ca. 0,1-m-Li₄Feoc

10 cm³ 0,1-m-KCl

75 cm³ Wasser

Gewöhnliche Temperatur

0,1-m-ZnSO ₄ cm ₃	Komp.-Ohm	Zeit nach dem Zusatz Min.	Δ Ohm / Δ cm ³
0	48		
10,00	60	1	
20,00	90	1 u. 2	
21,00	97	1	8
	98	2	27
22,00	120	1	
	123	2	
	125	3	
	133	1	650
22,20	143	3	
	177	8	
	204	10	
	240	14	
	254	17	220
22,30	273	0,5	
	276	1	80
22,50	292	1	

Resultat: 22,15 cm³.

Minderverbrauch: 27,45—22,15 = 5,30 cm³ 0,1-m-ZnSO₄

Theoretisch für 10 cm³ 0,1-m-KCl berechnet: 5,00 " "

Fehler: + 6,0 %.

bei 50 und 70° C ausgeführt. Erwartungsgemäss waren die Potentialeinstellungen besser und der Sprung ausgeprägter, die Resultate jedoch noch schlechter, als bei gewöhnlicher Temperatur. Z. B. betrug der Fehler bei 50° bereits +18%. Bei 70° fanden in dem Reaktionsgemisch deutliche Zersetzungen statt; die Lösung wurde öfters ganz grün und die Resultate differierten untereinander beträchtlich.

IV. Einfluss der Schwefelsäure.

Es ist bei den obigen Versuchen fast immer zuviel Kalium gefunden worden, was nur darauf zurückzuführen ist, dass bei

Titrationsskurve Nr. 11.

25 cm³ 0,5-n-ZnSO₄

2 cm³ 2-n-H₂SO₄

125 cm³ Wasser

Temperatur 19° C

0,1-m-Li ₄ Feoc cm ³	Komp.- Ohm	Zeit	Δ Ohm / Δ cm ³	0,1-m-Li ₄ Feoc cm ³	Komp.- Ohm	Zeit	Δ Ohm / Δ cm ³
0	320			33,00	118	0,5	
10	325	1			121	1	
20	332	0,5			265	3	
30	330	1			297	4,5	
30,50	320	0,5		35,00	120	1	
	316	1			180	2	
30,80	305	0,5			275	3	
	301	1					7
30,90	295	0,5	90	37,00	115	0,5	
	292	1			140	1,5	
			120		240	2,5	
31,00	284	0,5			260	3	
	280	1		38,00	125	0,5	10
31,10	263	0,5	200		180	1,5	
	260	1			250	2,5	
31,20	210	0,5	550	39,00	121	0,5	30
	200	1,5			148	1,5	
	205	2	380		220	2,5	48
31,30	168	0,5		40,00	117	0,5	
	167	1			124	1,5	
			150		172	3,5	52
31,40	152	0,5 u. 1			112	0,5	
+5	cm ³ 0,5-n-KCl			41,00	115	1,5	
	166	0,5			120	2,5	15
	200	1,5			106	1	
	260	3,5		42,00	108	1,5 u. 2	
	280	5,5			105	5,0 u. 53	
	298	8,5					
	302	10					

Anwesenheit von überschüssigem Zinkferrocyanid auch Lithium von diesem aufgenommen wird. Um dies zu verhindern, ist bei den Titrationen Nr. 11 und 12 die Lösung mit etwas Schwefelsäure angesäuert worden.

Titrationsskurve Nr. 12.

25 cm³ 0,5-n-ZnSO₄

2 cm³ 2-n-H₂SO₄

125 cm³ Wasser

3 Tropfen 0,1-m-Li₃Feic

Temperatur 19° C

0,1-m-Li ₄ Feoc cm ³	Komp.- Ohm	Zeit	Δ Ohm / Δ cm ³	0,1-m-Li ₄ Feoc cm ³	Komp.- Ohm	Zeit	Δ Ohm / Δ cm ³
0	330			33,00	135	1	
30,00	325	2			185	5,5	
31,00	300	1		33,50	123	0,5	
	286	2	140		145	5	
31,10	272	1			195	10	
31,20	260	0,5	280	35,00	107	1	
	251	1	370		120	8	
	244	2		36,00	105	1	
31,30	210	0,5			110	5	
	207	2	240	39,00	96	1	
31,40	178	0,5			195	75	
	183	2			198	79	
	216	4		42,00	90	3	
31,50	178	0,5			92	11	
	240	4			93	17	
31,60	224	1		43,00	89	1	
	232	2			86	90 u.	
31,80	175	0,5				120	
	190	1					
32,00	165	0,5					
32,40	145	1					
	220	4,5					
32,70	145	1					
	210	5					

Wie aus den Übersichten folgt, ist der Einfluss der Schwefelsäure keinesfalls günstig. Die Inkonstanz der Potentiale und folglich auch die Unsicherheit der Resultate ist noch grösser, als ohne Säure. Merkwürdigerweise zeigt hier die Titration von Zinksulfat ohne Kalium fast genau dieselben Erscheinungen wie mit Kalium, sogar die endgültige Konstanz des Potentials wird nahezu mit derselben Kubikzentimeterzahl von Li₄Feoc erreicht.

Von dem Sprunge für das Kalium an der theoretisch berechneten Stelle ($31,15 + 6,25 = 37,40 \text{ cm}^3$) ist nichts zu merken.

V. Einfluss des Alkohols.

Es sollte schliesslich noch der Einfluss von Alkohol auf den Titrationsverlauf untersucht werden.

Titrationsskurve Nr. 13.

25 cm³ 0,5-n-ZnSO₄
 25 cm³ Alkohol (96 %)o
 100 cm³ Wasser
 3 Tropfen Li₃Feic
 Temperatur 25° C

0,1-m-Li ₄ Feoc cm ³	Komp.- Ohm	Zeit	Δ Ohm / Δ cm ³	0,1-m-Li ₄ Feoc cm ³	Komp.- Ohm	Zeit	Δ Ohm / Δ cm ³
0	+ 340	0		31,00	130	9	
	310	2			124	120 u.	
	270	3,5				125	
	140	4,5		31,50	60	1 u.	
	160	5			"	8 u.	
	250	10			"	10	
	265	12					
	285	15					
				+ 5 cm ³ 0,5-n-KCl	66	0,5	
1,00	250	1			67	4 u.	
	120	1,5			"	9 u.	
	130	2,5			"	12	
	150	4					
	170	5,5		+ Erhitzen	53	3	37° C
	240	14			37	10	63° C
10,00	250	0,5			50	25	48° C
	120	3					
	126	4,5					
	140	6					
	182	8					
	212	10					
31,00	235	0,5					
	225	1					
	216	2					
	195	4					
	165	6					
	Dick geworden!	+ 30 cm ³ H ₂ O					

Titrationskurve Nr. 14.

25 cm³ 0,5-n-ZnSO₄5 cm³ 0,5-n-KCl25 cm³ Alkohol3 Tropfen Li₃Feic125 cm³ Wasser

Temperatur 25° C

0,1-m-Li ₄ Feoc cm ³	Komp.- Ohm	Zeit	ΔOhm / Δcm ³	0,1-m-Li ₄ Feoc cm ³	Komp.- Ohm	Zeit	ΔOhm / Δcm ³
0	110	0		31,00	70	8 u.	
+3 Tr.	Feic				"	10	
	230	1			71	15	
	250	2			75	25	
	240	3			82	55	
	120	4			90	235 u.	
	140	4,5 u. 6			"	250	
	150	12					
1,00	105	1					
	118	2,5					
+2 Tr.	Feic						
	200	1					
	215	1,5					
	250	5					
10,00	100	1					
	110	4					
	140	9					
31,00	103	2					
	75	6					

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass der Alkohol einen ganz besonderen Einfluss ausübt. Erstens ist sehr bemerkenswert jenes spontane Sinken und Steigen im Potential gleich am Anfang ohne jeden Reagenszusatz, und auch später beim Titrieren. Zweitens, was noch merkwürdiger ist, lässt der Alkohol überhaupt keine Teilnahme des Kaliums an dem Niederschlage zu, weder bei späterem Zusatz noch dann, wenn es von Anfang an in der Lösung anwesend ist.

Der Grund dieses sonderbaren Verhaltens liegt vielleicht in der verschiedenen Löslichkeit des Zinkferrocyanids und des Kaliumzinkferrocyanids in der wässrigen und der alkoholischen Lösung. Während in der ersteren das K₂Zn₃Feoc₂ die weniger lösliche Form ist, ist es in der letzteren gerade umgekehrt.

VI. Schlussbetrachtung.

Auf Grund der obigen Versuche kann man zusammenfassend folgendes feststellen:

1) die Reaktion: $2 \text{Zn}_2\text{Feoc} + 2\text{K} \cdot \rightleftharpoons \text{K}_2\text{Zn}_3\text{Feoc}_2 + \text{Zn}$ verläuft unter geeigneten Bedingungen quantitativ nach rechts;

2) aus einer Zinklösung wird beim Fällern mit Lithiumferrocyanid im Falle einer genügenden Menge Zink alles anwesende Kalium mitgefällt;

3) dasselbe geschieht auch beim Fällern des Lithiumferrocyanides mit Zinksulfat;

4) zur Kaliumbestimmung lassen sich diese Tatsachen nicht verwerten, weil in allen Fällen auch wechselnde Mengen von Lithium (höchstwahrscheinlich auch von verschiedenen anderen evtl. anwesenden Kationen) mitgefällt werden;

5) in Gegenwart von grösseren Mengen Alkohol wird kein Kaliumzinkferrocyanid gebildet, sondern nur Zinkferrocyanid;

6) die Rauch'sche Methode in ihrer gegenwärtigen Form liefert noch keine ganz genauen und zuverlässigen Resultate.

Hauptergebnisse der Arbeit.

1. Die an die Umschlagselektroden bei der potentiometrischen Massanalyse zu stellenden Anforderungen und die allgemeinen Eigenschaften der ersteren wurden eingehend auseinandergesetzt. Die Vorzüge der Umschlagselektroden mit konzentrierten Lösungen gegenüber den von Treadwell vorgeschlagenen wurden klargestellt.

2. Für eine grössere Reihe von Titrationsreaktionen wurden passende Umschlagselektroden vorgeschlagen und ihre Anwendbarkeit experimentell bewiesen (vgl. die Zusammenstellung S. 43).

3. Die Rauch'sche Methode zur Kaliumbestimmung wurde geprüft und ihre geringe Genauigkeit gezeigt.

4. Die Bestimmung des Kaliums als Kaliumzinkferrocyanid wurde untersucht. Die in verschiedenen Richtungen unternommenen Versuche führten zu keinem befriedigenden Resultat (vgl. die Schlussbetrachtung S. 64).

Die vorliegende Arbeit wurde von März bis November 1928 im Institut für physikalische und Elektrochemie der Technischen Hochschule zu Dresden ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle dem Leiter des Instituts, Herrn Prof. Dr. phil. Dr.-Ing. E. h. Erich Müller für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine immerbereite Unterstützung mit Rat und Tat meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

Inhaltsverzeichnis.

Erster Teil.

Die Anwendung der Umschlagselektroden bei der potentiometrischen Massanalyse.

Einleitung	5
I. Zweck der Untersuchung	5
II. Allgemeines über Umschlagselektroden	6
Experimenteller Teil	14
A. Fällungs- und Komplexbildungsreaktionen	14
I. Titration von Jodid mit Silbernitrat	14
II. " " Bromid mit Silbernitrat	17
III. " " Chlorid mit Silbernitrat	19
IV. Bestimmung der Halogene nebeneinander	23
V. Titration von Chlorid mit Merkursalz	25
VI. " " Bromid mit Merkurperchlorat	26
VII. " " Jodid mit Merkurperchlorat	28
VIII. " " Silber mit Rhodanid und umgekehrt	29
IX. " " Blei mit Kaliumferrocyanid	31
X. " " Zink mit Kaliumferrocyanid	34
B. Oxydations-Reduktionsreaktionen	36
I. Titration von Oxalat mit Permanganat	36
II. " " Eisen mit Permanganat	37
III. " " Zinn mit Bichromat	38
IV. " " Eisen mit Kaliumbromat	39
V. " " arseniger Säure mit Kaliumbromat	40
VI. " " Jod mit Thiosulfat	41
Zusammenstellung	43

Zweiter Teil.

Die potentiometrische Bestimmung des Kaliums.

A. Einleitung	44
B. Die Rauch'sche Methode	45
C. Versuche Kalium als Kaliumzinkferrocyanid zu bestimmen	49
I. Die Wechselwirkung zwischen Zinkferrocyanid und Kaliumchlorid	49
II. Titrations des vorgelegten Zinksulfats zusammen mit dem Kaliumsalz	54
III. Titrations des vorgelegten Lithiumferrocyanids und Kaliums mit Zinksulfat	58
IV. Einfluss der Schwefelsäure	60
V. Einfluss des Alkohols	62
VI. Schlussbetrachtung	64
Hauptergebnisse der Arbeit	65

**ZUR THEORIE
DER STRÖMUNGSDOPPELBRUCHUNG**

VON

A. PARIS

TARTU (DORPAT) 1929

C. Mattiesen, Tartu (Dorpat).

1. Es ist zuerst von Diesselhorst, Freundlich und Leonhardt¹⁾ darauf hingewiesen worden, dass manche kolloide Lösungen, wie V_2O_5 -Sol, unter gewissen Bedingungen optische Anisotropie zeigen. Dank dem Verfahren der Röntgenanalyse, das von Debye und Scherrer²⁾ ausgearbeitet worden ist, sind wir zu der Überzeugung gelangt, dass die optische Anisotropie der kolloiden Systeme mit der kristallinischen Gestalt oder, allgemein ausgedrückt, mit der nichtkugeligen Form der Solteilchen eng verknüpft ist. Die Teilchen solcher Sole orientieren sich unter gewissen Bedingungen regelmässig, und bei einer regelmässigen Orientation von Teilchen von nichtkugeliger Form tritt Doppelbrechung zutage³⁾.

Die regelmässige Orientation der Teilchen im Sol kann unter gewissen Konzentrationsbedingungen von selbst entstehen, unter dem Einfluss eines elektrischen und magnetischen Feldes, oder aber dadurch hervorgerufen werden, dass man das Sol regelmässig strömen lässt. Eine durch Strömen oder Fliessen des Sols hervorgerufene Doppelbrechung bezeichnet man als Strömungs- oder Fliessdoppelbrechung.

2. Was die Theorie der Fliessdoppelbrechung anbetrifft, so sind die hydrodynamischen Kräfte der fliessenden Flüssigkeit herangezogen worden, um dieser Erscheinung eine Erklärung zu geben. So sagen Diesselhorst und Freundlich⁴⁾: „lässt man etwa das Sol in einem Kapillarrohr fliessen, wobei sich infolge der Reibung Stromschichten von verschiedener Geschwindigkeit bilden, so stellen sich die Teilchen ihrer Länge nach in die Richtung der Stromlinien und ein Stück des fliessenden Sols mit den gitterförmig angeordneten Teilchen verhält sich bezüglich seiner Doppelbrechung wie ein optisch einachsiger Kristall, dessen optische Achse der Längsachse der Teilchen parallel ist“. Wenn dies bei vielen Versuchsergebnissen zweifelsohne als Hauptfaktor

bei dem Zustandekommen der Strömungsdoppelbrechung angesehen werden kann, so müssen wir doch bemerken, dass neben der hydrodynamischen Erklärung der Grösse der Strömungsdoppelbrechung auch andere Kräfte herangezogen werden müssen, die bei der genannten Erscheinung hervortreten können.

In einer interessanten Arbeit über die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Merkurisalicylsäure haben Berkman und Zocher⁵⁾ die Abhängigkeit der Strömungs- oder Fliessdoppelbrechung von der Fliessgeschwindigkeit untersucht. Es hat sich ergeben, dass mit steigender Fliessgeschwindigkeit die Fliessdoppelbrechung ein stetiges Anwachsen zeigt. Es ergab sich weiter, dass die Konzentration des Sols auf die Fliessdoppelbrechung einen starken Einfluss ausübt. Verfolgt man aber die Abhängigkeit der Doppelbrechung von der Fliessgeschwindigkeit bei höheren Konzentrationen, so ist zu sehen, dass mit steigender Fliessgeschwindigkeit die Doppelbrechung zunächst zu- und dann merkwürdigerweise abnimmt. Berkman und Zocher schreiben diesen Umstand einer Strukturveränderung zu, die durch starkes Strömen hervorgerufen wird, welches letzteres infolgedessen auf die Fliessanisotropie verringernd wirkt. Im folgenden versuchen wir zur Erklärung der Veränderung der Doppelbrechung durch die Fliessgeschwindigkeit die elektrischen Kräfte heranzuziehen, die beim Fliessen der Flüssigkeit entstehen können.

3. Es ist von J. Elster⁶⁾ gezeigt worden, dass beim Fliessen eines Wasserstrahls über eine Platte aus isolierender Substanz (Glas) ziemlich grosse Potentialdifferenzen entstehen können. Für den Elster'schen Effekt ist besonders kennzeichnend, dass die Potentialwerte stark zunehmen mit der Abnahme des Winkels, unter welchem der Flüssigkeitsstrahl die Platte trifft. Je mehr sich die Bewegung des Wasserstrahls einer tangentialen Bewegung, einem Gleiten nähert, um so grösser ist der Elster'sche Effekt.

Ausser diesem Neigungswinkel der Platte zu der Richtung des Wasserstrahls hängt die Grösse der entstehenden elektromotorischen Kraft von der Geschwindigkeit des Wasserstrahls ab. Es hat sich herausgestellt, dass die Grösse der elektromotorischen Kraft (E) in quadratischer Abhängigkeit zu der Wasserstrahlgeschwindigkeit steht, und zwar

$$E = av^2 \quad (1)$$

wo a eine Konstante bedeutet und v die Geschwindigkeit des Wasserstrahls ist.

Andererseits wissen wir, dass die Teilchen in einem stabilen Sol keine indifferente Gebilde darstellen, sondern dass zwischen den Teilchen Kräfte herrschen, die als elektrisch angesehen werden können. Als Beweis für das Vorhandensein solcher Kräfte dient das Verhalten der kolloiden Systeme im elektrischen oder magnetischen Felde, und ebenso auch die freiwillige Strukturbildung in manchen Solen, wie das z. B. Zocher⁷⁾ in konzentrierten Fe_2O_3 -Solen festgestellt hat. Dies alles in Betracht ziehend ist anzunehmen, dass das beim Fliessen des Sols entstehende elektrische Feld nicht ohne Einfluss auf die Solteilchen bleibt, insbesondere bei hohen Fliessgeschwindigkeiten und bei einer gewissen Grösse des ζ -Potentials des Kolloidteilchen.

4. Das Fliessen des Sols kann unter Umständen nicht nur eine orientierende Wirkung auf Solteilchen ausüben, sondern es kann auch eine aggregierende bzw. koagulierende Wirkung hervorbringen. Freundlich und Kroch⁸⁾ haben gezeigt, dass die durch Rühren hervorgerufene Koagulation, oder die sogenannte mechanische Koagulation, mit dem Quadrat der Rührgeschwindigkeit steigt. Wo. Ostwald⁹⁾ hat für eine solche Koagulation die elektrischen Kräfte verantwortlich gemacht. Es ist wohl anzunehmen, dass wir auch beim Fliessen des Sols mit einer solchen Koagulation bzw. Aggregation zu rechnen haben, und dass dieselbe mit zunehmender Fliessgeschwindigkeit mehr und mehr hervortritt und zuletzt die orientierenden Kräfte zu überwiegen beginnt. Da die Aggregation bzw. Koagulation mit einer Abnahme der Teilchenzahl verknüpft ist, so ist unter bestimmten Bedingungen die Abnahme der Grösse der Strömungsdoppelbrechung im Falle der Anisotropie des Sols selbstverständlich, und da die Grösse der mechanischen Koagulation in quadratischer Abhängigkeit zu der Fliessgeschwindigkeit steht, so ist wohl anzunehmen, dass auch die verringerte Wirkung des Fliessens auf die Grösse der Fliessdoppelbrechung sich in derselben Abhängigkeit befindet.

Wir besitzen leider nur eine kleine Anzahl von Ergebnissen exakt ausgeführter Versuche, und es ist deswegen nicht möglich, die mathematische Seite der Fliessanisotropie eingehender zu untersuchen. Immerhin scheint mir doch schon auf Grund der Ergebnisse, welche Berkman und Zocher⁵⁾ in ihrer Arbeit

angeführt haben, dass die Abhängigkeit der Grösse der Doppelbrechung von der Fliessgeschwindigkeit sehr einfach ausgedrückt werden kann.

Angenommen, dass die orientierenden Kräfte (im einfachsten Falle als hydrodynamische Kräfte betrachtet) in einfacher Abhängigkeit zu der Fliessgeschwindigkeit stehen und diejenigen der aggregierenden bzw. koagulierenden Wirkung, dem Elster-Effekt bzw. der mechanischen Koagulation gemäss, in quadratischer Abhängigkeit zu der Fliessgeschwindigkeit, so können wir bei Annahme eines monodispersen Systems, mit gleicher Gestalt der Teilchen, gleichem Werte des ζ -Potentials u. a., für die Grösse der Fliessdoppelbrechung eine Annäherungsgleichung aufstellen in der Form

$$\Delta = k_1 v - k_2 v^2 \quad (2)$$

Streng genommen sind k_1 und k_2 keine Konstanten, sondern sie stellen eine Funktion von Gestaltcharakteristik, ζ -Potential und Dispersität des Systems dar.

Zur Illustrierung der Anwendbarkeit dieser Gleichung sei dieselbe auf die Auswertung der Δ -Werte einer Versuchsreihe von Berkman und Zocher angewandt.

Tabelle

$$k_1 = 2.5; k_2 = 0.95$$

v in ccm	Δ beob.	Δ berechn.
0.50	1.0	1.01
0.83	1.52	1.42
1.09	1.59	1.60
1.24	1.64	1.64
1.66	1.66	1.63

Es ist begreiflich, dass bei einer solchen Abhängigkeit die Fliessdoppelbrechung bei höheren Fliessgeschwindigkeiten abnehmen kann. Leider sind aber in der genannten Arbeit keine Zahlenwerte für einen solchen Fall angeführt, sondern die Versuchsergebnisse sind nur graphisch dargestellt.

Tartu (Dorpat),
Physikalisch-chemisches Laboratorium
der Universität.

Literaturverzeichnis.

1. H. Diesselhorst, H. Freundlich u. W. Leonhardt, Elster-Geitel-Festschrift, S. 453 (1915).
 2. P. Debye u. P. Scherrer, Phys. Zeitschr. *17*, 277 (1916);
P. Scherrer, Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wiss. Göttingen *98* (1918);
P. Scherrer in Zsigmondy, Kolloidchemie, 3. Aufl. (1920), 387.
 3. H. Zocher, Zeitschr. f. phys. Ch. *98*, 293 (1921).
 4. H. Diesselhorst u. H. Freundlich, Physik. Zeitschr. *16*, 422 (1915).
 5. S. Berkman u. H. Zocher, Koll.-Zeitschr. *42*, 309, 322 (1927).
 6. J. Elster, Wied. Ann. *6*, 553 (1879).
 7. H. Zocher, Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chemie *147*, 91 (1925).
 8. H. Freundlich u. H. Kroch, Zeitschr. f. phys. Ch. *124*, 155 (1926).
 9. Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. *41*, 71 (1927).
-

TARTU ÜLIKOOLI BAKTERIOLOOGIA-INSTITUUDIST

JUHATAJA: PROF. *K. SCHLOSSMANN*

PISARATE TOIMEST SILMA MIKROFLOORASSE

EKSPERIMENTAALNE UURIMUS

ERADOTSENT DR. MED. **O. KURIKS**

MIT DEUTSCHEM REFERAT:

ÜBER DIE WIRKUNG DER TRÄNEN AUF DIE
MIKROFLORA DES AUGES

TARTU 1929

K. Mattieseni trükikoda o/ü., Tartus.

Pisarad niisutavad niihästi silma limanahka kui ka sarvkesta ja uhavad sealt ära võõrkehad ja tolmuterakesed. Sidekesta-kotis asuvad mikroobid satuvad pisarate toime alla, mis võib olla mehaaniline, keemiline ja bioloogiline, nii et pisarate ja pisikute vaheline suhe ei või jääda ükskõikseks.

Pisarate mehaanilist tegevust, s. o. pisikute uhtmist silmast ninna, oletavad *Combert* (9), *Michel* (20), *Leber* (18) ja teised. Viimast tegevust tõendas *van Genderen Stort* (12) katsete abil. Ta arvab, et pisarail on ainult mehaaniline tegevus, ja eitab nende bakteritsiidset toimet; samal arvamisel on ka *Rumowicz* (26). *Bacter. coli commun.* puljongkultuur, mida *van Genderen* viis silma, kadus sealt 60 min. pärast ja ilmus ninas. Kui ärajooksu-tee ninna oli takistatud, siis polnud märgata nii kiiret pisikute vähenemist silmas.

Bach (4) uuris enne katset mikroobide floorat silmas ja ninas, samuti pisarateede seisundit, viis siis silma *Kieler Wasser Bac.* pisikute puhaskultuuri, mis ei allu pisarate keemilisele toimele. Peale seda uuris pisikute ilmumist ninas ja nende kadumist silmast. Neist katseist selgus, et pisikud ilmusid ninas 3 min. peale silma infitseerimist; 4—5 tunni järel kadusid nad silmast ja 24 tunni järel ninast. Nina infitseerimisel ei läinud korda samu pisikuid leida silmast. *Bach* võimaldab vastuinfektsiooni sel puhul, kui väljahingamisel pääseb eritis ninast silma.

Kui pisarate mehaanilisel tegevusel, millele palju kaasa aitab laugude liikumine, on suur tähtsus pisikute uhtmises, siis jääb alguses arusaamatuks alaline haigusidude viibimine silmas normaalse laugude liigutuse ja pisarateede seisundi puhul [*Bach* (4), *Bernheim* (5)]. Pisarateede kinnioleku puhul peaks pisikute arv silmas märksa suurenema, mida aga alati ei ole võimalik konstateerida. Juba terves silmas asub osa pisikuid paljude limanaha voltide vahel, kuna aga patoloogiliste protsesside puhul on neil veel palju paremad elutingimused, näiteks haavandis, lau-

gude äärtēs, Meibomi näärmeis, ripsmetel jne.; siin võivad haigusidusid takistamata sigida ja sidekesta-kotti alalõpmata infitseerida.

Pisarate bakteritsiidne toime on juba ammu huvi pakkunud ja selles suhtes on palju katseid tehtud. Selleks otstarbeks ei võetud mitte ainult pisaranäärme vedelikku, vaid viimast ühes limanaha eritiseega, sest pisaraid koguti sidekesta-kotist põletiku või erilise ärrituse puhul. Nende andmete järele ei saa muidugi otsustada, missugusel osal pisaraist on siin bakteritsiidne toime. Pisarate kadumist silmast ei saa kirjutada ainult pisarate keemilis-bioloogilise toime arvele, sest siin peab arvestama ka teisi asjaolusid, nagu laugude mehaanilist liikumist, pisarate uhtmist jne. Katsete varal, kus pisikud alluvad ainult pisarate keemilisele toimele, nagu see toimub *in vitro*, võib täpsamalt otsustada pisarate bakteritsiidse toime üle. *In vitro* on tehtud palju katseid ja sel puhul on saavutatud väga mitmesuguseid resultaate. Neiks katseiks kogutakse steriilsest sidekesta-kotist pisarad, külvatakse juurde teatavad mikroobid ja hoitakse termostaadis 37° C. Saadud segu külvatakse teatava aja järel vastavale söötmele ja loetakse seal kasvanud pesade arvu, mis kas suureneb või väheneb, olenedes sellest, kuivõrt bakteritsiidsed on pisarad ja kui suur on pisikute virulentsus.

Pisarate bakteritsiidset toimet tõestasid Bernheim ja Bach. Esimene infitseeris pisaraid *staphyl. pyog. aur.*, *bac. subtil.* ja *microc. prodigiosus*'ega. Kontrollkultuurid külvati želatiin- ja agar-söötmele, kus loendati ka pesade arvu. Katsete otstarbeks seisid pisarad termostaadis 34—38° C. Stafülokokesse avaldasid pisarad suurt bakteritsiidset toimet. Kui katsesegule lisandati puljongkultuuri, siis kasvasid pisikud paremini ja pisarate toime oli nõrgem. Analoogiline nähtus võib leiduda ka silmas, kuhu patoloogilise protsessi tõttu koondub palju kärbunud epiteeli, mis on söödavaks söötmeks pisikuile ja mille tõttu nõrgeneb pisarate hävitav toime mikroobesse. Peab tähendama, et stafülokokid võivad viibida silmas pikemat aega, ilma et nad anaksid end tunda, kuna *microc. prodigios.* ja gonokokid ägeda põletiku kiiresti esile kutsuvad. Bach kogus sarvkesta-põletiku puhul terve silmast pisaraid ning toimetas katset samuti kui eelmine autor. Oli märgata bakteritsiidset toimet stafülokokesse ja tüüfusebatsillesse, kuna Kieler Wasser Bac. ja *sarcina aurant.*'esse pisarad ei toimunud.

Marthen (19) kinnitab pisarate bakteritsiidset toimet stafülokokesse ja saprofüüdesse.

Helleberg (15) konstateeris bakteritsiidset toimet stafülokokesse; see hävib aga pisarate soojendamisel kuni 58° C. Nörka bakteritsiidset toimet stafülokokesse leidis ka Ahlström (1).

Gosetti ja Jona (13) leidsid, et kitse pisarail puudub bakteritsiidne toime difteriabatsillisse, toimib viimase toksiiensesse aga antitoksiliselt.

Tiisikusebatsillid on resistentsed pisaraile [de Bono e Frisco ja Courfein (7, 10)].

Valude'i (34) järele toimivad pisarad bakteritsiidset siiberi katku batsillide eosesse, kuna Römer seda eitab.

Üldiselt on silma sidekesta vedelikul nõrk bakteritsiidne toime mõnedesse pisikuisse, kuna teised talle üldse ei reageeri. Siin etendavad suurt osa muidugi pisikute virulentsus kui ka pisarate individuaalsed omadused, mis on inimesil väga mitmekesised, nagu vereseerumilgi [Buchner (8)].

Pole veel kindlaks tehtud, missugune pisarate osa toimib bakteritsiidset. Ahlström tegi katseid pisaranäärme vedelikuga, teise osa aga sidekesta-koti vedelikuga. Viimane sisaldab pisaranäärme ja teiste limanahas olevate näärmete eritist. Esimesel puhul polnud peaaegu märgata bakteritsiidset toimet, kuna teisel juhul oli see õige tugev. Väga võimalik, et selles etendab suurt osa limanaha eritis.

Bernheim'i ja Helleberg'i järele on pisarate bakteritsiidne toime neis olevast seerumalbumiinist. Oma arvamist põhjendavad nad sellega, et mainitud toime hävib keetmisel, kui valk kalgendub. Helleberg nimetab neid olluseid alleksiiniks. Bach'i arvamise järele on pisarate bakteritsiidne toime neis sisalduvaist sooladest.

Viimaseil uurimisel (Ball, Flemming, Onari Nakamura j. t.) on leitud pisarais kanamuna-valku ja teisi inimese organismis leiduvaid olluseid, mida nad nimetavad lysozym'eks. Viimaseil on tugev bakteritsiidne toime iseäranis õhus leiduvaisse saprofüüdesse. Lysozym'id on püsivad kõrgemale temperatuurile.

Üldiselt oletavad ühed autorid (Bach ja Bernheim) pisarate bakteritsiidset toimet, teised aga (Ahlström ja van Genderen) eitavad.

Tekib küsimus: missugune seisund esineb sidekesta-kotis peale pisaranäärme kõrvaldamist? Selle järele peaks vähenema pisarate mehaaniline kui ka keemiline toime. Kuivuse all kannatavad palju silma koed: nende loomulik elutegevus on takistatud ning tekivad hoopis teissugused elutingimused, mis vähem soodsad silmale ja paremad mikroobe. Nagu näha isiklikust praktikast, samuti *Stoc k'i* (33) ja teiste andmeist, tundub silmas peale launäärme eksstirpatsiooni raskus ning kuivus. *Schöninger* (31) kirjeldab keratitisi filiformis'e juhtu pisaranäärme nõrga funktsiooni tõttu, *Wagemann* (35) sarvkesta-põletiku niiskuse puuduse tagajärjel peale näärme kõrvaldamist.

Mis puutub katseisse *in vitro* ja *in vivo*, siis olgu tähendatud, et esimesel puhul võib olla pisaravedelikul hoopis isesugune toime kui viimasel, sest katsuklaasis muutub pisaravedelik kahtlemata teissuguseks kui silmas. Teiseks võib elav kude silmas pisara toimele palju kaasa aidata. Seepärast pean tõenäolisemaks viimaseid katseid, kus pisar võib avaldada rohkem oma loomulikku toimet. Analogset nähtust leiame ka harilikkuude vahendite puhul; näiteks *zinc. sulfur.* hävitab silmas *Morax-Axenfeld'i* diplobatsillid, kuna *in vitro* pole seda toimet märgata. Missugused tingimused aitavad siin vähendile kaasa, selle kohta ütlevad *Schneider* ja *Nedden* (30), et peale hõbenitraadi, protargooli, tsingi ja teiste lahuste silmatilgutamist rändavad leukotsüüdid sidekesta-kotti ja produtseerivad vahendi mõjul bakteritsiidseid olluseid — leukiine.

Pisaravedeliku toime katsed korraldasin kodujäneste silmadel. Et jänese pisaraorganite ehitus läheb inimese omadest palju lahku, siis toon siin nende kohta lühikese ülevaate. Neil on silmakoopas 3 suuremat nääret: *glandula lacrymalis*, *gl. Harderiana* ja *gl. infraorbitalis*. Peale nende on limanahas veel palju mahlafolliikuleid. Kaks esimest nääret eritavad silma sidekesta-kotti, viimane — suhu.

Glandula lacrymalis on oma kujult pisut ümmargune, raskus umbes 0,05 gr; ta asub silma temporaalses nurgas, orbiidi seina ees. Selle näärme 3—5 eritistorukest puurivad endale tee läbi ülemise lau limanaha, mispeale pisarad esialgselt erituvadki. Nääre ise koosneb ülemisest ja alumisest osast; viimane puutub nasaalse poolega vastu orbiidi alumist nääret. *N. trigeminus'e* ärritusel hakkab see nääre tugevasti töötama, rohkesti pisaraid välja saates.

Glandula Harderiana asub silma nasaalses nurgas, mediaalselt ülalõualuu tagumisest välimisest äärest (os maxill. super.) pisaraluu taga, ja ulatub sealt tahapoole mööda nasaalset orbiidi seinä, kaunis sügavale silmakoopasse. Pikitelg läheb horisontaalses suunas, ta pikkus on umbes 2 sm, laius 1—1,5 sm, paksus 3—7 mm, raskus 0,36—0,5 gr; kuju on tal sopiline. Temas võib eraldada väiksemat ülemist tagumist ja suuremat alumist esimest osa; nende suhe 1 : 3. Ülemine osa on valge, alumine roosa. Eritisetoruke asub kolmanda lau nõgusas küljes. Eritis, mis on alkaalse reaktsiooniga, piimasarnane, nõrgub sidekesta-kotti. Silma limanaha-põletiku puhul suureneb eritamine. See nääre on kolmanda lauga kokku kasvanud; prepareerides võib teda sealt kergesti välja tõmmata. Eritusviisilt sarnaneb see nääre piimnäärmega, aga ta rakud ei lagune eritamisel (A n g e l y, P e t e r s, W e n d t, H a r d e r, C u v i e r ja teised).

Glandula infraorbitalis (orbiidi alumine nääre) asub orbiidi alumises osas, ulatub temporaalse otsaga kuni pisaranäärmeni; pikkus 10—12 mm; eritisetoruke avaneb kolmanda purihamba kohal.

Pisarateedest on ainult üks ärajooksu-toruke, nimelt alumine [K r a u s e (17)]. See algab alumise lau limanahast, 3—4 mm eemal lau äärest, nasaalse silmanurga lähedal, pisaranäsa alumisel otsal. Toru avaus on praokujuline, ta läbimõõt 0,3—1,0 mm; tal on voldiline äär, milles peituvad kõhrлуу-rakud. Avausest peale algab pisaratoruke, mis läheb alguses rööbiti lau äärega, nasaalses sihis ja langeb pärast allapoole ninna, kus ta laieneb, ja ta läbimõõt ulatub kuni 1—1,5 mm. Kohe alguses suundub see pragu laia kotti, mis vastab pisarakotile [R o c h a t (25)]. Viimasest läheb ülespoole toruke, mis vastab ülemisele pisarakanalile, selle ots on aga kinnine — umbne [K o n d r a t j e v (16)].

Oma katseis tegin kõige pealt kindlaks pisaratorude läbilaskmis-kiiruse. Seks otstarbeks raputasin kodujänesele silma värvilist ainet, nagu kollargooli, flor. cinæ, neutraalpunast j. t. Need ained ei ärrita nähtavasti silma, nii et pisaratevoolu kiirus ei suurene nende tagajärjel, vaid jääb enam-vähem endiseks. Peale pulbri silmaraputamist panin jänese nina ette filterpaberi ja jälgin, kuni sinna ilmusid esimesed värvilised pisarad, milleks kulus 2,5—3 minutit.

Analoogsed katsed korraldasin ka mitmesuguste pisikute, nagu staphyloc. pyog. aur., bac. pyocyan., bac. prodigios. j. t. suh-

tes. Seks otstarbeks määrasin alguses kindlaks silma sidekestatotis mikrofloora, siis infitseerisin silma teatava pisiku kultuuriga, tilgutades sinna vastavat emulsiooni. Kohe peale seda hakkasin kultuure tegema jänese ninast söötmele 1, 2, 3 jne. minuti järel. Külvid, mis tegin 2,5—3 minuti pärast ja hiljemini, andsid kasvu, kuna hilisemad ei kasvanud; tähendab, et ka pisikud jõuavad silmast ninna 2,5—3 minuti jooksul.

Peale neid eelkatseid algasin päriskatseid pisarate toime selgitamiseks silmas. Seks otstarbeks uurisin esmalt, missugused pisikud leiduvad silmas, siis infitseerisin sidekesta-koti teatava kultuuriga, nagu staphyloc. pyog. aur., bac. pyocyan., bac. prodigios. jne. Teatava aja (1 t., 2 t., 3 t., 6 t., 9 t., 12 t. jne.) järel külvasin silmast saadud materjali vastavale söötmele, kindlaks määrates, missugune külv ei anna enam kasvu, tähendab, kui kauaks jäid elujõulised pisikud silma. Selgus, et külvid, mis olid tehtud hiljemalt kui 6—8 tundi peale infitseerimist, ei andnud enam kasvu, millest võib järeldada: kas silmas ei leidunud enam pisikuid või olid nad oma sigimisjõu kaotanud. Sel teel määrasin kindlaks, kui kaua püsivad pisikud silmas, kus kõik näärmed on alles.

Peale neid katseid eksstirpeerisin pisara- ja Harder'i näärme. Esimene neist asub ülemise all ja tema väljalõikamine ei tekita raskust. Teise näärme operatsiooni, mis on keerulisem, tegin järgmiselt. Anesteesia kokaiiniga või narkoos eetriga, parem siiski viimane, sest siis seisab jänes paremini paigal. Nasaalses silma osas oleva poolkuuja voldi tõmbasin läbipistetud niidiga nina poole eemale, siis tegin umbes 1,5 sm laiuse lõike paralleelselt voldi sisemise äärega; kui sealt vähe edasi sai prepareerida, hakkas varsti näärme kobaraline struktuur paistma. Nääre on kasvanud poolkuuja voldi külge, millest tuleb ta lahti prepareerida; peale seda silmamuna peale vajutades rõhutakse nääre veel rohkem välja. Pintsetiga või terava kontsuga näärmest kinni haarates võib ka sügavamal asuvad osad välja tõmmata, seejuures peab aga ettevaatlik olema, et nääre ei rebeneks; vastasel korral on sissejäänud tükke raske kätte saada. Näärme tagumised osad ulatuvad õige sügavale silmakoopasse, isegi kuni nägemisnärvi läheduseni. Väljavõetud nääre koosneb kahest osast; üks neist on valgem kui teine. Lõikehaav jääb õmblemata, sest ta kasvab harilikult ise kinni. Alguses peale operatsiooni on silm injitseerunud ja ajab palju rähma välja. Umbes 2—3 nädala pärast kaob rähm ja injektsioon möödub. Välimuse järele on ope-

reeritud silm samasugune kui enne, välja arvatud värskel arm, mis jääb löikekohale.

Peale põletiku tunnuste möödumist kordasin uuesti samu katseid värviliste ollustega kui ka pisikutega. Jälle infitseerisin sidekesta-koti pisikute emulsiooniga samast tüvest ja jälgisin, kui kauaks jäid need pisikud silma. Selgus, et pisikud, nagu staphyl. pyog. aur., bac. pyoc. ja bac. prodigios. võis leida silmast veel 22—36 tunni jooksul peale infitseerimist. Tähendab, et peale näärmete eksstirpeerimist võivad pisikud jääda silma palju kauemaks ajaks kui muidu.

Peale kunstlikult silma viidud pisikute võis leida sealt veel palju teisi kokke, keda asus seal alalõpmata, kuna muidu pisikute arv oli palju vähem ja mõnikord ei läinud üldse korda neid silmas konstateerida.

Katsed.

K a t s e n r. 1. Must jänes, 5-kuune, kaal 1900 gr.

30. sept. Mõlemast silmast tehtud kultuurid agaril, seerum-agaril ja puljongis. Kultuures leidus mitmesuguseid kokke. Kultuuride kontroll kestis 7 päeva. Pisarateede läbilaskmis-kiirus kollargooli ja flor. cinae suhtes 2,5 min., neutraalpunase ja stafülokokkide suhtes 3 min. Enne iga infitseerimist tegin kultuure sidekesta-kotist.

7. okt. Parem silm infitseeritud 24 t. vanuse bac. prodigios. emulsiooniga. Kultuurid tehtud kohe, 1, 2, 3, 6, 12 ja 18 tunni pärast. Külvid, mis tehtud 6—8 t. pärast, andsid kasvu, kuna hilisemad, 10—12 t. pärast tehtud külvid, ei kasvanud.

8. okt. Pahem silm infitseeritud 24 t. vanuse bac. pyocyan. emulsiooniga.

9. okt. Parem silm infitseeritud 24 t. vanuse staphyl. pyog. aur. emulsiooniga. Mõlemal tehtud kultuurid samuti kui enne. Katsed korratud. Neist selgus, et külvid, mis tehtud esimese 6—8 t. jooksul, andsid kasvu, kuna hilisemad, 10—12 t. pärast tehtud, ei kasvanud.

1. nov. Mõlemast silmast eksstirpeeritud pisara- ja Harder'i näärmed; viimase kaal 0,45 gr. Mitu päeva peale operatsiooni on silmad injitseerunud, eritavad rähma ja hommikul kinni kleepunud.

10. nov. Kultuur sidekesta-kotist ei anna kasvu.

20. nov. Silmad ikka veel rähmased. Kultuures sidekestatist kasvas palju kokke.

1. dets. Parem silm infits. bac. prodigios. emulsiooniga. Kultuurid tehtud 6, 12, 18, 24 ja 30 t. pärast; neist andsid kasvu külvid kuni 24 tunnini, hilisemad ei kasvanud.

3. dets. Parem silm infits. 24 t. vanuse staph. pyog. aur. emulsiooniga. Kultuurid tehtud 6, 10, 14, 18, 22 ja 26 t. pärast. Kultuures kuni 22 t. kasvasid stafülokokid, hilisemates ei kasvanud.

8. dets. Pahem silm infits. 24 t. vanuse bac. pyocyan. emulsiooniga. Kultuurid, mis tehtud kuni 24 t. pärast, andsid kasvu, hilisemad ei kasvanud.

K a t s e n r. 2. Must jänes, 6-kuune, kaal 1980 gr.

Läbilaskmis-kiirus silmast ninna kollargooli, neutraalpunase, flor. cinae ja pisikute suhtes samasugune kui katsel nr. 1.

13. okt. Mõlemast silmast tehtud kultuure agaril, seerum-agaril ja puljongis; neis ei kasvanud midagi.

14. okt. Mõlemad silmad infitseeritud 24 t. vanuse staphyl. pyog. aur. emulsiooniga. Kultuurid tehtud 6, 8 ja 10 t. pärast. Kultuurid, mis tehtud kuni 6 t. pärast, andsid kasvu, hilisemad ei kasvanud.

17. okt. Parem silm infitseeritud bac. pyocyan., pahem bac. prodigios. emulsiooniga. Kultuurid tehtud 3, 6, 8, 10 ja 12 t. pärast. Neist andsid kasvu külvid, mis tehtud kuni 8 t. pärast, hilisemad ei kasvanud.

2. nov. Eksstirpeeritud mõlemad Harder'i ja pisananäärmed, esimese kaal 0,5 gr. Peale operatsiooni umbes nädala jooksul on silmad injitseerunud ja rähmavad.

19. nov. Mõlemast silmast tehtud kultuures leidus stafülokokke ja grampositiivseid enterokokke; silmad on veel rähmased.

20. nov. Rähma vähem, kultuures ikka veel kokke.

5. dets. Rähm kadunud, kultuures leidub kokke.

11. dets. Parem silm infitseeritud bac. prodigios. emulsiooniga. Kultuurid tehtud 6, 12, 18, 24 ja 30 t. pärast. Kuni 24 t. andsid kultuurid kasvu, hilisemad ei kasvanud.

13. dets. Pahem silm infitseeritud bac. pyocyan. emulsiooniga. Kultuurid tehtud 12, 18, 24, 26, 28 ja 30 t. pärast. Kultuures, mis tehtud 26 t. pärast, kasvas bac. pyocyan., hilisemais ei kasvanud.

17. dets. Mõlemad silmad infitseeritud 24 t. vanuse staph. pyog. aur. emulsiooniga. Kultuurid tehtud 12, 18, 20, 22 ja 24 t. pärast. Kultuures, mis tehtud kuni 22 t. pärast, kasvasid kokid, hilisemates ei kasvanud.

11. jaan. kuni 11. veebr. korratud katseid samade pisikutega. Neist andsid kasvu kõige hilisemad kultuurid, mis tehtud 32 t. peale infitseerimist.

7. märts. Mõlemast silmast tehtud kultuurid ilma esialgselt infitseerimata: neis leidus stafülokokke, streptokokke ja teisi pisikuid; samasuguste kultuuride kordamisel leidus alati palju pisikuid.

Enne pisara- ja Harder'i näärmete eksstirpeerimist võis leida silmast pisikuid, nagu staphyl. aur., bac. prodigios. ja bac. pyocyan. 6—8 t. jooksul peale infitseerimist. Peale nimetatud näärmete kõrvaldamist andsid kasvu kultuurid, mis tehtud veel 22—32 t. peale infitseerimist.

K a t s e n r. 3. Pruun jänes, 6-kuune, kaal 1790 gr.

Mõlemast silmast kultuure tehes ei leitud pisikuid. Läbilaskmis-kiirus silmast ninna nagu katsel nr. 1.

Parem silm infitseeritud 24 t. vanuse stafülokokkide emulsiooniga. Kultuures, mis tehtud 6 t. peale infitseerimist, kasvasid kokid, hilisemates ei kasvanud.

30. okt. Pahem silm infitseeritud bac. pyocyan. emulsiooniga. Kultuures, mis tehtud 5 t. pärast, oli kasv, kuid need, mis tehtud 7 t. pärast ja hiljemini, ei andnud kasvu.

5. nov. Eksstirpeeritud pisara- ja Harder'i näärmed; viimase kaal 0,4 gr. Peale operatsiooni silmad umbes samasugused kui katseil nr. 1 ja 2.

29. dets. Mõlemad silmad infitseeritud 24 t. vanuse stafülokokkide emulsiooniga. Enne infitseerimist silmast kokke ei leitud. Mitmeist külvest selgus, et kultuurid, mis tehtud 24 t. pärast, andsid kasvu, hilisemad ei kasvanud.

10. jaan. Mõlemad silmad infitseeritud bac. pyocyan. emulsiooniga. Külves kuni 30 t. peale infitseerimist kasvas pyocyan., hilisemais ei kasvanud.

7. märts. Ilma esialgselt infitseerimata tehtud mõlemast silmast kultuurid; neis leidus palju mitmesuguseid pisikuid.

Katseist nr. 1—6 selgus, et kui infitseeriti silma sidekesta-kotti staph. pyog. aur., bac.

pyocyan. ja bac. prodigios. emulsiooniga ning tehti peale seda 5—8 t. jooksul silmast kultuure, kasvasid viimaseis nimetatud pisikud, hilisemais aga mitte.

Samades silmades võis peale pisara- ja Harder'i näärmete eksstirpeerimist nimetatud pisikuid leida veel 22—30 tunni jooksul peale infitseerimist.

Järgnevad nr. 7—12 katsed näitavad, kuidas peale Harder'i ja pisaranäärmete eksstirpeerimist nõrgeneb silma vastupidavus infektsioonile. (Jänese terves silmas on sarvkesta vigastades raske haavandit tekitada, kuna siin toimub see kergesti.)

Katse nr. 7. Valge jänes, 7-kuune, kaal 1900 gr.

25. veebr. Eksstirpeeritud pisara- ja Harder'i näärmed paremas silmas; viimase kaal 0,5 gr.

5. märts. Mõlemad sarvkestad skarifitseeritud ja infitseeritud stafülokokkidega.

6. märts. Parem silm kinni kleepunud, pahem lahti; viimases kerge keratitiis ja iritiis; mõlemaist voolab palju rähma; parem silm jäi lahti tegemata.

7. märts. Mõlemad silmad lahti; parem eritab paksu rähma, selle sarvkest tugevasti infiltreerunud, keratitiis ja iritiis. Sarvkesta temporaalses osas on väike paise, mille läbimõõt umbes 2 mm, sarvkesta ülemises osas veresooneid. Pahem silm: ärritus nõrk, sarvkest vähe tumestunud, kuid hakkab juba läikima.

11. märts. Parem silm: ärritus suurem, sarvkesta rohkem veresooni, paise sügavasti infiltreerunud. Pahem silm terve.

16. aprill. Parem silm: injektsioon hakkab vähenema, sarvkest veel tumestunud.

20. aprill. Veresooneid sarvkesta kasvavad edasi.

30. aprill. Veresooneid ulatuvad kuni paiseni.

19. mai. Sarvkest keskelt ikka veel tumestunud, veresooneid endist viisi.

14. mai. Sarvkest selgem, põletiku tunnused möödunud.

Katse nr. 10. Mustjashall jänes, kaal 1500 gr.

25. märts. Eksstirpeeritud pisara- ja Harder'i näärmed paremast silmast. Harder'i näärme kaal 0,35 gr.

1. aprill. Skarifitseeritud parema silma sarvkest ja infitseeritud stafülokokkidega.

2. aprill. Laud kõvasti kinni kleepunud, äge keratitiis ja iriitiis, palju rähma.

4. aprill. Sarvkesta temporaalses osas 3 ümmargust, üksteise lähedal seisvat infiltraati, mille koguläbimõõt 4 mm; naabruses sarvkest infiltreerunud. Infiltraadid sarnanevad kujult stafülokokkide koloniidega (vt. joonis). Hommikul polnud silmad enam kleepunud.



5. aprill. Infiltraadid (paised) suuremad, 2 päeva järgemööda silmad jälle uuesti kleepunud.

7. aprill. Hommikul silmad lahti, paised vähe suurenenud, kuid ääred teravalt piiratud; limbusele ilmusid veresooned.

10. aprill. Paised selgemalt piiratud.

15. aprill. Paised hakkavad vähenema, sarvkest nende ümber tumestunud.

25. aprill. Infiltraat sarvkestas nõrgem.

30. aprill. Paised hakkavad rohkem läbi paistma.

6. mai. Põletiku tunnused kadunud, täpid sarvkestas vähemad.

15. mai. Paisete asemele on jäänud hallid täpid.

Katse nr. 12. Must jänes, kaal 1950 gr.

7. aprill. Pahemast silmast eksstirpeeritud pisara- ja Harder'i näärmed; viimase kaal 0,45.

23. aprill. Skarifitseeritud mõlemad sarvkestad ja infitseeritud 24 t. vanuse bac. pyocyan. kultuuriga.

24. aprill. Mõlemad silmad kinni kleepunud ja eritavad palju valget mäda.

25. aprill. Silmad ikka veel kinni, neid peab avama jõuga. Pahem silm: sarvkesta üldine infiltratsioon, mis tungib kaunis sügavale parenhüümi. Paremas silmas põletiku tunnused nõrgemad, sarvkest läbipaistvam.

30. aprill. Sarvkesta keskpaigas infiltraat paksem, ääred veel läbipaistvad. Vikerkile kokku tõmbunud, paistetunud, limbusele ilmuvad veresooneid. Paremast silmast jookseb vähem mäda.

2. mai. Mõlemas silmas jääb rähmamine vähemaks. Paremas silmas hakkab sarvkest selgemaks minema, pind läigib. Pahemas sarvkesta sügav tumestus.

6. mai. Sarvkestasse ilmub rohkesti veresooneid, iseäranis pahemasse.

10. mai. Sarvkesta perifeerses osas ringpanus kuni $\frac{1}{3}$ limbuselt.

14. mai. Veresooneid ulatuvad kuni poole sarvkestani.

19. mai. Veresooneid lähevad sügavamale ning kaugemale sarvkesta keskpaiga poole. Paremas sarvkesta puuduvad veresooneid.

25. mai. Rähma vähem, põletiku tunnused nõrgemad. Paremas silmas sarvkesta tumestus õhem endisest.

30. mai. Pahema sarvkesta keskkohal paks pruun täpp, parem sarvkest veel vähe hall.

14. juuni. Pahemas silmas põletiku tunnused möödunud, täpp sarvkesta õhem. Parem sarvkest täitsa selge.

Katseist nr. 7—12 selgus, et peale pisara- ja Harder'i näärmete eksstirpeerimist kannatab silm skarifitseerimise ja järgneva infitseerimise all rohkem kui harilikult. Seesugune infitseerimine tekitab silmas tugevad põletiku tunnused, nagu keratiidi, iriidi ja isegi haavandi, mis jätsid armid järele; näärmeiga

silmas oli põletik palju nõrgem, möödus rutiini ja jättis järele väheldased jäljed, mis aja jooksul hoopis kadusid.

Resultaadid.

1) Kodujänesel uhtuvad värvilised pulbrid kui ka pisikud silmast ninna 2,5—3 minuti jooksul.

2) Kodujänese silmast võib leida kunstlikult sinna viidud pisikuid nagu staphyl. pyog. aur., bac. prodigios. ja bac. pyocyan. 5—8 tunni jooksul peale infitseerimist.

3) Kodujänese silmast, millest kõrvaldatud pisara- ja Harder'i näärmed, võib leida tähendatud pisikuid veel 22—30 tunni jooksul.

4) Peale pisara- ja Harder'i näärmete eksstirpeerimist muutub silm infektsioonile vastuvõtlikumaks ja sarvkestas võib skarifitseerimise teel kergesti haavandit tekitada; viimased paranevad siin palju aeglasemalt, järele jättes raskemaid tagajärgi kui terves silmas.

Kirjandus.

1. Ahlström, Gustav, Über die antiseptische Wirkung der Thränen. Centralbl. f. prakt. Augenheilk. 1895, S. 193.
2. Angely, De oculo organique lacrymalibus. Erlangen 1803.
3. Axenfeld, Bakteriologie des Auges, S. 71—74.
4. Bach, L., Über den Keimgehalt des Bindehautsackes. Gr. Arch. f. O. 40, 3, S. 130.
5. Bernheim, J., Über die Antisepsis des Bindehautsackes und die bakterienfeindliche Eigenschaft der Thränen. Beiträge zur Augenh. 1890, H. 1, S. 61.
6. Blainville, De l'organisation des animaux. Paris 1892.
7. De Bone e Frisco, Sul comportamento della glandola lagrimale e del suo secreto verso i microorganismi. Arch. di Ottalm. III, 1899, S. 195.
8. Buchner, Voit, Sittmann und Orthenberger, Untersuchungen über die bakterienfeindlichen Wirkungen des Blutes und Blutserums. Arch. f. Hygiene, B. X, 1890, S. 84.
9. Combert, Recherches expérimentales sur les microbes de conjonctives à l'état normal. Travail du laboratoire de physiologie de Montpellier. Paris, Masson, 1889.
10. Courfein, Etude expérimentale sur la tuberculose des voies lacrimales. Arch. d' Ophth. XIX, 1899, S. 373.
11. Cuvier, Leçons d'anatomie comparée. Paris 1847.
12. van Genderen Stort, Über die mechanische Behandlung der natürlichen Irrigation des Auges. Arch. f. Hygiene, Bd. 13, 1891, S. 395.
13. Gosetti e Jona, Annali di Ottalmologia, vol. 27.
14. Harder, Glandula nova lachrymalis etc. in cervis detecta etc. Acta Eruditorum, Lipsiae 1694.
15. Helleberg, Zur Frage der bakterientötenden Wirkung der Tränen. Mitteilungen aus der Augenklinik von Stockholm 1899.
16. Kondratjev, Tränenorgane des Kaninchens. Vestnik Oftalmologii 1908, S. 30.
17. Krause, Die Anatomie des Kaninchens. Leipzig 1884.
18. Leber, Die Entstehung der Entzündung. Leipzig, W. Engelmann, 1891. S. 185—186.
19. Marthen, Experimentelle Untersuchungen über Antisepsis bei Augenoperationen und die Bakteriologie des Conjunctivalsackes. Beitr. z. Augenh., H. 12, S. 1.

20. Michel, Lehrbuch der Augenheilkunde. Wiesbaden, J. E. Bergmann, 1890. S. 784.
21. Niesen, Zur Kenntnis der bakterienvernichtenden Eigenschaft des Blutes. Zeitschrift f. Hygiene, Bd. 4, 1889, S. 487.
22. Nutall, Die bakterienfeindlichen Einflüsse des tierischen Körpers. Zeitschrift f. Hygiene, Bd. 4, 1888, S. 353.
23. Peters, A., Beitrag zur Kenntnis der Harderschen Drüse. Arch. für mikr. Anatomie 36, Bonn 1890, S. 192.
24. Plaut u. v. Zelewski, Über Keimgehalt des Bindehautsackes nach der Tränensackextirpation. Klin. Monatsbl. f. A. 1901, S. 369.
25. Rochat und Benjamin, Einige Bemerkungen über die Anatomie der Tränenorgane des Kaninchens. Gr. Arch. 91, S. 66.
26. Rumowicz, Bakterientötende Eigenschaften der Thränen und des Kammerwassers. Postęp okul. 1902, Nr. 10 (Ref. Jahresber. f. A. 1902, S. 253).
27. Schirmer, O., Mikroskopische Anatomie und Physiologie der Tränenorgane. Gr. Saemisch, 2. Aufl., 1. Abt., Kap. 7.
28. Schirmer, Erkrankungen der Tränenorgane. Gr. Saemisch 7, 1877, S. 1.
29. Schirmer, Studien zur Physiologie und Pathologie der Tränenabsonderung und Tränenabfuhr. Gr. Arch. 56, S. 197.
30. Schneider, R., Experimentelle Untersuchungen über die Bedeutung der „Leukine“ für die Heilung der infektiösen Bindehautentzündungen. Gr. Arch., Bd. 73.
31. Schöninger, L., Über keratitis filiformis bei Hypofunktion der Tränendrüse. Klin. Monatsbl. f. A. 73, 1924, S. 208.
32. Schreger, Versuch einer vergleichenden Anatomie der Tränenorgane. Leipzig.
33. Stock, W., Pathologie der Tränenorgane. Gr. Saemisch, 2. Aufl., 1925.
34. Valude, Action bactéricide des larmes. Ann. Ocul. 72, S. 168.
35. Wagemann, Einiges über die Erkrankung der Tränenorgane. M. M. W. 1902, S. 681.
36. Wendt, Über die Hardersche Drüse der Säugetiere. Diss. Strassburg.

Referat.

**Über die Wirkung der Tränen auf die Mikroflora
des Auges.**

Experimentelle Untersuchungen von

Privatdozent Dr. med. O. Kuriks.

Über die bakterizide Wirkung der Tränen sind viele Versuche *in vitro* gemacht worden. Einige Autoren, wie Bach, Bernheim und andere, bestätigen diese Wirkung, während die anderen, wie Ahlström, van Genderen Stort u. a., sie leugnen. Im allgemeinen übt die Bindehautsackflüssigkeit auf manche Bakterien eine schwache bakterizide Wirkung aus, während viele Bakterien auf dieselbe überhaupt nicht reagieren.

Wodurch die bakterizide Wirkung der Tränen verursacht wird, ist noch nicht festgestellt worden. Nach Bernheim und Helleberg wird die bakterizide Wirkung der Tränen durch das in ihnen enthaltene Serumalbumin hervorgerufen. Diese Substanz nennt Helleberg Allexinen. Nach der Meinung Bach's hängt die bakterizide Tränenwirkung von den in den Tränen enthaltenen Salzen ab. Ball, Flemming, Onari Nakamura u. a. fanden in den Tränen Eiweiss und andere im menschlichen Organismus vorhandene Bestandteile, welche sie Lysozymen nennen. Letztere üben auf die in der Luft enthaltenen Saprophyten eine starke bakterizide Wirkung aus. Die Lysozymen sind standhaft einer höheren t^0 gegenüber.

Was die Versuche *in vitro* und *in vivo* anbetrifft, so ist zu bemerken, dass die Tränenflüssigkeit im ersteren Falle eine ganz andere Wirkung haben kann als im letzteren, denn zweifellos ist die Tränenflüssigkeit im Versuchsrohr einer ganz anderen Wirkung unterworfen als im Auge. Auch fördert das organische Gewebe des Auges die Tränenwirkung. Darum halte ich die Versuche *in vivo* für die zuverlässigeren, weil die Tränen hier ihre

natürliche Wirkung besser äussern können. Eine analoge Erscheinung finden wir auch bei gewöhnlichen Arzneimitteln; so vernichtet z. B. Zinc. sulfur. im Auge die Morax-Axenfeld'schen Diplo-Bazillen, wogegen in vitro diese Wirkung nicht zu bemerken ist. Welche Bedingungen hier bei dem Mittel mitwirken, darüber äussern sich S c h n e i d e r und N e d d e n: nach dem Einträufeln ins Auge von Silbernitrat, Protargol, Zink und anderen Lösungen wandern die Leukozyten in den Bindehautsack und bringen infolge der Einwirkung des Mittels bakterizide Stoffe — Leukine — hervor.

Meine Versuche über die Wirkung der Tränen nahm ich an den Augen von Kaninchen vor.

Zuallererst stellte ich die Resorptionsschnelligkeit der Tränenröhren fest, d. h. wie schnell Farbpulver oder Bakterien aus dem Auge in die Tränenröhren gelangen; die Zeitdauer ist 2,5—3 Minuten. Ich infizierte den Bindehautsack durch verschiedene Bakterien und konnte dann die letzteren 6—8 Stunden später im Auge feststellen. Danach exstirpierte ich die Tränen- und die Hardersche Drüse und liess die Wunde verheilen. Nach einigen Wochen infizierte ich nochmals den Bindehautsack mit den erwähnten Bakterien, worauf man sie noch 22—30 Stunden nach erfolgter Infektion im Auge finden konnte, d. h. 4—5 mal länger, woraus man die Schlussfolgerung ziehen darf, dass durch ein solches Verfahren die Vitalität der Bakterien im Auge begünstigt wird.

Nach der Exstirpation der Tränen- und der Harderschen Drüse wird das Auge der Infektion zugänglicher und es lässt sich, wenn man die Hornhaut skarifiziert und infiziert, auf derselben leicht ein Geschwür hervorrufen, wogegen dieses bei einem gesunden Auge nicht immer gelingt; die Geschwüre heilen in dem Falle einer solchen Exstirpation viel langsamer und hinterlassen schwerere Folgen, als im gesunden Auge.

Trükivigade parandus.

Lehekülge ja rida	Trükitud	Tuleblugeda
5, 19 rida alt	old red	Old Red
8, 20 " "	kalal	kaldal
11, 16 " "	üle	üles
11, 10 " "	old red'i	Old Red'i
13, 4 " ülevalt	osutavad	omavad
13, 10 " "	A. Paul	S. Paul
15, 9 " "	old red'ist	Old Red'ist
30, 13 " "	, ning tänu	. Tänu
32, 12 " alt	V tabel	XV tabel
43, 3 " ülevalt	Pentamergeldolomit	Pentamerendolomit
49, 12 " alt	fatsiaalselt	fatsiaalsete
49, 4 " "	loode-kagu voored	loode-kagu suunased voored
65, 16 " ülevalt	piirjoontest	piirjoonest põhjasse
65, 1 " alt	välja jätta!	
72, 1 " ülevalt	1,5 km	1,5 km ulatusel.
72, 2 " "	välja jätta!	
72, 19 " "	hoides	hoidub
73, 9 " "	peakildudega	paekildudega
74, 6 " "	—52	52
74, 8 " "	45,6—45,9	—45,6 — —45,9
74, 19 " "	26 m	26 m üle merepinna.
75, 1 " alt	kuulda	kuuluda
78, 3 " "	—11,50	11,50
78, 2 " "	—7,90	7,90
80, 1 " ülevalt	lade	tase

KESKDEVONI PÕHIKIHIID EESTIS

KARL ORVIKU

7 JOONISEGA TĒKSTIS, 21 JOONISEGA TABELITEL JA 4 KAARDIGA

MIT EINEM REFERAT:

DIE UNTERSTEN SCHICHTEN DES MITTEL-
DEVONS IN EESTI

TARTU 1930

K. Mattieseni trükikoda o/ü., Tartus.

Sisukord.

	lk.
Avasõna	5
Ala ülevaade	7
Stratigraafiline osa:	
Narva ala	8
Pärnu-Navesti ala	31
Võrtsjärve ala	49
Regionaalne osa:	
Ajaloolisi andmeid	52
Pärnu-Navesti ala	55
Võrtsjärve ala	65
Narva ala	72
Kirjandus	81
Kohanime juhataja	84
Referat:	
Die untersten Schichten des Mitteldevons in Eesti	86
Erklärung der Textfiguren	96
Erklärung der Tafeln	96



Avasõna.

1923. a. suvel töötasin Kodu-uurimise Toimkonna stipendiaadina Kolga-Jaani kihelkonnas, alal, kus gotlandiumi ja devoni piiri asendi kohta leidub kahesuguseid arvamusi. Kuni 1912. aastani asetati piir üksmeelselt Kolga-Jaani kirikust põhja poole. Siis esitas aga L. M ü h l e n andmeid, mis põhjustasid tal mainitud piiri nihutamise tunduvalt lõuna poole — Võrtsjärve põhjakaldale. Kadunud prof. H. B e k k e r pööras mu tähelepanu valitsevale lahkarvamusele ning soovitas küsimusega koha peal tutvuda. Mul õnnestuski koguda aineseid, mis eitasid L. M ü h l e n'i vaadet.

Kuid kaardistuslikkudest vaatlustest olulisemaks loen samal suvel tehtud täheldisi selle kohta, et keskdevoni punase liivakivi — old red — alumisimad kihid moodustavad omaette kindlailmelise stratigraafilise terviku, mida juba 54 aasta eest J. B o c k Peterburi lähema ümbruse kohta toonitas. Ka Eesti maa-alal töötanud geoloogest on mitmed oma töödes tähelepanu juhtinud kihtidele, mis, moodustades tüüpilise keskdevoni punase liivakivi lamamit, sellest siiski selgejooneliselt erinevad (S c h m i d t 1858, 1873, 1881; G r e w i n g k 1859, 1861; P a n d e r 1860 j. t.). Senini puudub aga nende kihtide üksikasjalikum käsitlemine kirjanduses.

Olles huvitatud küsimusest, külastasin veel samal suvel Narva jõe keskvoolu, mille lähemas ümbruses pidid kirjanduse järele keskdevoni põhikihid leiduma. Piiratud aja tõttu võisin alaga ainult üldjoontes tutvuda.

Alles 1925. a. sügissuvel avanes uus võimalus mõneks päevaks Narva jõe sõita. Suurvee pärast ei saanud aga seegi kord sealseid töid lõpetada.

1926. a. suvel võisin rohkem aega pühendada Narva jõel esineva keskdevoni uurimisele, mis andis ka tänulikumaid tulemusi. Samal suvel külastasin ka Pärnu ja Nayesti jõel esinevaid kesk-

devoni leiukohti, mis huvitavad eriti selle poolest, et neid on senises kirjanduses lahkuminevalt tõlgendatud.

Nende kolme suve jooksul tehtud tähelepanekutest selgus juba keskdevoni põhikihtide stratigraafiline üldpilt ja 1927. a. kevadsemestril esitasin esialgse kokkuvõtte Loodusuurijate Seltsi koosolekul referaadina: „Keskdevoni alumisimate kihtide stratigraafiast”.

Et leidus veel geoloogilisi välistöid nõudvaid küsimusi, siis tuli 1928. a. veel korraks külastada Pärnu ja Navesti jõe ümbrust. Kestvate sadude tagajärjel tekkinud kõrge veeseis takistas aga ettekavatsetud tööd. Sellel põhjusel jäi ära ka Narva jõe külastamine, mis alul oli kavatsetud.

Peale isiklike vaatluste püüdsin käesolevas töös kasutada ka kõiki teisi andmeid, mida mitmesugused uurimisasutised selle küsimuse kohta kogunud.

Esijoones olgu nimetatud Eesti Kirjanduse Seltsi Kodu-uurimise Toimkonna stipendiaatide päevikud, mille kasutamise võimaldas mulle toimkonna abijuhataja kadunud mag. J. R u m m a.

Teedeministeeriumi juures asuva Sisevete Büroo poolt kogutud andmeid Pärnu, Navesti ja Narva jõe geoloogilisest ehitisest, mis senini veel trükkis ilmumata, kasutasin büroo juhataja hr. ins. A. V e l l n e r'i lahke loaga.

Eriti rikkalikku ning väärtuslikku ainet sain mind huvitava küsimuse kohta Kaubandus-Tööstusministeeriumi juures olevalt Mäeasjanduse osakonnalt, mille juhataja hr. ins. J. K a r k ja inspektor hr. ins. J. R e i n w a l d t oma piiramatu vastutulelikkusega soodustasid terve rea puuraukude üksikasjalikku läbitöötamist.

Isiklike näpunäiteid ja täiendavaid täheldisi sain ma hr. ass. A. L u h a'l t ja hr. dr. A. Ö p i k'ult.

Majanduslikult toetas mind korduvalt mu töös Geoloogia-instituut, muretsedes välisteks uurimistöodeks Ülikooli valitsuselt vastavaid summasid ning võimaldades valmistada kivimeist rea keemilisi analüüse. Selles kõiges aitas suuresti kaasa Geoloogia-instituudi juhataja kohustetäitja hr. ass. A. L u h a.

Kõigile isikutele ja asutistele, kes kaasa aidanud käesoleva töö koostamisele, avaldan käesolevaga otsesemat tänu.

Oktoober, 1928.

A u t o r.

Ala ülevaade.

Keskdevoni põhikihtide kirjeldamisel tuleb vahet teha sisuliselt kahe teineteisest erineva osa vahel. Pearaskus langeb kih-tide stratigraafilisele iseloomustamisele, kuna teises osas esineks keskdevoni resp. keskdevoni põhikihtide avamuse põhja-piir-joone kindlaksmääramine ja kõigi stratigraafiliselt ning kaardis-tuslikult oluliste paljandite loend.

Nii loomulikkude kui ka kunstlikkude paljandite levimine keskdevoni põhjapiiri ulatusel Eestis — üldistatult Pärnust läbi Navesti ja Kursi Narva jõeni — on enam-vähem ühtlane. Seda ei saa öelda aga niisuguste paljandite kohta, mis omavad erilist väärtust stratigraafilisel uurimisel. Viimased koonduvad enam piiratud aladele, mis eralduvad teineteisest suuremate või vähe-mate vahemaadega.

Seesuguseid uurimisalasid esineb käesoleval juhul kolm, mis asuvad oma asendi poolest töö läbiviimiseks õnnestunult. Asu-vad ju kaks neist kogu uurimisala tiibadel, kolmas aga peaaegu keskkohas.

Omaette terviku moodustab N a r v a j ö e l ä h e m ü m b r u s Narvast Vasknarvani, kus tänu vee erosioonile leidub terve rida huvitavaid küsimust selgitavaid paljandeid. Siia koondub ka rida puurimistöid, mis tunduvalt aitavad tõlgendada ala stratigraafi-list iseloomu.

Teise, läänetiiva moodustab P ä r n u j a N a v e s t i j ö e lähem ümbrus, kust tuntakse samuti rohkesti paljandeid. Kõige tagasihoidlikum on V ö r t s j ä r v e s t p ö h j a p o o l e j ä ä v väikevoorte ala, mille tundmaõppimine põhjeneb peamiselt kunstlikel paljandil.

Järgnevas statigraafilises kui ka regionaalses keskdevoni põhikihtide käsitluses leiavad nimetatud kolm ala eraldatud vaatluse.

Stratigraafiline osa.

Narva ala.

Narva jõe ääres koonduvad loomulikud paljandid Omuti lähemasse ümbrusse, kus neid leidub Narva jõe kallastel, kuid peamiselt siiski tema lisajõgede — Borovnja ja Gorodenko vasakult, Toomingoja paremalt poolt — kallastel (XVII tabel). Siin esinevad paljandid on varemalt pea kõik kirjanduses nimetatud, kuid enamik neist ei ole leidnud üksikasjalikku kirjeldamist.

Olulisimaid selle ala paljandeid leidub Borovnja jõel, alates umbes 3 km viimase suudmest üles voolu ning jätkudes edasi 1,5 km ulatusel. Et paljandid osalt jõe süngis ning sellest ainult 1—3 m kõrgemale kallastele küünivad, siis on nende jälgimise soodsaimaks ajaks suve teine pool, mil jõgede veeseis madalaim. Kõigis siin esinevais paljandeis leidub keskdevoni põhikihte.

Põhikihtide alumisimaid kihte leidub Borovnja metsavahi kohalt 1,5 km alla voolu jõe paremal kalal (XVII tabel, 124; 1. joonis; I tabel, 1. ja 2. joonis):

- 0,15+ m rohelispunane savi,
- 0,60 violetikas dolomiitliivakivi,
- 0,47 rohelispunane savi,
- 0,08 helehall mergeldolomiit,
- 0,50 roheline savi,
- 1,00+ helehall mergeldolomiit, mis esineb kuni 0,15 m paksuste kihtidena ning sisaldab üksikuid savikaid vahekihte. Kivististest leidub kalajäänuseid, nagu *Asterolepis* sp., *Osteolepis* sp.

Nimetatud kohast 250 m alla voolu vasakul kaldal leidub järgmisi kihte (XVII tabel, 121; 1. joonis):

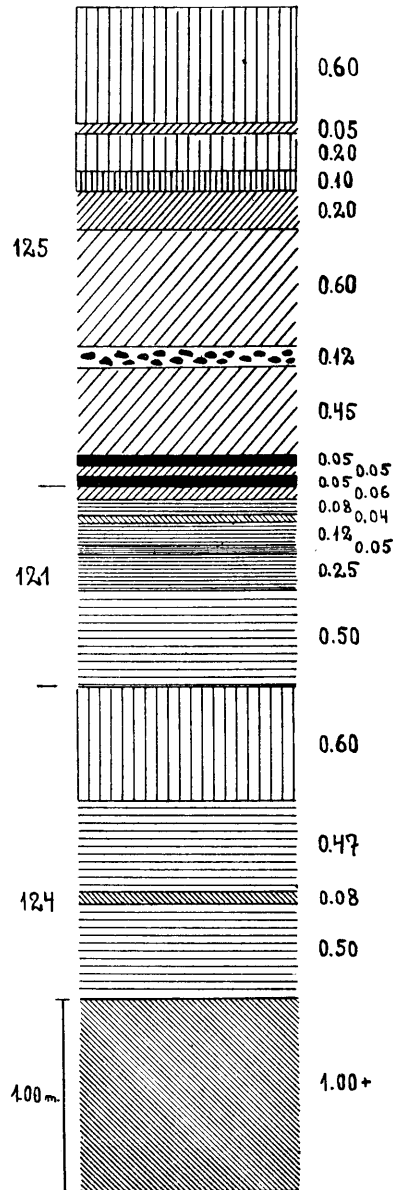
- 0,50+ m pruunikas mergel, osalt tihe, segamini roheka kihitatud liivakiviga. Tõenäoliselt on siin tegemist moreense ainesega.
- 0,25 violetthall pude mergel,
- 0,06 kõva pruunvioletne dolomiitmergel,
- 0,25 kollakas urbane mergeldolomiit t ä r i n g õ õ n t e g a,
- 0,06 pruunikasvioletne kõva dolomiitmergel,

- 0,08 violetne savi,
- 0,04 hall - punasekirju
mergeldolomiit,
- 0,12 punakaspruun-rohe-
kashallikirju peh-
me savi,
- 0,05 punakaspruun-rohe-
kashallikirju tihe
savi,
- 0,25 punakaspruun peh-
me savi,
- 0,50 pruunvioletne-rohe-
liskirju (viimane
eriti ülemises osas)
tihe savi, sisaldab
vähesel hulgal lii-
vakat merglit,
- 0,18+ kollakashall peenete-
rane pude liivaki-
vi, kohati rohekas-
halli saviliiva va-
hekihtidega.

Et esitatud nagu teisteski keskdevoni põhikihtide profiilides vähe leidub kivistisi, siis tugineb üksikute kihtide rööbistus peamiselt koha peal tehtud kivimilisel sarnasusel. Nii võib 121. profiili 0,18+ m liivakivis ära tunda 124. profiili 0,60 liivakivi, kuna 121. profiili 0,50 savi vastab 124. profiili 0,15+ savile.

121. profiilist 70—80 m üles voolu leidub vasakul kaldal üks vähem paljand (XVII tabel, 122), milles aga kihid pea peale asetatud: 124. profiilis esinevale 1,00+ m mergeldolomiidile vastav 0,65+ m mergeldolomiit lamab merglit, mis 124. profiilis moodustab mergeldolomiidi lasumi:

BOROVNJA.



1. joonis. Keskdevoni põhikihtide ideaalne profiil Borovnja jõeelt. Arvudega märgitud lõigud profiili vasakul serval osutavad vastavate paljandite osadele.

0,65+ m kuni 0,10 m kihine helehall peeneterane mergel-dolomiit,

0,50 niiskelt tumehall, kuivanult helehall mergel,

0,20+ rohelisviolettikirju pehme savi.

Siin aset leidund rike on tõenäoliselt mannerjää töö.

Teine vähem paljand leidub 121. profiilist 200 m üles voolu paremal kaldal (XVII tabel, 123). Siin leidub 121. profiili 0,50 savile ja 0,18+ m liivakivile vastavaid kihte:

0,60 m pruunvioletne-roheliskirju tihe savi,

0,50+ roosakas ja roosakashall kõva tüsedakihine liivakivi.

Ka sellel juhul tahaksin kõnelda mannerjää ümberpaigutavast tegevusest. Jätan mõlema viimase paljandi lasuvuslikkuse lahtiseks.

Kuna 124. profiilis erilise väärtusega on 1,00+ m mergeldolomiit nii kivimiliselt kui kivistislikult hiljemini esitatavate profiilide sidumisel, siis 121. profiilis etendab sama osa 0,25 mergeldolomiit täringõõntega. Tänu viimasele kihile õnnestub mõlemat profiili siduda profiilidega, mis asuvad üle 1 km üles voolu jõe mõlemal kaldal 0,5 km ulatusel.

Üks vasakul kaldal asuvatest profiilidest on järgmine (XVII tabel, 125; 1. ja 2. joonis):

0,60+ m hästi kihitatud kollakaspruun liiv,

0,05 punakaspruun-roekashallikirju mergel,

0,20 pruunikaspunane pude liivakivi,

0,10 roekashall pude liivakivi,

0,20 punakasvioletne mergel,

0,60 punane liivasegane savi vaheldumisi rohekate liivakihtidega,

0,12 u h t k o n k r e t s i o o n i l i n e punakas liivakivi kalajäänustega,

0,45 punakaspruun liivakas savi, all üksikuid roheka savi vahekihte,

0,05 all violetne, üleval hallpunasekirju täringõõntega mergeldolomiit,

0,05 violetne mergel,

0,05 kollakashall urbne dolomiit täringõõntega,

0,40 üleval violetne, all pruunikaspunane mergel,

0,05+ roheline liiv.

121. profiili 0,25 mergeldolomiidile vastab esitatud profiilis 0,05 + 0,05 + 0,05 kihtide rühm, kusjuures on arvestatud mergel-

dolomiidi kivimilist sarnasust. Teiste kihtide rööbistus järgneb eelmist lauset aluseks võttes.

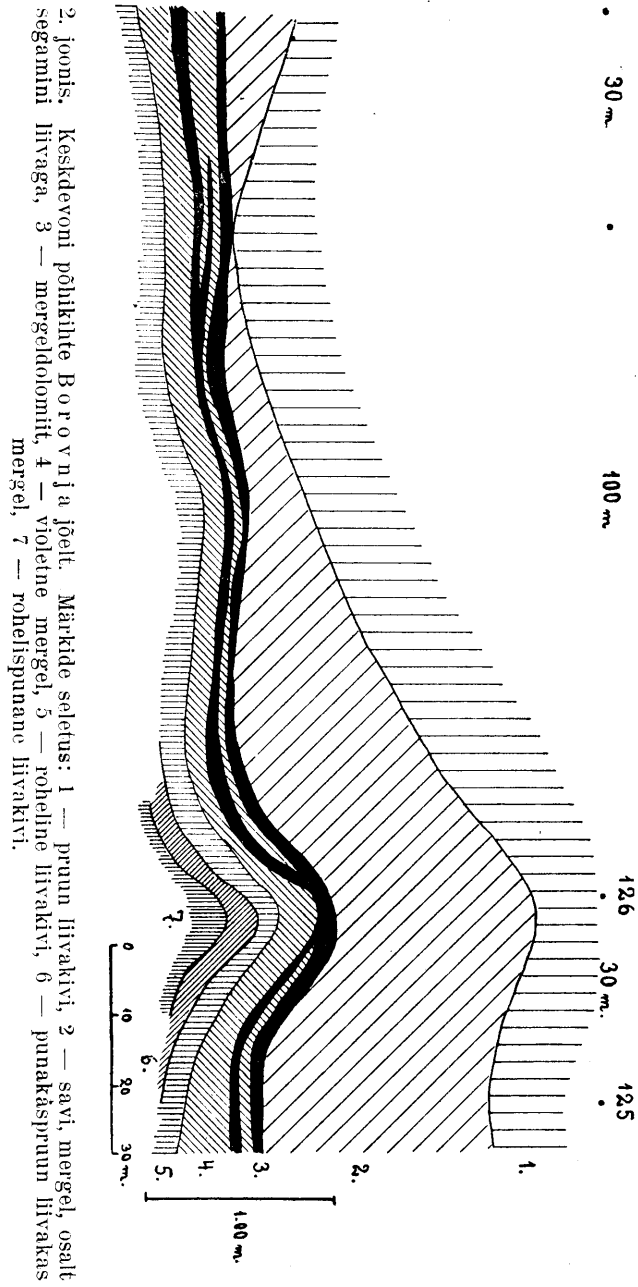
125. profiilist 30 m üles voolu leidub järgmine läbilõik (XVII tabel, 126):

0,10+	m	liivasegane punane savi,
0,20		pruunikaspunane liiv,
0,10		rohekashall liiv,
0,05		kirju mergeldolomiit,
0,30		violetne mergel,
0,20		roheline liiv, üleval ja all kollakas,
0,30		punakaspruun liivakas mergel,
0,60+		üleval ja all roheline pude liivakivi, keskmine osa punane, osalt savine liivakivi.

125. ja 126. profiilis paljanduvaid kihte leidub veel korduvalt mõlemal jõe kaldal üles voolu. Alles metsavahi kohal lõpevad nad. Nende omavaheline seos õnnestub tänu täringõõntega mergeldolomiidile. See kivim omab püsivaid iseloomujooni — täringõõned, värv, tihedus —, mis võimaldavad tema äratundmise ka siis, kui ta kihitus esineb erinevalt. Nimelt ei esine mergeldolomiit mitte püsivas tuseduses ega ka alati ühe kihina, vaid ta tusedus kõigub ja ta hargneb kaheks, koguni kolmeks kihiks, kusjuures harukihtide vahele tungib mergel (2. joonis).

Peale ikka ja jälle äratuntava mergeldolomiidi ei ole teisi omavahel nii kergesti seotavaid kihte. Nii 125. profiiliga alates üle voolu esineb kihtide tunduv kivimiline muutuvus ning suidumine. Kohati lamab pruun liiv otse mergeldolomiidil, kohati aga tungib mõlema vahele mergleid ja teisi liivakive. Säärane kihtide tugevam kõikumus, nagu see kujutatud ka 2. joonisel, esineb peamiselt liivakivide resp. liiva puhul. Saadud pilt sarnaneb tugevasti sellega, millega kokku satub enamikus old red'i — tüüpilise keskdevoni punase liivakivi paljandeis. Mergeldolomiidist allapoole, kus esinevad peamiselt merglid ja savid, ei leidu enam seesuguseid suuri kõikumisi. Kuid vaatamata kihtide muutuvusele on võimalik Borovnjal esinevate paljandite kohta koostada ideaalprofiil (1. joonis).

Borovnjal esinevaid k i v i m e i d on liiv, liivasavi, saviliiv, savi, mergel, dolomiitmergel, mergeldolomiit — suur rida purdkivimeid ja ainult piiratult organogeense või keemilise tekkega setteid. Viimased moodustavad kõige alumisemaid kihte ning paljanduvad ainult osaliselt ja selle tõttu jääb nende vertikaalne



2. joonis. Keskeveoni põhikihite Borovnja joelt. Märkide seletus: 1 — pruun liivakivi, 2 — savi, mergel, osalt segamini liivaga, 3 — mergeldolomiit, 4 — violetne mergel, 5 — roheline liivakivi, 6 — punakäspuun liivakas mergel, 7 — rohelistpunane liivakivi.

ulatuvus esialgu lahtiseks. Terrigeensete setete vahel ainult ahtakihiselt esinevad organogeensed setted on tunduvalt pidevama horisontaalse püsivusega kui esimesed.

Terrigeensed setted osutavad omavahel rea üleminekuid enam jämedaterastest (liiv) peeneterasemateni (savi). Nende tsementeerumine on väga mitmesugune. Tsementeerivaks aineks on enamikult dolomiit (dolomiitmergel).

Kivimite keemilisest koosseisust annab tagasihoidliku kujutluse I tabel, kus on esitatud rida analüüse Borovnja profiilides leiduvaist kivimeist. Analüüsid tegi keemik A. Paul Geoloogia-instituudi korraldusel.

I tabel.

Borovnja kivimite keemilisi analüüse.

	I	II	III	IV	V
Kvarts	2,60	6,64	14,27	52,21	70,17
Silikaat + savi	4,03	10,80	6,07	13,73	2,19
Fe ₂ O ₃	0,46	1,06	0,83	6,28	0,28
FeCO ₃	0,61	3,67	0,34	0,81	1,82
MnCO ₃	0,68	0,66	0,19	0,24	0,13
CaSO ₄	jäljed	1,04	0,60	0,53	jäljed
Ca ₃ P ₂ O ₈	0,13	0,42	0,15	0,16	jäljed
CaCO ₃	54,32	44,70	46,32	12,14	14,54
MgCO ₃	36,26	31,18	31,10	10,27	11,39
NaCl	0,24	0,24	0,14	0,26	0,17
Kuumutusekadu	0,38	0,31	0,33	3,37	0,31
	99,71	100,72	100,34	100,00	101,00

Analüüsitud kivimid on:

- I — 121. profil, 0,25 mergdolomiit,
- II — 125. „ 0,05 mergdolomiit (alumine),
- III — 124. „ 1,00+ mergdolomiit,
- IV — 125. „ 0,40 mergel,
- V — 121. „ lähidusest 0,40 rohekas dolomiitne liivakivi.

Analüüside tulemused on ühendite peale ümber arvutatud. Väga teravalt torkab silma mergdolomiitide terrigeense ainese väike sisaldus võrreldes mergliga või liivakiviga. Teisest küljest

aga selgub analüüside võrdlusest, et Borovnjal leiduvad kivimid moodustavad pika üleminekute rea, mille üheks otsmiseks lüliks on võimalikult jämedaterane terrigeenne kivim, teiseks otsmiseks lüliks on aga terrigeenainesisest vaene organogeenne kivim.

Värvilt ja tiheduselt erinevad Borovnja kivimid tugevasti. Eriti merglid lagunevad kuivades suuremaiks või vähemaiks korratukujulisiks täringuiks, nagu 125. profili 0,40 mergel.

Säärane kivimite ja kihtide vahelduvus, nagu see ilmneb Borovnja paljandites, osutab loomulikult muutlikkudele tekkimistingimustele. Terrigeensed setted osutavad madalamale, liikuvama veega basseinile, kuna talatogeensed elemendid osutavad vee koosseisu ja teistelegi settimistingimuste muutustele, nagu vee sügavnemine ja terrigeense ainese juurdevoolu halvenemine. Eriti viimast peab arvestama, sest kihtide vaheldus sünnib kiirelt ning üleminekuliselt ja väikese tuseduse puhul.

Vee liikuvuse intensiivsus pidi olema vahelduv mitte üksi sellepärast, et terrigeense ainese terasuurus on vahelduv, vaid sellest kõneleb veel selgemalt uhtkonkretsioonilise liivakivi esinemine 125. profilis. Selles hästitsementeerunud jämedaterases liivakivis leidub heleda mergeldolomiidi, pruunikaspunase savi, rohekashalli liivakivi ja üksikuid pruunika mergli ümmardunud munakakesi — konkretsioone kuni 1—2 sm läbimõõduga. Sellesse kihti oleks nagu kuhjunud kõigi Borovnja profiilides esinevate kihtide fragmente (2. tabel, 3. joonis). Sarnaseid kivimuid mainib Richter (1922, 1926) retsentsete meresetete hulgas ning Vortisch (1928) kriidiajastust. Mõlemad jõuavad ühisele põhimõttelisele seisukohale. Rahulikumas vees settinud peeneterasemad setted (savi) võivad vee liikumise suurenedes purustuda ning vähemate või suuremate tükkidena kas sealsamas või aga edasikantult uuesti tekkivasse jämedamasse settesse sattuda (Richter 1922, p. 138; 1926, p. 308, 311, 315; Vortisch 1928, p. 85). Ka antud juhul näib see seletus paika pidavat.

Mergeldolomiit, mis esineb Borovnja profilis juhtkihina, sisaldab rikkalikult kumerate raudoksüüdiga kaetud pindadega täringõõsi. Oma kujult lubavad nad endi tekkimispõhjust otsida regulaarselt kristalliseeruvatest mineraalidest, millest tuleb nimetada soola (NaCl) ja väävelrauda püriidina (FeS_2). Raudoksüüdi esinemine täringõõntes kõneleb selle poolt, et viimaseid on varemalt täitnud püriit, mis hiljemini aga oksüdeerunud ning enamikult ära kandunud, järele jättes korrapäraseid õõsi. Süsi-

haput lupja rikkalikult sisaldavad setted on tekkinud enamikult organogeenselt. Surnud organismid, mis sattusid põhjamudasse, soodustasid enese lagunemisega püriidi tekkimist. Soola varem olemasolu õõntes on vähem usutav. II tabelil, 4. joonisel leidub Borovnjal esineva mergeldolomiidi värske murdepind täringõõntega.

Ei ole raske ära tunda Borovnja jõel esinevates kihtides Б о с к'и (1869) poolt Peterburi (Leningradi) ümbruses tüüpilisest keskdevoni punasest liivakivist — old red'ist — eraldatud kihtiderühma, mida ta järgmiselt iseloomustab (p. 119—120):

„Известковые и глинистые мергели свѣтлосѣраго, свѣтло-зеленоватосѣраго, свѣтло- и темнокраснаго, сѣрватофіолетоваго, фіолетоваго, желтаго и желѣзно-коричневаго цвѣта, распадаются легко на угловатые куски съ раковистымъ изломомъ; нѣкоторые изъ нихъ переполнены трещинами въ различныхъ направленіяхъ и содержать прозрачныя зерна кварца. Описанныя мергели переслаиваются слоями глины и мелкозернистаго песчаника свѣтлозеленоватосѣраго и краснаго цвѣта.“

Nende vahelduvate mergli-, savi- ja liivakivikihtide üldtuseduseks arvab ta 20 meetrit. Alles neile kihtidele järgneb tüüpiline keskdevoni punane liivakivi, mis on vahelduva terasuurusega, kohati vaheldudes mergliga või saviga, omades selgejoonset põimjaskihisust ning tugevat kihtide suidumist.

Borovnja profiilide vaatlus näitas, et ka siin on tegemist savi, mergli, liivakivi ja mergeldolomiidi vahelduva esinemisega. Veel rohkem: selgus, et alumised kihid moodustuvad peamiselt mergeldolomiidist, kuna ülemises osas valitsevad merglid ja liivakivid. Kahjuks ei ole Borovnjal leiduval kihtiderühmal kuskil näha alumist ega ülemist piiri ning sellepärast pole võimalik otsust teha rühma түseduse kohta.

Kivististest leidub neis kihtides kalafragmente, mis kuuluvad tüüpilistele keskdevoni esindajatele (*Asterolepis* sp., *Osteolepis* sp.). Ka leidub siinsetes kihtides Eesti keskdevonile iseloomustavaks peetavat *Lingula bicarinata*'t K u t. Neist faunistlikest vihjeist tohiks jätkuda, et Borovnja setteid lugeda keskdevonseiks. Kuid teravalt tuleb kinni pidada Б о с к'и jaotusest — siinsed kihid moodustavad iseloomulise s t r a -

tigraafilise ühiku, mille lõpliku tundmaõppimiseni olgu ta nimetatud keskdevoni põhikihtideks, kusjuures see mõiste on seotud Eesti maa-alaga.

Narva ja Plussa jõe vahelisel kolmnurgal leidub põlevkivi-kontsessionääri ins. Malm'i poolt tehtud seitse sügavpuurimist, mis ette võetud põlevkivi levimise kindlakstegemiseks. Puuraukude puursüdamed hoitakse alal Kaubandus-Tööstuse Ministeeriumi juures asuvas Mäeasjanduse-osakonnas. Ins. J. Reinwaldt on nad osalt läbi töötanud ning tulemused avaldanud (1927).

1928. a. märtsis võisin ma lühema aja jooksul nimetatud puursüdametega tutvuda, kusjuures erilist vastutulekut ja kaasabi näitasid hr. ins. J. Kark ja hr. ins. J. Reinwaldt. Puuraukude läbitöötamine näitas, et nad läbivad keskdevoni põhikihte ning tungivad viimase lamamisse, milleks siin on ordoviitium. Nii osutus Malm'i puuraukude materjal tüsedaks lisaks Borovnja vaatlustele, aidates sealt saadud muljeid süvendada ning järeldusi kinnitada. Allpool esitan üksikult puuraukude kirjelduse, kusjuures mittedevonse ainese iseloomustus sünnib kokkuvõtlikult.

Oserki

puurauk asub Narva ja Plussa jõe vahel, Žerdjankast ja Usdnast tõmmatud N-S resp. W-O joonte lõikepunktil (XVII tabel, 133). Puurangu suu absoluutne kõrgus on 25 m, sügavus 40 m. Tema üldprofiil on järgmine:

- 7,42 m lahtine aines,
- 13,43+ keskdevoni põhikihid,
- 7,05+ Kukruse lade,
- 6,40 *Caryocystites*-lubjakivi,
- 5,70+ ehitus-lubjakivi.

Keskdevoni põhikihtide üksikasjalik profiil on järgmine (XIII tabel, 21. joonis):

Sügav. Tüsedus

m m

- 7,42 0,22 tihe peeneterane rohekashall-violettkirju liivakivi,
- 0,09 tugevasti violettkirju pehme rohekashall savimergel,

Sügav. Tüsedus

m	m
	0,01 tihe peeneterane rohekashall liivakivi,
	0,02 rohekashall pehme savimergel,
	0,21 helerohekashall-violettkirju tihe mergel,
	0,14 rohekashall-violettkirju (eriti alumises osas) savimergel,
	0,04 helehall tihe mergel,
	0,18 kollakashall kõva mergeldolomiit,
	0,28 rohekashall-violettkirju pehme savimergel,
	0,21 helehall-pruunpunasekirju kõva mergeldolomiit,
	0,04 rohekashall pehme savimergel,
	0,15 kollakashall, alumine osa tugevasti violettkirju kõva mergeldolomiit,
	0,05 rohekashall pehme savimergel,
	0,20 helehall kõva peeneterane mergeldolomiit,
	0,30 rohekashall pehme savimergel,
	0,28 kollakashall peeneterane kõva mergeldolomiit,
	0,14 rohekashall, kergelt violettkirju tihe mergel,
9,97	0,96 tihe kõva peeneterane vahelduvavärvine liivakivi,
	0,12 rohekashall savimergel, ülemine piir terav,
	0,05 helehall tihe mergel,
	0,06 rohekashall savimergel,
	0,03 helehall tihe mergel,
	0,08 rohekashall savimergel,
	0,08 helehall tihe mergel,
	0,10 rohekashall savimergel,
	0,27 kollakashall kõva mergeldolomiit,
	0,56 rohekashall, alumine 0,10 m pea punakasvioletne pehme liivakas mergel,
	0,04 hall kõva mergeldolomiit,
12,52	0,20 roheline pehme savimergel,
	0,18 tumedam ja heledam pruunhall mergeldolomiit,
	0,05 rohekashall savimergel,
	0,40 kollakashall, osalt rohekas, violetikas kõva mergeldolomiit kohati vaheldumisi savimergli-kihikestega,
	0,05 rohekashall pehme savimergel,
	0,17 kollakashall kõva mergeldolomiit,
	0,27 tumehall pehme mergelsavi,
	0,06 kollakashall peeneterane mergeldolomiit,

Sügav. Tüsedus

m	m
	0,03 tumehall tihe mergel,
	0,17 kollakashall kõva mergeldolomiit,
	0,30 rohekashall, kohati violetne pehme savimergel,
	0,28 kollakashall kõva mergeldolomiit, keskmine osa merg- liga segamini,
	0,10 rohekasvioletne pehme savi,
	0,12 kollakashall kõva mergeldolomiit,
	0,26 hallvioletikas tihe mergel,
	0,08 kollakashall kõva mergeldolomiit,
	0,20 helehall õige tihe kergelt violetikas mergel,
	0,11 kollakashall-violettkirju kõva mergeldolomiit,
	0,10 rohekashall-violettkirju õige tihe mergel,
15,45	0,13 kollakashall-pruunikas kõva mergeldolomiit,
	0,02 hallvioletne mergelsavi,
	0,10 kollakaspruun kõva mergeldolomiit,
	0,14 tumehall savimergel,
	0,12 tumehall, kergelt rohekas kõva mergeldolomiit,
	0,04 tumehall-violettkirju savimergel,
	0,12 helerohekas-violettkirju kõva mergeldolomiit,
	0,13 rohekashall-violettkirju pehme savimergel,
	0,35 kollakashall, kergelt punasekirju kõva mergeldolomiit,
	0,05 violetthall-punasekirju pehme mergelsavi,
	0,45 kollakashall-punasekirju kõva mergeldolomiit, ülemine 0,06 m ja alumine 0,02 m urbsed,
17,10	0,10 rohekashall pehme savimergel,
	0,73 rohekashall-violettkirju tihe mergel,
	0,70 tumehall pehme mergelsavi,
	2,10 kollakashall-punasekirju kõva mergeldolomiit räni- eraldumisega 0,04 m peal ülevalt arvates,
	0,05 mustpruun kihitatud kõva mergeldolomiit.
20,85	— K u k r u s e l a d e .

T e m n i t s õ

puurauk, mis läbib keskdevonseid kihte, on M a l m'i puurauku-dest lõunapoolsem. Ta asub Temnitsõst 1 km läände (XVII tabel, 132), tema absoluutne kõrgus on 25 m. See puurauk on 28,90 m sügav ja läbib järgmisi kihte:

- 4,01+ m lahtine aines,
 15,79+ keskdevoni põhikihid,
 7,10+ Kukuruse lade,
 2,20+ *Caryocystites*-lubjakivi.

Keskdevoni põhikihtide üksikasjalik profiil on järgmine (XIII tabel, 21. joonis):

Sügav. Tüsedus

m	m	
4,01	0,29	tihe mergel, ülemine 0,08 m ja alumine 0,10 m pea puhas punakasvioletne, keskmine osa rohekashall-violettkirju,
	0,02	rohekashall-violettkirju pehme savimergel,
	0,68	rohekashall peeneterane õige tihe mergel,
	0,40	kollakashall kõva mergeldolomiit,
	0,10	rohekashall, kergelt violetne tihe mergel,
	0,25	rohekashall kergelt violetne pehme savimergel,
	0,10	kollakashall kõva mergeldolomiit,
	0,08	rohekashall tihe mergel,
	0,07	rohekashall pehme savimergel,
	0,05	rohekashall tihe mergel,
	0,10	kollakashall kõva mergeldolomiit,
	0,25	tihe helerohekashall mergel,
	0,17	tihe helerohekashall mergelliivakivi,
	0,09	tihe rohekashall-violettkirju mergel,
	0,34	kollakashall tugevasti punakasviolettkirju mergeldolomiit,
7,00	0,10	rohekashall tihe mergel, alumises osas liivakas,
	0,20	kollakashall kõva mergeldolomiit,
	0,05	helekollakashall pehme savimergel,
	0,10	kollakashall kõva mergeldolomiit,
	0,12	helerohekashall pehme savimergel,
	0,33	kollakashall kõva mergeldolomiit,
	0,10	hall, kergelt violetikas pehme savimergel,
	0,12	kollakashall kõva mergeldolomiit,
	0,07	rohekashall pehme savimergel,
	0,09	kollakashall kõva mergeldolomiit,
	0,12	tumehall pehme savimergel,
	0,10	kollakashall kõva mergeldolomiit,
	0,05	tumehall pehme savimergel,

Sügav. Tüsedus

m	m
	0,21 kollakashall kõva mergeldolomiit,
	0,12 rohekashall-violettkirju pehme savimergel,
	0,04 kollakashall kõva mergeldolomiit,
	0,25 tihe rohekashall, tugevasti violettkirju mergel,
	0,23 hallroheline, kergelt violettkirju pehme savimergel,
	0,10 kollakashall tihe mergel,
	0,19 hallroheline pehme savimergel,
	0,11 rohekashall-violettkirju pehme savimergel,
	0,10 hallroheline, kergelt violettkirju tihe mergel,
10,02	0,12 rohekashall, kergelt violettkirju pehme mergel,
	0,03 tumehall kõva, kergelt violettkirju mergelliivakivi,
	0,35 punane, kergelt rohekashallikirju tihe mergelliivakivi,
	0,15 peeneterane kuni peenekristalline tumehall mergel- dolomiit,
	0,20 rohekashall-violettkirju pehme savimergel,
	0,15 kollakashall kõva mergelliivakivi,
	0,10 rohekashall pehme savimergel,
	0,27 kollakashall kõva mergeldolomiit,
	0,03 roheline pehme mergelsavi,
	0,57 kollakashall kõva mergeldolomiit,
	0,05 rohekashall pehme savimergel,
	0,08 kollakashall kõva mergeldolomiit,
	0,20 rohekashall pehme savimergel,
	0,03 kollakashall kõva mergeldolomiit,
	0,30 rohekashall, kergelt violettkirju tihe mergel,
	0,32 helehall kõva mergelliivakivi,
	0,05 kollakashall kõva mergeldolomiit,
	0,03 tumehall tihe mergel,
	0,17 kollakashall kõva mergelliivakivi,
	0,50 rohekashall, kergelt violetikas kõva mergelliivakivi,
	0,10 kollakashall, kergelt violetikas kõva mergelliivakivi,
	0,44 rohekashall, kergelt violettkirju tihe mergel, kohati pruuni mergeldolomiiti sisaldav,
13,94	0,12 kollakashall, osalt violettkirju mergeldolomiit,
	0,10 rohekashall pehme savimergel,
	0,10 kollakashall kõva mergeldolomiit,
	0,04 tumehall pehme savimergel,
	0,10 kollakashall-violettkirju kõva mergeldolomiit,

Sügav. Tüsedus

m	m
	0,20 rohekashall-punasekirju tihe mergel,
	0,05 helerohekashall-violettikirju kõva mergeldolomiit,
	0,20 rohekashall-violettikirju tihe mergel,
	0,12 helerohekashall-violettikirju kõva mergeldolomiit,
	0,07 rohekashall-violettikirju tihe mergel,
	0,36 kollakashall-violettikirju kõva mergeldolomiit,
	0,25 rohekashall-violettikirju liivakas mergel,
	0,47 kollakashall mergeldolomiit violettpunaste laikudega ning lahustusõõntega,
16,10	<u>0,86</u> hallrohekas mergel violettpunaste laikudega,
	0,48 kollakashall mergeldolomiit, tugevasti punasekirju,
	0,02 hall tihe mergel,
	0,14 kollakashall-punasekirju mergeldolomiit,
	0,30 hall-violettikirju tihe mergel,
	1,40 kollakashall kõva mergeldolomiit, osalt punasekirju,
	0,54 kollakashall-violettpunasekirju mergeldolomiit bituumsete mustade vahekihtidega.
19,84	—————

K u k r u s e l a d e.

K r a s n õ i L u g ' i

puurauk asub umbes 3 km Oserki puuraugust loodepõhjas (XVII tabel, 130); tema suu absoluutne kõrgus on 28 m, sügavus 27 m. Ta läbib järgmisi kihte:

- 3,21 m lahtine aines,
- 12,45+ keskdevoni põhikihid,
- 4,44+ K u k r u s e l a d e,
- 6,90+ *Caryocystites*-lubjakivi.

Keskdevoni põhikihtide iseloom on järgmine (XIII tabel, 21. joonis):

Sügav. Tüsedus

m	m
3,21	<u>0,21</u> hall violettikirju väga tihe mergel,
	0,05 rohekashall, kergelt violetne pehme savimergel,
	0,23 kollakashall kõva mergeldolomiit,
	0,33 rohekashall pehme savimergel,
	0,79 kollakashall kõva peeneterane mergeldolomiit,

Sügav. Tüsedus

m	m
	0,47 helehall tihe mergel,
	0,04 hall-pruunikirju pehme savimergel,
	0,30 helerohekashall tihe mergel,
	0,27 kollakashall kõva mergeldolomiit,
	0,30 helehall tihe mergel,
	0,25 rohekashall-violettkirju pehme savimergel,
	0,07 tumepruun-hall, karbilise murruga kõva mergeldolomiit kristalse dolomiidi vahekäikudega,
	0,27 rohekashall-violettkirju savi,
6,79	<u>0,23</u> pruunikashall tihe kõva peeneterane mergeldolomiit t r o h h i l i s k i d e g a,
	0,50 rohekashall-violettkirju kõva mergeldolomiit,
	0,15 kollakashall kõva mergeldolomiit,
	0,33 tumehall pehme mergelsavi,
	0,24 kollakashall kõva mergeldolomiit,
	0,10 tihe rohekashall mergel,
	0,50 kollakashall kõva mergeldolomiit,
	0,46 tihe rohekashall mergel,
	0,15 kollakashall kõva mergeldolomiit,
	0,17 hall, õige tihe mergel,
	0,20 kollakashall kõva mergeldolomiit,
	0,44 rohekashall-violettkirju kõva mergeldolomiit liivalisanditega, ülemises osas enam mergilist iseloomu,
10,28	<u>0,02</u> tumehall tihe mergel,
	0,12 kollakashall kõva mergeldolomiit,
	0,03 tumehall tihe mergel,
	0,50 kollakashall kõva mergeldolomiit,
	0,17 rohekashall-violettkirju tihe mergel,
	0,76 kollakashall kõva mergeldolomiit,
	0,06 rohekastumehall pehme savimergel,
	0,06 pruunikas kõva mergeldolomiit, lõpeb punase kihikesega,
12,00	<u>0,80</u> rohekashall-violettkirju tihe mergel,
	0,52 kollakashall kõva mergeldolomiit, 0,25 m alumist tugevasti punane,
	0,03 rohekashall pehme savimergel,
	0,10 kollakashall tihe mergel,
	0,10 rohekashall pehme savimergel,

Sügav. Tüsedus

m	m
	0,05 kõva pruunikashall-punasekirju mergeldolomiit,
	0,20 rohekashall pehme savimergel,
	1,86 kollakashall kõva mergeldolomiit, kohati õige tuge-
15,66	vasti punane ning ränieritistega.
	K u k r u s e l a d e .

U s d n a

puurauk asub Narva jõe paremal kaldal, lõuna pool samanimelist karjamõisat (XVII tabel, 133). Tema absoluutne kõrgus on 25 m, sügavus 29,50 m. Ta läbib järgmisi kihte:

6,29	m	lahtine aines,
10,76+		keskdevoni põhikihid,
9,15+		K u k r u s e l a d e ,
3,30+		<i>Caryocystites</i> -lubjakivi.

Keskdevoni põhikihtide iseloom on järgmine (XIII tabel, 21. joonis):

Sügav. Tüsedus

m	m
6,29	0,36 helehall tihe mergel,
	0,27 pruunikashall kõva liivakas dolomiitmergel,
	0,06 tumehall-pruun kõva karbilise murruga mergeldolomiit,
	0,56 kergelt violettkirju hall pehme savimergel,
	0,21 pruunikashall kõva liivakas dolomiitmergel,
	0,05 rohekashall pehme mergel,
	0,24 tumehall-pruun kõva mergeldolomiit,
8,40	0,36 rohekas-violettkirju pehme savimergel,
	1,17 helehall kergelt violetikas tihe mergel,
	0,06 hall-punasekirju tihe mergel,
	0,07 rohekashall pehme savimergel,
	0,12 helehall, osalt punasekirju mergel,
	0,05 tumehall pehme savimergel,
	0,13 punakasvioletne tihe mergel,
	0,18 rohekashall, osalt violettkirju savimergel,
10,25	0,17 kollakashall-violettkirju tihe mergel,
	0,65 tumehall-violettkirju kõva mergeldolomiit, mille üleminek lasumisse sünnib mägarkivimiliselt, alumine

Sügav. Tüsedus

m	m
	piir esineb aga selge korrosioonpinnana, mille leidub halvasti säilinud kalafragmente,
	0,02 kollakashall tihe mergel,
	0,03 rohekashall savimergel,
	0,02 kollakashall tihe mergel,
	0,03 tumehall-violettkirju tihe mergel,
	0,14 rohekashall, kergelt violetne pehme savimergel,
	0,03 rohekashall-violettkirju kõva mergel,
	0,13 rohekashall-violettkirju savimergel,
	0,17 rohekashall-violettkirju tihe mergel,
	0,03 rohekashall pehme savimergel,
	0,63 kollakashelehall kõva mergeldolomiit, kohati intensiivselt punane, terava alumise pinnaga,
	0,04 rohekashall pehme savimergel,
	0,07 kollakashall-punasekirju urbne mergeldolomiit,
12,40	0,13 rohekashall pehme savimergel,
	0,76 hallviolettkirju tihe mergel,
	0,10 rohekashall-violettkirju savimergel,
	0,09 pruunhall-punasekirju kõva mergeldolomiit,
	0,71 kollakashall kõva mergeldolomiit, kohati tugevalt punane,
	0,01 rohekashall savimergel,
	0,09 rohekashall-violettkirju, all punane kõva mergeldolomiit,
	0,02 rohekashall tihe mergel,
	0,20 rohekashall-violettkirju kõva mergeldolomiit,
	0,08 violetne kõva mergeldolomiit,
	0,05 pruunikashall-punasekirju mergeldolomiit,
	0,80 kollakashall kõva mergeldolomiit, kohati õige punane,
	1,71 kollakashall kõva mergeldolomiit, kohati tihedus vähem, värvilt tumedam hall,
17,05	1,03 tumehall kuni must kõva liivakas mergeldolomiit.

K u k r u s e l a d e .

Ž e r d j a n k a

puurauk asub Suur-Žerdjanka külast pea lõunas, Žerdjanka oja ääres (XVII tabel, 129). Ta absoluutne kõrgus on 24,50 m. Puurauk läbib 25,41 m ulatusel järgmisi kihte:

5,33	m	lahtine aines,
8,27+		keskdevoni põhikihid,
6,40+		<i>Caryocystites</i> -lubjakivi,
5,41+		ehitus-lubjakivi.

Keskdevoni põhikihtide üksikasjalik profiil on:

Sügav. Tüsedus

	m	m	
5,33	0,10		tumehall-violettkirju kõva mergeldolomiit,
	0,04		hall savimergel,
	0,33		hallviolettkirju tihe mergel,
	0,31		kollakashall kõva mergeldolomiit,
	0,40		rohekashall tihe mergel,
	0,04		kollakashall kõva mergeldolomiit,
	0,17		rohekashall, osalt violetikas õige tihe mergel,
6,72	1,10		helehall, kergelt violetikas, võrdlemisi kõva peene- terane mergeldolomiit,
	0,04		rohekashall pehme savimergel,
	0,17		rohekashall-violettkirju tihe mergel,
	0,08		kollakashall kõva mergeldolomiit,
	0,39		rohekashall-violettkirju tihe mergel,
	0,23		kollakashall kõva mergeldolomiit,
	0,01		rohekashall pehme savimergel,
	0,63		helehall, kohati punasekirju kõva mergeldolomiit,
9,37	0,83		rohekashall-punasekirju tihe mergel,
	2,50		pruunikashall-punasekirju kõva, kohati urbne mer- geldolomiit,
	0,11		all tumehall, peaaegu must peeneterane liivakivi, mis 0,02 peal alt arvates nõrga korrosiooniga eralda- tult üle läheb heledamaks ning vähem liivaseks mergliks, mille tihedus võrdlemisi suur. Ülemine piir ei näita küllalt selgust.
	0,43		kollakaspruun urbne kõva mergeldolomiit,
	0,12		roheline peeneterane kõva liivakivi,
13,60	0,24		pea punane (kergelt roheliskirju) liivakivi.
			<i>Caryocystites</i> -lubjakivi.

K o n s u

puurauk, samanimelise järve ääres (XVII tabel, 135), umbes 20 km Narva jõest ja Malmi puuraukudest läände, ei kuuluks

oma kauge territoriaalse asendi tõttu küll mitte enam esitatavasse tervikusse, aga kuulub sellesse ometi oma sisu poolest. See õigustabki tuua käsitlemise koos Malmi puuraukudega.

Puuraugu absoluutne kõrgus on umbes 40,50 m. Lahtisele 8,89 m ainesele järgneb 13,51 m keskdevoni põhikihte, mille üksikasjalik läbilõik on järgmine (XIII tabel, 21. joonis):

Sügav. Tüsedus

m	m
8,89	0,09 kollakashall kõva peeneterane mergeldolomiit,
	0,13 rohekashall pehme savimergel,
	0,10 kollakashall kõva mergeldolomiit aeglaselt üle mineva ülemise ja terava alumise piiriga,
	0,49 rohekashall-pruunpunasekirju pehme savimergel,
	0,55 pruunikas kõva mergeldolomiit,
	0,35 rohekas, kergelt violettkirju pehme savimergel,
	0,01 pruunhall kõva mergeldolomiit,
	0,03 violettpruun pehme savimergel,
	0,06 kollakashall tihe mergel,
	0,04 rohekashall tihe mergel,
	0,12 pruunhall kõva mergeldolomiit,
	0,25 hall savimergel,
11,25	0,55 kollakashall kõva mergeldolomiit,
	0,20 rohekashall-violettkirju savimergel,
	0,15 pruunikashall kõva mergeldolomiit,
	0,38 rohekashall-violettkirju savimergel,
	0,10 kollakashall kõva mergeldolomiit,
	0,03 hall savimergel,
	0,09 kollakashall kõva mergeldolomiit,
	0,10 hall savimergel,
	0,20 rohekashall kergelt violettkirju tihe mergel,
	0,06 kollakashall mergeldolomiit,
	0,09 tumehall savimergel,
	0,10 pruunikashall mergeldolomiit,
	0,07 rohekashall, violettkirju tihe mergel,
	0,09 kollakashall mergeldolomiit,
	0,04 hallroheline savimergel,
	0,04 kollakashall mergeldolomiit,
	0,02 roheline savimergel,
	0,15 kollakas kõva mergeldolomiit,

Sügav. Tüsedus

m	m
	0,50 rohekashall savimergel, ülemine 0,18 tugevasti violettkirju, alumine osa ainult kergelt kirju,
14,21	0,34 kollakashall kõva mergeldolomiit,
	0,20 rohekashall õige kõva mergel aeglase üleminekuga ülemisel piiril,
	0,05 hele mergeldolomiit segamini mergliga,
	0,05 kollakashall kõva mergeldolomiit,
	0,15 rohekashall-violettkirju tihe mergel,
	0,06 kollakashall kõva mergeldolomiit,
	0,09 rohekashall-violettkirju õige tihe mergel,
	0,03 kollakashall kõva mergeldolomiit,
	0,22 hele rohekashall-violettkirju kõva mergelliivakivi,
	0,10 tumerohelis-violettkirju tihe mergel,
	0,13 kollakashall, kergelt violetne mergeldolomiit,
	0,10 tumehall, kergelt violetne pehme savimergel,
	0,06 kollakashall-violettkirju kõva mergeldolomiit,
	0,06 roheline, kergelt violetne savimergel, aeglase üleminekuga nii ülemisel kui ka alumisel piiril,
	0,05 kollakas, tugevasti violettkirju mergeldolomiit,
	0,10 roheline, kergelt violetne tihe mergel,
	0,04 kollakashall-violettkirju mergeldolomiit, aeglase üleminekuga ülemisel piiril,
16,44	0,40 rohelisviolettkirju kergelt liivakas savimergel,
	0,20 pea ühtlaselt pruunpunane kõva mergeldolomiit,
	0,21 kergelt punakas helerohekashall õige tihe mergel,
	0,61 kollakashall tugevasti pruunpunasekirju kõva mergeldolomiit,
	0,50 violettpunas-heleroheliskirju tihe mergel,
	0,17 tumerohelis-violettkirju pehme savimergel,
	0,37 pruunhall-violettkirju mergeldolomiit,
	0,35 rohekashall savimergel,
	0,12 helerohekashall mergel, mõlemad piirid üleminekulised,
	0,10 tumerohelis-hall savimergel,
	0,15 kollakas kõva mergeldolomiit, 0,10 ja 0,12 vahel ülevaalt pea puhas pruunpunane,
	0,08 hall pehme savimergel,
	0,10 rohekashall-violettkirju tihe mergel,

Sügav. Tüsedus

m	m
	0,20 tumerohelis-hall pehme mergel,
	0,01 kollakashall-punasekirju mergeldolomiit,
	0,04 hall-violettikirju savimergel,
	0,03 kollakas mergeldolomiit,
	0,05 rohekashall-violettikirju pehme savimergel,
19,73	0,42 helerohekashall, kergelt violetne õige tihe mergel,
	0,14 kollakashall-pruunpunasekirju kõva mergeldolomiit,
	0,31 tumehall mergel,
	1,55 kollakas kõva mergeldolomiit, ülemine 0,05 m osa tugevasti punane, alumine osa aga bituummust.
	0,03 rohekas liivakas mergel,
22,40	0,22 helerohekashall mergel.

O r d o v i i t s i u m.

Esitatud kuue puuraugu profiilid sarnanevad omavahel tugevasti ning samuti ka Borovnja profiilidega, nii et juba ette ära võib öelda, et siin on samuti tegemist keskdevoni põhikihtidega.

Suurim keskdevoni tüsedus, mis puuraukudest leitud, on 15,79 m (Temnitsõ puurauk). Üldtüsedus ei nähtu kuskil; lamam esineb kõigis profiilides, kuid üheski ei leidu lasumit. Aluseks võttes B o c k'i andmeid keskdevoni põhikihtide üldtüseduse kohta võiks ka siin selleks võtta umbes 20 m.

Kivimiliselt tuleb puurprofiilide juures vahet teha kahe eriosa vahel, kusjuures mõlemat osa eraldav piir ei ole terav. Alumine osa moodustub peamiselt kollakashallist, osalt punasekirjust tihedast peeneterasest mergeldolomiidist, mis vaheldub tiheda mergliga või aga savimergliga, ülemises osas rohkem, alumises osas vähem. Mõlema mergli värv kõigub rohelise, violetse ja halli vahelduvais piires. Mergeldolomiidis leidub kohati ränistumisi ning ta on paiguti urbne. Alumise osa tüsedus üksikute puuraukude järele on (XIII tabel, 21. joonis) :

Žerdjanka	— 6,88 m
Krasnõi Lug	— 5,36 „
Oserki	— 5,40 „
Temnitsõ	— 5,94 „
Usdna	— 6,80 „
Konsu	— 5,94 „

Nii ei ole tusedus ühtlane, vaid kõigub 6 m piirides, mida võibki võtta keskmiseks tuseduseks. Ka Borovnjal võis tutvuda samasuguse, alumist osa moodustava mergeldolomiidiga, kuid selle lamam jääb sealsetes profiilides tunduvalt madalamale praeguste paljandite tasemest.

Narva puuraukudes esineva keskdevoni põhikihtide alumisi osi siduda püüdes peatub silm umbes 0,80 m tusedusel tihedai merglil, mis on kõigis profiilides enam-vähem ühtlase arenemisega. Konsu puuraugus on ta ainult ahtam. Teiste kihtide sidumine on raskem. Kihte moodustavad kivimid on küll lähidalt seotud, kuid omavad sealjuures küllalt kergelt muutuvaid elemente ainese iseloomu ja hulga suhtes, mis ei võimalda täpsat rööbistust. Kuid aset leidvad kihitusemuutused jäävad kaugele keskdevoni punases liivakivis aset leidvast kihtide kiirest suidumisest ning kivimilisest muutuvusest.

Keskdevoni põhikihtide ülemine osa Narva puuraukudes iseloomustub savimergli, tiheda mergli ja liivakivi kihtide valitsemisega, kuna kollakashall mergeldolomiit surutakse tagaplaanile. Vastavalt kihtide kivimilisele iseloomule vaheldub ka nende tusedus. Savimergel on täiesti pehme ning pude, mergel omab suuremat vastupidavust, kuna mergeldolomiit omab tiheduse äärmust. Veel suuremat mitmekesisust võib jälgida kihtide värvivahelduses. Nii esinevad järgmised võimalused: tumehall, helehall, kollakashall, pruunikashall, helerohekashall, rohekashall, violetne, punane ja pruun põhivärvidena, kuna samad toonid võivad rikastuda kas violett-, punase-, pruunpunase- või rohekashalli kirjususega. Kihide vertikaalne seos on kaheksugune: kohati piirduvad kihid teravalt kujunenud piiridega, kohati aga sünnivad üleminekud kihilt kihile aeglaselt.

Settimestingimused sarnanevad nendega, millest oli kõnet juba Borovnja profiilide juures. Settimise puhul leidsid aset terri-geense ainese hulga ja tera suuruse muutused, vee liikumistugevuse kõikumised ühelt poolt ning talatogeensete ainete vahelduvahulgaline settimine teiselt poolt. Põimjaskihisus puudub täielikult. Tõenäolisim on, et settimine leidis aset madalas avameres.

Kivistisist leidub puuraukude profiilides ainult vähemaid keskdevonist pärit olevate kalade jäänuseid, nagu Usdna puuraugus 10,90 m peal puuraugu suust arvates. Lähem kivistisfragmentide läbitötamine puudub.

Krasnõi Lug'i puuraugus 6,79- ja 7,02-vahelises 0,27 m pruunikashallis tihedas mergeldolomiidis esineb massiliselt trohhiliske (VIII tabel, 12. joonis), mida ei ole senini Eesti keskdevoni põhikihtidest leitud. Küll on aga neid leidnud Bock (1869, p. 120) vastavatest kihtidest Peterburi ümbrusest. Erilise hoolega on tutvunud trohhiliskidega Karpinsky (1906). Temal läbitöötamiseks tarvitada olnud ainesest pärineb osa Tartu lähedal leiduvast punasest liivakihist. Ta loeb trohhiliske (p. 2) *Characeae*'de oogooniumide lubjakestadeks, ja et tal kasutada olnud aines pärines savidest, kus säilimistingimused osutusid soodsaiks, siis võis ta alati jälgida trohhiliskidele omast skulptuuri. Narva puuraukudes leiduvad trohhiliskid dolomiitses kivimis, mis osutunud ebasoodsaks säilimisaineseks, ning tänu sellele on kaduma läinud ka trohhiliskide skulptuur ning nad esinevad kuulvalatistena. See raskendab muidugi määramist, mis veelgi halveneb vähese ainese tõttu. Tõenäoliselt esineb siin — *Sycidium Pander Karp. f. minor* Karp. (Karpinsky, 1906, p. 27). See leid aga tõestab, et teadlikult trohhiliskide otsimisele asudes võib põhikihtide merglitest ja savimerglitest uhtmise teel loota rahuldavaid tulemusi.

Et trohhiliske senini on ainult devonseist setteist leitud, siis nende esinemine setteis võimaldab viimaste vanust määrata.

Narva puuraukudes esinevate põhikihtide piir lamamiga näitab üksikasjus tunduvald erinevusi. Lihtsaim on piir Krasnõi Lug'i puuraugus, kus lamamit moodustavale urbsele dolomiidile järgnes teravalt erinev mergeldolomiit. Žerdjanka profiilis lülitub mõlema nimetatud kivimu vahele ahtas tuseduses veel liivakive (0,12+ 0,24 m), mille alumine piir näitab aga aeglast üleminekut lamamisse. Veel raskemini valitav on piir lamamiga Usdna puuraugus, kus alumisele piirile nii tüüpilise tumehalli kuni musta, kõva, liivaka mergeldolomiidi järele tuleb hall kõva mergellubjakivi, mis vahelduvakihiliselt siirdub peeneterasesse halli lubjakivisse. Lubjakivi on kohati urbne, nagu mergel-lubjakivi. Ka värvilt sarnaneb ta pigemini devonseile kivimeile kui ordoviitsiumi omile. Võib-olla on eksitus, kui devoni alumine piir asetada siiski mergel-lubjakivi peale, silmas pidades teiste puuraukude andmeid. Oserki puuraugus on alumine piir teravalt märgitud tumepruuni kihitatud mergeldolomiidiga, mis samuti ka, isegi veel suuremas tuseduses ja iseloomulisemalt esineb Temnitsõ puuraugus, tähistades piiri teravalt. Ka Konsu puuraugus esineb sama tume mer-

geldolomiit, kuid selle all lamavat liivakat merglit ja merglit, mis lamavast urbsest dolomiidist eraldatud, tuleb lugeda veel põhikihtide hulka (v. XIII tab. 21. joon.). Nii võib keskdevoni põhikihtide piiri lamamiga pidada teravalt väljakujunenuks, kusjuures erilist juhtkihi osa etendab tume kõva mergeldolomiit, mis on omandanud enda ilme tunduvast bituumisisaldusest.

Loendatud paljandid Borovnja jõelt ja Narva puuraugud oleksid kõik, millele tugeses võis tundma õppida Narva alal omapäraselt väljakujunenud keskdevoni põhikihte. Vähem oluliste paljandite loendamine järgneb regionaalses osas.

Pärnu-Navesti ala.

Pärnu-Navesti alal vaatlusele tulevad paljandid koonduvad kõik Pärnu ja Navesti jõe kallastele. Pärnu jõel leiduvad paljandid Kärsa küla ja Navesti suudme vahel. Navesti jõe paljandid asuvad Tohera küla ümbruses jõe alamvoolul ja Lepakose-Tammeküla vahel jõe ülemvoolul. Järgnevas üksikasjalikus paljandite kirjelduses esitan nad selles järjekorras, nagu see nende sisu suhtes otstarbekohasem näis olevat, ja ei pea kinni nende maa-alalisest järjestusest.

T a a l i

asunduse kohal esineb Pärnu jõe vasakul, kuni 10 m kõrgel järskkaldal umbes 250 m ulatusel paljand (XV tabel, 9), mille iseloom on järgmine:

3,00 m põhimoreen,

0,35+ rohekas ahtakihine mergel. Sisaldades kohati rohkesti raudoksüüdi on ta ka kollakaspruuni värvi. Merglis leidub üksikuid räniliiva sisaldavaid savi-konkretsioone devonsete kalajäänustega nagu *Asterolepis* sp. Alumises osas asendatakse mergel kohati kuni 0,18 m tuseduse mergeldolomiidiga. Viimane on ahtakihine ning sisaldab rohkesti räniteri, näidates seega tihedat seost lamamiga. Veel tihe-

damaks osutub üleminek, kui vaadata lähemalt mergeldolomiidis leiduvaid püriidimügaraid, mis rikkalikult segatud liivateradega. Püriidimügarad on korrapäratu kujuga ning nende suurus ulatub kuni rusikani. Eriti rohkesti leidub neid lämava liivakivi pinnal, nagu see selgus järsakust allavarisenud pangaste vaatlemisel. Mergli osaline asendumine mergeldolomiidiga võib tagasi viia mergli osalisele tsementeerumisele talatogeensete ainestega.

0,55—1,25 õige tihe peeneterane, rõhtsalt kihitatud kollakaspruun liivakivi,

3,00+ vahelduva terasuurusega liivakivi, mille värv on üldiselt valge, osalt aga, eriti ülemises osas, raudoksüüdist kollane. Liivakivi sisaldab kohati rohkesti vilgukivi, eriti just liivakivi läbivate ahaste savisisaldavate kihikeste pindadel. Esinevad ka savi- ja raudoksüüd-konkretsioonid. Alumistes, rohekates kihitides leidub vähesel hulgal *Aulacophycus sulcatus* G ö p p. Liivakivi piir lasumiga pole terav.

1,50— veepinnani, kinni varisenud.

Mergel ja mergeldolomiit nähtuvad Taali paljandis alles selle idamises osas, kus kihid omandavad selge idalanguse. Läänmises osas (III tabel, 5. joonis) esineb ainult valge põimjaskihine liivakivi *Aulacophycus*'ega.

K ä r s a

külas, K u k e talu kohal, paljandub Pärnu vasakul järsk-kaldal 50 m ulatusel (V tabel, 6) järgmine profiil :

2,50 m lahtine aines,

1,50+ peeneterane, valge, kohati kollane, põimjaskihine räniliivakivi, milles leidub kohati savi- ja raudoksüüd-konkretsioone. Savikonkretsioonid sisaldavad kalajäänuseid, samuti ka liivakivi läbivad ahtad savikihihikesed,

0,55 eelmisest jämedaterasem hallikas liivakivi. Sisaldab kuni 0,5 sm diameetriga räni- ja lubjakivitükke. Rohkesti väikesi kalajäänuseid,

0,50 rohekas savi, mille alumine osa liivakas ja raudoksüüdne,

0,50+ rohekasvalge ümmaraterane pude liivakivi,
0,80— veepinnani, kinni varisenud.

Esitatud profiili liivakivi on terves ulatuses rööbistatav Taali 3,00+ liivakiviga, kusjuures aluseks on võetud kihitus, konkretsioonid, kivimi värv ja tihedus, kalajäänused.

K u r i n a

ojast 100 m allapoole, Pärnu jõe vasakul kaldal (XV tabel, 8), esineb kuni 3,00 m tuseduses liivakivi, mis enda omadustelt täiel määral sarnaneb Taali 3,00+ liivakiviga või aga Kärša 1,50+ liivakiviga.

„T o r i p õ r g u”

juures, Pärnu jõe vasakul kaldal (XV tabel, 13), võib tutvuda samasuguse liivakiviga. Siin esineb üle 10 m kõrge järsak, mis ulatub kiriku juurest surnuaia idapiirini (III tabel, 6. joonis). Järsak koostub põimjaskihisest liivakivist (IV tabel, 7. joonis), mille värv üldiselt valge. Raudoksüüdi-sisaldusest muutub värv kohati kollaseks, rikkalikust vilgukivi-sisaldusest on liivakivi paiguti rohekas. Eriti vilgukivirikkad kihid esinevad veepinnast arvates 6 m kõrgemal: räniliiva-kihikesed vähese vilgukiviga vahelduvad pea puhtast vilgukivist koosnevate kihikestega. Sellest tingitult on selles osas ka kihitus väga selgesti jälgitav. Kihituse esiletungimine seletub osalt ka liivaterade erinevast suurusest üksikutes kihtides. Viimane asjaolu esines ka teistes paljandites. Liivakivi sisaldab savikonkretsioone, kuid eriti rikkalikult vilgukivirikaste kihtide all leiduvas läätselises kihis, mis sisaldab väikeste kildudena ühtlasi rohkesti kalafragmente ning millest on *Asterolepis*'e killukesed määratavad. Samuti leidub siin *Aulacophycus*'t. Savikonkretsioonide esinemine läätselises liivakivis näib olevat uhtkonkretsiooniline.

Aulacophycus sulcatus G ö p p. esinemine Tori põrgus ei piirdu kaugeltki mitte uhtkonkretsioonilise liivakiviga. Ta leidub veepinnast arvates 4 m kõrgusel, kohati massiliselt, moodustades *Aulacophycus*'e kihte, mis suiduvad kiiresti ning vahelduvad kivistisvabade liivakihtidega. *Aulacophycus*'e esinemine tuleb selgesti nähtavale V tabelil, 8. joonisel. Tori lähedal olen leidnud

Aulacophycus't ainult liivakivist, olgugi et siit varemaid leide olevat tehtud liivakivi all lamavast merglist (Schmidt, 1858, p. 65, 67). Ka kõik varemini kogutud aines Tori *Aulacophycus*'e kohta, mis mulle kätte sattunud, osutus liivakivideks, mis osalt küll dolomiidist tsementeerunud.

Tori põrgu vastas, paremal Pärnu jõe kaldal (XV tabel, 7), paljandub 0,50+ m tuseduses rohekas vilgukivirikas liivakivi, mida tuleb lugeda võrdseks Tori vilgukivirikaste kihtidega.

T o r i

kirikumõisast pisut alla voolu, Pärnu jõe vasakul kaldal (XV tabel, 12), esineb 1,00+ m tihe panklik raudoksüüdikollane liivakivi, mis vastab Taali 0,55—1,25 m liivakivile. Sellele järgneb allapoole kuni 5,00 m tuseduses valge, pude, Tori põrgu liivakivile vastav liivakivi. Liivakivi on vahelduva liitumistihedusega (VI tabel, 9. joonis).

S o h l o

küla kohal, Pärnu jõe paremal kaldal (XV tabel, 10; VII tabel, 10. ja 11. joonis), esineb jällegi liivakivist järsak. Liivakivi iseloom sarnaneb Tori liivakiviga — all valge põimjaskihine liivakivi 3—4 m tuseduses, kõrgemal aga raudoksüüdikollane liivakivi.

Pärnu jõel vaadeldud paljandite juures võib jälgida seega järgmist kihtide järjestust: all pude liivakivi kuni 10 m tuseduses, sellel lamab kuni 1,25 m tusedune tusedakihine tihe liivakivi, mis omakorda kattub mergliga resp. mergeldolomiidiga.

Neidsamu kihte võib jälgida edasi ida poole. N a v e s t i jõe alamvoolul, T o h e r a küla ümbruses (XV tabel, 21), esineb mõlemal kaldal järgmine läbilõik (X tabel, 16. joonis):

1,00+	m tihe kehveljas raudoksüüdpruun liivakivi	= Taali 0,55—1,25 m,
2,00	valge pude liivakivi	= Kärsa 0,55+ 1,50+,
0,20	vilgukivirikas liivakivi	= Tori põrgu,
1,00+	kollakas liivakivi	= Kärsa 0,50+.

Viimase liivakivi hulka tuleb lugeda ka umbes 1 km alla voolu esinevat liivakivi jõesängis, milles leidub vähesel hulgal *Aulacophycus*'t.

Eriti huvitav paljand on

Tilleoja

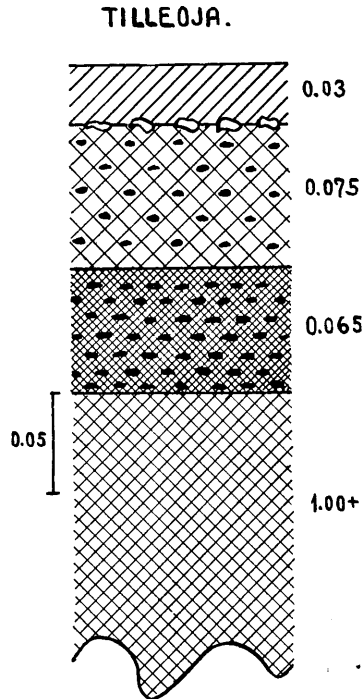
sängis, silla kohal (XV tabel, 22; 3. joonis):

0,03 m hall kõva mergeldolomiit paari ahta liiva-vahekihikesega,

0,075 punakasrohelist kirju hall kõva uhtkonkretsiooniline liivikivi. Alumine 0,01 m on pude, savisegane ja punane, kuna ülemisel pinnal leidub püriidimügaraid,

0,065 hallikas uhtkonkretsiooniline liivakivi. Sisaldab tundmatu karbi valatisi, viimaseid rikkalikult ülemises osas, ja kalajäänuseid, nagu *Asterolepis* sp.,

0,30+ kaunis tihe pruunikas-hall peeneterane kihitatud liivakivi, mis vastab Tohera 1,00+ m liivakivile.

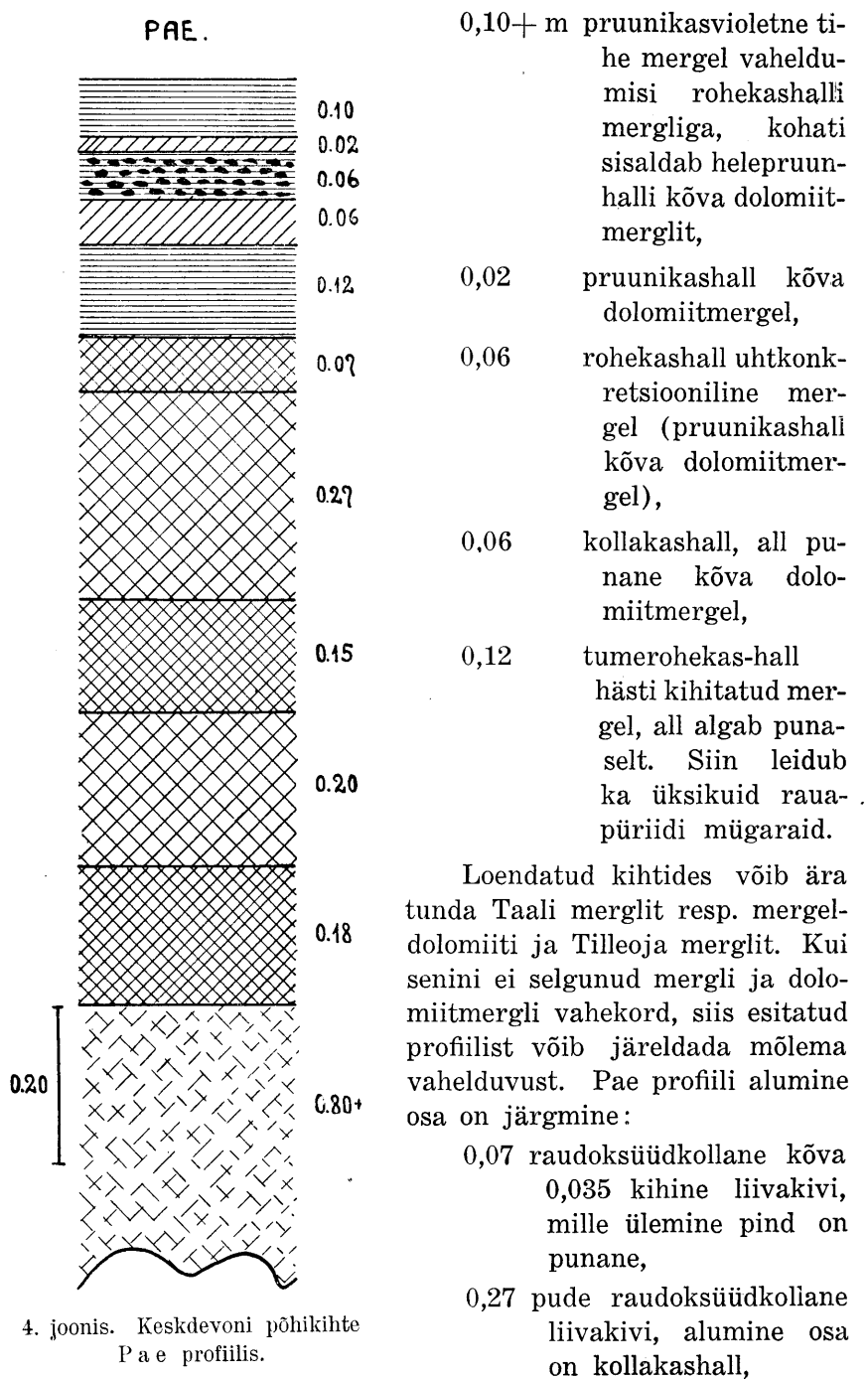


3. joonis. Keskdevoni põhikihte Tilleoja profiilis.

0,065+ 0,075 m liivakivis võib ära tunda Taali 0,55 liivakivi ülemisi kihte, 0,03 mergeldolomiidis aga Taali 0,18 mergeldolomiiti. Nii on ka Navesti alamvoolu paljandid seotavad Pärnu jõe alamvoolul leiduvate paljanditega.

P a e

talu kohal (Lepakose küla), 25 km Tilleojast idasse, leidub Navesti jõe vasakul kaldal (XV tabel, 46; XI tabel, 17. joonis) järgmine profiil (4. joonis):



4. joonis. Keskdevoni põhikihte Pae profiilis.

- 0,15 kuni 0,07 kihine kõva raudoksüüd-kollane liivakivi,
- 0,20 ahtakihine pude raudoksüüd-kollane liivakivi,
- 0,18 kõva, ahtakihiseks lagunev liivakivi.

Esitatud kihid 0,87 m üldtuseduses moodustavad terviku, kuna nad erinevad omavahel ainult tsementeerumisastmes ega näita siingi eriliselt teravaid piire. Need kihid vastavad Taali 0,55 liivakivile ehk Tohera 1,00+ liivakivile.

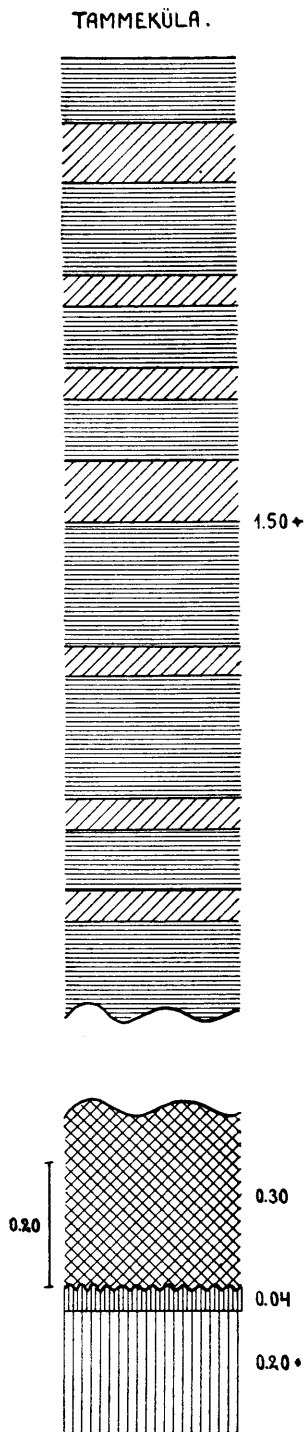
Lamamina järgnev 0,80+ m ahtakihine pude valge, kohati hall liivakivi, mis sellel kohal ka jõe põhja moodustab. vastab Taali 3,00+ m liivakivile.

T a m m e k ü l a

veski kohal (XV tabel, 50), Navesti vasakul kaldal, allpool paisu, leidub (5. joonis):

1,50+ m rohekas mergelsavi vaheldumisi 0,05—0,10 m tuseduseliste dolomiitmergli kihtidega. Dolomiitmergel on ülemistes kihtides tunduvalt kõvem kui alumistes. Niiskelt on ta pruunikashall, kuivalt tunduvalt heledam, pruunikaspunaste laikudega. Üksikutes kihtides leidub vähesel hulgal püriiti.

Veskirennis, jõe paremal kaldal, paljandub kõva tusedakihine liivakivi, mis osutub merglite lamamiks. Selles liivakivis leidub trohhiliske, mis sarna-



5. joonis. Keskkevoni põhikihte Tammeküla profiilis.

nevad Narva puuraukudes leitudena. Sellele liivakivile vastab ka liivakivi, mis esineb paisu peal paremal kaldal, kus ta lamab gottlandiumisse kuuluval dolomiidil. Liivakivi paksus on siin 0,30+ m ning ta esineb kahesugusel kujul:

1. paksukihine kõva kollakas, violetsete laikudega liivakivi. Olgugi et ta esineb kaldal ainult lahtiste pangastena, näib ta siin lasuv olevat;
2. raudoksüüd-kollane pudedam liivakivi. Alumine osa on punasekirju, nagu eelmiselgi.

Mõlemas liivakivis leidub trohhiliske, mis sarnased veskirennis esinevast liivakivist leitudena.

Liivakivi piir lamamiga esineb korrosioonipinnana, millest allapoole järgneb:

0,04 m kõva kristalne kirju dolomiit, milles ülespoole ikka enam ja enam liivateri leidub,

1,00+ m tusedakihine, violetthallikirju dolomiit korallidega.

Tammeküla 1,50+ m mergelsavi vaheldumisi dolomiitmergliga vastab eelkirjeldatud paljandite merglitele, 0,30+ liivakivi aga mergli lamamile — raudoksüüd-kollasele liivakivile. Tammekülas puudub aga senini esinenud pude valge liivakivi *Aulacophycus*'ega.

Sellelega oleks esitatud ka kõik stratigraafiliselt olulised paljandid. Kui senini hoidusin esitatud kihtide vanuse määramisest ning püüdsin otsida ainult nende omavahelist sarnasust, siis põhjustas seda asjaolu, et esitatud kihtide suhtes leidub kirjanduses vasturääkivusi, mis vajavad kõrvaldamist. Ning kivististe vähe-
sus omast kohast põhjustas valima tarvitatud tee, mis tohiks olla õigustatud. Selleks olgu toodud C. G r e w i n g'k'i (1861, p. 485) mõtteid:

„Beim nicht seltenen Fehlen organischer Reste, bei der schlechten Erhaltung unserer häufiger vorkommenden Gattungen und Arten und bei der Schwierigkeit ihrer Bestimmung und Vergleichung, musste in der Untersuchung der Devonformation im Allgemeinen ein bedeutendes Gewicht auf die Erforschung der Lagerungsverhältnisse der Gebirgsarten gelegt werden. Ihr oft unbeständiger Charakter, der Mangel guter Profile und die Einförmigkeit unserer Bodengestaltung erschwerten aber auch auf diesem Wege eine genauere Darstellung vom Bau der Devonformation.“

Juba paljandite kirjeldusest selgus, et Pärnu-Navesti alal esinevaid kihte võib koondada kolme rühma: ülemise rühma moodustavad merglikihid, keskmise — tihe liivakivi ja alumise — pude liivakivi.

A l u m i n e kihtide rühm esines läänes, alates läänepoolseima leiukohaga Kärtsal, kuna idas esines ta viimati Pael. Tammekülas puuduvad vastavad kihid. Kihtide tüsedus on läänes suurem kui idas: kui nad Toris üle 10 m tüsedad on, siis Pael ei tõuse nende tüsedus üle 2 m. Enamikult on tegu valge, pudedas, vahelduva terasuurusega liivakiviga, milles kohati esineb rohkesti vilgukivi. Korrapärase nähtusena esineb liivakivis õhukesti savikihtikesi ja savikonkretsioone, viimaseid kohati uhtkonkretsioonidena (Tori põrgu). Liivakivi on enamikult põimjaskihine. Liivakivi lamamit ei leidu kuskil paljandunult, küll aga võib selleks gotlandiumi lugeda. Lasumiks on järgmisena kõne alla tulev kihtide rühm.

Liivakivis esinev kivistisaine on tagasihoidlik. Ainult vähesel hulgal leidub kalajäänuseid ning neidki väikeste murdosadena, mis raskendab nende määramist. Kalajäänuste sagedaim esinemine on savistes vahekihtides. Määratavad kalajäänused kuuluvad vormide hulka, mis leiduvad tüüpilises keskdevoni punases liivakivis, nagu *Osteolepis*, *Dipterus*, *Asterolepis* jne. Taimejäänustest leitud siin *Aulacophycus sulcatus* G ö p p., mille süstemaatiline asend lõplikult selgumata. On tegemist silindriliste, peamiselt lamedaks vajutatud harunevate söestunud oksakestega, mida B u n g e kõrgemate krüptogaamide juuremoodustiste hulka loeb (S c h m i d t, 1881, p. 56) (VIII tabel, 13. joonis). G r e w i n g k (1861, p. 498) loeb *Aulacophycus*'t teda sisaldavate kihtide juhtkivististeks, mis näib teatud määraneni õigustatud olevat, — on ta ju senini tuntud ainult keskdevonseist setteist. Loendatud vähesed kivistised lubavad täie õigusega alumise rühma liivakive lugeda keskdevonseiks ning neid nimetada *Aulacophycus*-l i i v a k i v i k s.

K e s k m i n e kihtide rühm esineb tervel Pärnu-Navesti alal, ja kuigi ta ei nähtu kõigis loendatud profiilides (Kärtsa), siis võib tema olemasolu lähemas naabruses oletada, puudumine aga seletub profiili paljandumise ulatusest ning kihtide ärakandmisest. Siia kuuluv liivakivi erineb *Aulacophycus*-liivakivist oma värvi ning tiheduse poolest; ka põimjaskihitus on tagaplaanile surutud. Kus lamami piiri moodustab eelmine liivakivi, seal ei ole see alati küllalt terav. Juhul, kus lasuvat piiri moodustavad merglid puuduvad, on ka *Aulacophycus*-liivakivi ringiva vee kaasmõjul raud-

oksüüdist pruunikaskollaseks värvunud, nagu keskmise rühma liivakivi. Piir lasumiga, kus see jälgitav, on alati terav. Liivakivi tüsedus kõigub 0,50 ja 2,00 m vahel.

Tammekülas, kus puudub *Aulacophycus*-liivakivi, on keskmise kihtide rühma lamamiks dolomiit, milles leidub gotlandiumisse kuuluvaid koralle. Piir esineb siin terava korrosioonipinnana, millest võib järeldada dolomiidi ja liivakivi tekkimisaja vahel aset leidnud settimisvahet: liivakivi lamab põiksalt gotlandiumil. Teisele arvamisele ei saa viia ka see liiva hulk, mis leidub dolomiidi ülemises osas. Ei ole mingit tarvet selles liivas näha keskdevoni transgredeeruva mere tunnust, vaid ennem küll gotlandiumi mereregressiooni ajast pärit olevat liiva.

Juba *Aulacophycus*-liivakivi kuuluvus keskdevoni tingib ka kõnealuse kui lasuva rühma kuuluvuse sinnasamasse. Sellest liivakivist pole õnnestunud leida küll kalajäänuseid ega *Aulacophycus*'t, küll aga trohhiliske, mille stratigraafilisest väärtusest juba on kõneldud, mis sellega vast-öeldut täiel määral kinnitab. Nimetan teise rühma kihte trohhilisk-liivakiviks.

Erilist ilmet omab trohhilisk-liivakivi Tilleojas, kus ta ülemisimad kihid moodustuvad tugevasti tsementeerunud uhtkonkreetsioonilisest liivakivist, mis lähedalt sarnane Borovnja jões leiduva vastava kivimiga. Samas paljandis leidub rohkesti ka halvasti säilinud, kuni ühe sm läbimõõduga karbivalatisi, millel võib märgata osalt kontsentrilist viirutust. Kuna kogutud aines väikesearvuline, siis ei või selle najal määramist läbi viia.

K o l m a n d a kihtide rühma levimisala on samuti piiramatu kui trohhilisk-liivakivil. Kihtide lamam on vastnimetatud liivakivi, lasumist aga puuduvad otsesed andmed. Seepärast ei ole teada ka rühma üldtüsedust. Idas näib tüsedus suurem olevat (Tammeküla — 1,50 m), kuna läänes see vähem tohiks olla. Seda lubab oletada mergelsavi ja dolomiitmergli korrapärasem vahelduvus idas.

Mergliterühma kivimiline iseloom sarnaneb tugevalt Narva alal tutvutud keskdevoni põhikihtide iseloomuga. Sarnasus väljendub kivimite värvis, terasuures, tiheduses ja vahelduvas esinemises. Kui veel mainida mergelrühmas esinevat uhtkonkreetsioonilist merglit ning kalajäänuseid, siis võib siia kuuluvaid kihte nagu eelmisigi lugeda keskdevoni ning sarnasuse tõttu Narva ala settega — põhikihtideks. Nimetatud merglitest veidi lõunasse leidub

juba tüüpilist keskdevoni punast liivakivi ning mergliterühma võib lugeda punase liivakivi lamamiks.

Võrdlus Pärnu-Navesti keskdevoni setete ja Narva keskdevoni põhikihtide vahel näib veel tihedam olevat. Olgugi et *Aulacophycus*- ja trohhilisk-liivakivi osutavad suurtele kivimilistele erinevustele, lähendab fauna siiski mõlema ala setteid ning lubab ka Pärnu-Navesti ala liivakive lugeda keskdevoni põhikihtide hulka, olgugi erifaatsiesena ja tekkimisajalt vahest koguni ettejõudnuna Narva setteist.

Pärnu-Navesti alal esinevate setete tekkimine lähineb samadele põhialustele, millele on Narva ala setteid kirjeldades juba tähelepanu juhitud. Siin peaks veel alla kriipsutama *Aulacophycus*- ja trohhilisk-liivakivi, mis mõlemad settinud osalt voolavas vees, osalt aga ajutiselt laguunistuvates veekogudes. Sellest kõneleb setete selge põimjaskihisus, kohati suur liivaterade suurusevahe, *Aulacophycus*'e kuhjumine.

Sarnasele tulemusele jõudsin Pärnu-Navesti ala keskdevoni hindamises, arvestamata kirjandust. Siin olgu veel kord toonitatud, et Pärnu-Navesti alal gotlandiumi dolomiitidel lamavad liivakivid ja merglikihid moodustavad eranditult keskdevoni põhikihte.

Eespoolnimetatud Pärnu-Navesti ala paljandeid on külastatud ka varemalt, kuid neis leiduvaid kihte on ühed autorid pidanud gotlandiumisse kuuluvaiks (Grewing, Schmidt, Doss), teised aga, eesotsas Pander'iga, devonseiks.

Esimesed kirjanduslikud allikad, milles Pärnu-Navesti liivakivid ja merglid hindamist leiavad (Sokolov, 1844, Schmidt, 1858), tunnistavad neid üksmeelselt devonseiks. Nii leidub Schmidt'il (1858, p. 64—65) andmeid devoni liivakivist Tammekülas, Vanaõuel, Pael, Pärnu jõel. Pärnu jõel esinevast liivakivist nimetab ta leidnud olevat ka kalajäänuseid. Ka liivakivil lasuv mergel leiab nimetamist.

Siin olgu tähelepanu juhitud Schmidt'i väitele, et Pärnu jõel tiheda liivakivi peal hall mergel *Aulacophycus*'ega ning sellel omakorda liivakivi kalajäänustega lamavat (1858, p. 65, 67). Sarnane kihtide järjestus esinevat just Tori põrgu juures. Kuid nagu eespool selgus, ei leidu Tori põrgu profiilis merglit, ka mitte allpool veepinda, kus samuti pidevalt liivakivi leidub, nagu mulle

teatas A. Ö p i k. Ka ei nimeta S c h m i d t ainustki leiukohta, kus nähtuksid nii ülemine kui ka alumine liivakivi, eraldatud vahemisest merglist. On täieline õigus suhtuda kritiseerivalt säärasesse kihtide järjestusse. Näib, et S c h m i d t tähistas merglina Tori põrgu profiili alumises osas leiduva kergelt savika ning tsementeerunud liivakivi *Aulocophycus*'tega ning selle samastas teistes profiilides leiduva, liivakivil lamava mergliteseeriaga, missuguse kihtide järjestusega eespool tutvusime.

Gotlandiumi — devoni piiri suhtes väidab S c h m i d t (1858, p. 64), et kuna Tammekülas leiduv gotlandiumi dolomiit sisaldab liiva, siis ei olnud olemas settimisvahet, vaid üleminek sündis aeglaselt.

S o k o l o v'i töös leidub andmeid, mis ta kogunud reisul koos P a n d e r'iga, ja nende põhjal loeb Pärnu-Navesti liivakivid devonseiks (1844, p. 345).

G r e w i n g k toob uue pöörde küsimusse. 1859. a. töös ise loomustab ta Pärnu jõe lähemat stratigraafiat järgmiselt (vaba tõlge):

„Võib jälgida aeglast üleminekut siluursest dolomiidist liivakivisse, mida varemalt peeti devonseks ning mis on kaetud ülemluurse savimergliga. Viimane läheb samuti aeglaselt üle vetikaid ning kalafragmente sisaldavaks devonseks saviks ja lubjakaks liivakiviks, millele järgnevad juba tüüpilised keskdevoni liivakivid. Puudub terav piir siluursete ja devonsete moodustiste vahel. Tori alumine liivakivi, samuti ka Navestil esinev liivakivi ja savimergel vastavad Ülem-Saaremaa kihtidele.”

Oma tulemuste alusena loendab ta Tammeküla, Vanaõue, Tohera, Tori põrgu ja Pärnu paremal kaldal Tori köstrimaja kohal tehtud vaatlusi.

1861. a. töös ei esita G r e w i n g k enam uusi andmeid, kuid kinnitab eelmisi seisukohti (p. 494), et Pärnu ja Navesti jõe profiilides

„zwischen dem kieselreichen Pentamerendolomit (Tammeküla) und dem devonischen Sandstein (Tori ja Tohera) -ein 6—8' mächtiges System von abwechselndem Sanddolomit, Dolomitsand, eisenkieshaltigem Thon und Thonmergel lagert, von welchen Gesteinen der Thonmergel (Tori) obersilurische Versteinerungen, wie *Eurypterus*, *Encrinurus punctatus*

(B r ü n n), *Calymmene Blumenbachi* (B r o n g n.) etc. einschliesst. Aus diesem System führt uns (bei Tammeküla) ein versteinungsleerer Dolomitsand nach unten zum Pentamergeldolomit; bei Torgel (Tori) ein entsprechendes, nur thonreicheres Gestein mit *Aulacophycus sulcatus* (E i c h w.) und Schwanzschild-Theilen von *Asterolepis* (E i c h w. und P a n d.) nach oben zum lockeren Sandstein mit denselben Fischresten ohne *Aulacophycus*. In beiden Fällen gehen die Gesteine allmählig ohne irgend schärfer begrenzte Schichtungsfläche in einander über."

Ja järeldab (1861, p. 495), et sellel alal siluurile katkestamata järgnes devon, kusjuures põhjast lõunasse regresseruvat siluuri merd asendas devoni meri, mis oli vaene talatogeenseist, rikas aga terrigeenseist aineseist.

S c h m i d t (1859, p. 4—5) võtab G r e w i n g k'i vaate Pärnu-Navesti liivade stratigraafilisest kuuluvusest gotlandiumisse omaks, loeb aga gotlandiumi kivistisi sisaldavat savimerglit nooremaks — Adavere lademesse kuuluvaks. Ka eitab ta gotlandiumi aeglast üleminekut devoni, mida G r e w i n g k põhjendavat ainult kivimite iseloomu arvestades, faunistlikult aga küsimuse lahtiseks jättes.

Oma hilisemas töös (1873, p. 149—151) kriipsutab S c h m i d t uuesti alla Toris gotlandiumi kivistisi sisaldava mergli kuuluvuse Adavere lademesse, millest ülespoole jääb liivakivi kalajäänustega ning *Aulacophycus*'ega, allapoole aga kivistisvaba gotlandiumi liivakivi. Viimast võidavat jälgida idasse Tammekülani, kus ta aeglaselt üle minevat koralldolomiiti. Pärnu ja Navesti jõel esineva mergli tunnistab ta kõik Adavere lademe vanuseks, kusjuures tähendab, et mergli tüsedus võib kahaneda 15 sm-ni. Nii mergli kui ka liivakivi loeb ta samaseks Pööravere (vaata ka 1881, p.46) ja Jädivere (vaata ka 1881, p. 47) merglitega. Gotlandiumi liivakivist peale Tori leiu ei ole kõnet S c h m i d t'il ega ka G r e w i n g k'il, ning täiesti lahtiseks jääb ta levimine ja genees. Huvitav on alla kriipsutada S c h m i d t'i vastuväiteid G r e w i n g k'ile, et Tori gotlandiumi liivakivi ei või juba sellepärast gotlandiumi kõige ülemisemasse kihtidesse kuuluda, et vastavates kihtides Lääne-Eesti saartel kuskil ei esine liivakivi (1859, p. 5). Kuid sealsamas loeb ta vaieldava liivakivi Adavere lademesse, ilma et oma äsja toodud vastuväidet oma hinnangu puhul rakendaks, — ei leidu ju mujalgi Eesti gotlandiumi nivoodes liivakivi.

Korduvalt leiab S c h m i d t'i poolt kinnitust veel see, et gotlandiumi ja devoni piir on terav (1873, p. 149—151, 1881, p. 55). Siin olgu aga tähelepanu juhitud veel kord gotlandiumi ja devoni piiri asendile G r e w i n g k'i ja S c h m i d t'i järele, mis on kokku võetud alljärgnevas tabeliks:

	P a n d e r	S c h m i d t	G r e w i n g k
keskdevon	liivakivi kalafragmentidega ja <i>Aulacophycus</i> 'ega mergel kalafragmentidega, <i>Asmusia</i> räniliivakivi, <i>Asterolepis</i>	liivakivi kalafragmentidega ja <i>Aulacophycus</i> 'ega	liivakivi kalafragmentidega ja <i>Aulacophycus</i> 'ega
gotlandium	dolomiit	mergel kivististega räniliivakivi dolomiit korallidega	mergel kivististega räniliivakivi dolomiit korallidega

Aeglased üleminekud on tähistatud punktiga, järsk üleminek kahekordse joonega.

P a n d e r (1860, p. IV—VI) aga asub seisukohal, et Pärnu ja Navesti jõel leidub ainult keskdevonseid liivakive ja mergleid, ja tõendab seda andmetega. Ta kirjeldab Tori põrgut, kus mergel kerkida mitu sülda (!) üle veepinna ning laskuda kaugemal jälle veepinnani. Mergel ei ole ühtlane, vaid lubjamergel esineb vaheldumisi plastilise saviga ning mõlemad sisaldavad rikkalikult devonseid kalajäänuseid. Piki jõge allapoole katab merglit liivakivi. Merglit on P a n d e r leidnud *Osteolepis*'e, *Dipterus*'e ja *Glyptolepis*'e soomuseid ning hambaid ja *Asmusia membranacea* P a c h t (= *Estheria marchisoniana* J o n e s). Vändra vasevalu juures esineva liivakivi loeb ta mergli all lamavaks ning nimetab sealt *Asterolepis major*'i leidu. Ka Pärnu jõe paremalt kaldalt Tori kohalt nimetab ta merglit, mis veepinnast suurt kõrgemale ei kerki ning vasakul kaldal esineva mergliga samastatav. Oma vaate

Pärnu ja Navesti jõel esinevate paljandite kohta võtab ta järgmiselt kokku:

„Mit der Annahme der Horizontalität der Schichten... fällt jede Möglichkeit von dem gemeinschaftlichen Vorkommen devonischer und silurischer Schichten weg und es kann nur das eine oder das andere System hier anstehen. Welches von beiden? Wir überlassen es dem Leser hierüber ein entscheidendes Urteil zu fällen. Eine Beobachtung ist offenbar falsch, und alle aus dieser falschen Beobachtung gezogenen Schlüsse und Folgerungen sind falsch. Für uns sind die Gesteine von der Nawastbrücke bis Torgel, wie schon vor zwanzig Jahren, devonisch...“

Säärane erinev suure arvu Pärnu-Navesti alal esinevate paljandite kas otsene või kaudne tõlgendamise püüis kuni viimase ajani.

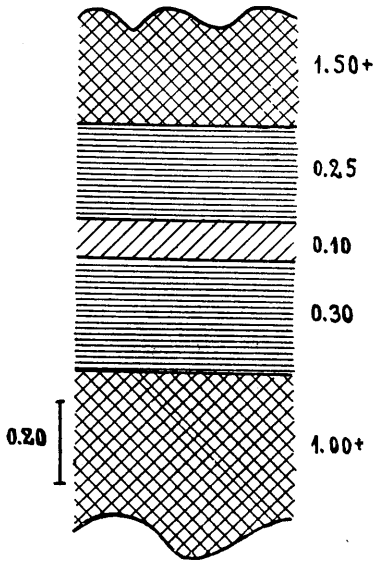
Teadlikult jätsin senini esitamata Pärnu jõe paremal kaldal Tori lähedal leiduvad paljandid alumise ja ülemise paisu vahel.

Lähemal alumisele paisule, K o s e talu kohal paljandub Pärnu jõe paremal kaldal (XV tabel, 14; X tabel, 15. joonis) kuni 2 m tüseduses tihe hall, kergelt rohekas, peeneterane kuni peenekristalline, karbilise murruga, ahtakihine (umbes 0,05 m) dolomiit. Sama dolomiidi jätkamist võis jälgida ka veepinna all vähemalt 0,5 m tüseduses. A. L u h a andmete järele on alumised kihid siiski merglilisemad ning kivistiserikkamad. Pealmisima dolomiidikihi pind osutus tugevasti lainjaks, mida võib panna jääkünde arvele. Lasumiks näib olevat ettevõetud kaevamise järele põhimoreen. Dolomiit esineb lameda kohruna, mille telg risti jõe suunale.

D o l o m i i d i v a n u s e määravad ära temas leiduvad kivistised — *Leptaena rhomboidalis* W i l c k., *Lingula symondsi* S a l t e r, *Spirifer* sp., väikesed *Murchisonia* sp. j. t. (A. L u h a andmed) —, mis kuuluvad kahtlusetult g o t l a n d i u m i. A. L u h a, kes nimetatud paljandiga tuttav, näeb siinse kivimi osalist sarnasust Jaani lademe kivimitega mujalt leiukohtadest, kuid peab seda pigem *Eurypterus*-kompleksi kuuluvaks.

Teine paisudevaheline paljand, õigemini küll paljandite seeria, asub L ü ü s i talu kohal samal kaldal (XV tabel, 15), eelmisest paljandist 500 m kirdesse.

LÜÜSI.



6. joonis. Keskdevoni põhikihte
Lüüsi profiilis.

Kihtide korralikuks jälgimiseks tuli ette võtta kaevamine, mis paljandas järgmise profiili (6. joonis; IX tabel, 14. joonis):

- 1,50+ raudoksüüd kollane, pude, jämedaterane liivakivi, alumises osas punakaskollane ja viiruline,
- 0,25 tume sinkjashall kihitatud mergel,
- 0,10 peeneterane sinkjashall liiva sisaldav mergeldolomiit, kaevami kohal rikutud, mujal rõhtasendis,
- 0,30 roheline savimergel,
- 1,00+ kollane liivakivi.

Piirid üksikute kihtide vahel olid kõik teravad. Püüan siduda

esitatud profiili oma seniste vaatlustega. 1,00+ m kollane liivakivi, mille jälgimine sündis veepinna all, sarnaneb oma iseloomult täiel määral trohhilisk-liivakiviga teistest kirjeldatud paljanditest, kuna 0,30 savimergel ja 0,10 mergeldolomiit kuuluvad vastmainitud liivakivi peal lasvasse vahelduvate mergelsavi ja dolomiitmergli kihtiderühma, seega keskdevoni põhikihtide hulka. Nimetatud kihtide kuuluvuse määramine sündis siin puhtpetrograafilistel ja lasumisiseloomulistel kaalutlustel, sest faunistlikuks kaalutluseks puudus aines. Ometi loen tehtud otsuse küllalt kaaluvaks, sest see tugines, tahan uskuda, küllaldasele selle ala tundmisele.

0,25 mergel ei näi olevat lasuv, vaid ümber settinud. Lõplikku vastust ei taha aga siin anda, olgugi et esitatud seisukoht näib põhjendatud olevat. On ju lamav mergeldolomiit rikutud asendis, mis sellel puhul, kui lasuv mergel ja liivakivi oleksid oma esmaseses asendis, oleks raskesti seletatav. Nii võib 1,50+ m liivakivi lugeda rändpankaliseks, ja et ta väga lähidane 1,00+ m liivakivile, siis trohhilisk-liivakiviks.

Et selle koha peal jääpankad kevadise suurvee ajal alus-

põhja rikuvad, siis võib ka 0,10 mergeldolomiidi rikkeid nende tegevusega seletada, ja kui oletada 0,25 m merglit ta esmaseses settimisasendis, siis tuleb 1,50+ m liivakivi võtta uue liivakivi kompleksina, millega looduses senini kokku pole puutunud, küll aga ülaltsiteeritud kirjanduses. Ta moodustaks siis vahelduvat savimergli ja mergeldolomiidi kihtidel uue lüli, võib-olla tüüpilise Old Red'i alumisi kihte.

Aga antud juhul ei ole niivõrt tähtis 1,50+ m liivakivi kuulus kui just 0,10 mergeldolomiidi vanuse kindlaksmääramine.

A. Ö p i k, kes 1926. a. suvel tutvus nii Kose kui ka Lüüsi paljandiga (1926, p. 7), toob Lüüsi talu juurest järgmise profiili:

lõhestunud hall plaatjas dolomiit, laguneb nurgelisteks tükkideks, kontakt lasumiga (liivakiviga) rüst kaetud, түsedus teadmata,

0,50 sinine, vähe plastiline savi dolomiidimügaratega,

0,50+ pehme sõmer vilgukivine liivakivi.

Veepind.

Selle paljandi kirjeldust on kindlasti mõjustanud Kose paljand, kus Ö p i k'u järele nähtub madala kohruna sinakas kõva, vähe savine dolomiit, mis vastata Lüüsi lõhestunud plaatjale dolomiidile. Minu poolt esitatud Lüüsi profiilis vastab 0,10 mergeldolomiit Ö p i k'u Lüüsi profiili plaatjale dolomiidile. Nii Kose kui ka Lüüsi profile analüüsidest pöörasin tähelepanu nii ühe kui teise kivimi vanuselegi, millest selgus, et ei saa lugeda samaaegseiks Kose dolomiiti Lüüsi mergeldolomiidiga kivimiliselt ega

2. tabel.

Kose dolomiit. Lüüsi mergeldolomiit.

Räni, vilgukivi, silikaadid, savi	7,19%	31,65%
Fe ₂ O ₃ . aq.	0,19	0,56
FeCO ₃	1,04	2,02
MnCO ₃	0,13	0,05
CaCO ₃	51,04	37,33
MgCO ₃	40,17	27,86
NaCl	0,27	0,24
CaSO ₄	—	jäljed
FeS ₂	jäljed	0,24
Kuumutuskadu	0,08	0,18
	100,11%	100,13%

kivistiseliselt. Toonitatud erinevust kriipsutavad alla ka mõlemast kivimist tehtud keemilised analüüsid (2 tabel): Kose paljandis leiduv dolomiit sisaldab ainult vähesel hulgal (7,19%) terrigeenseid aineseid, kuna Lüüsi paljandist pärit olev mergeldolomiit sisaldab eneses suure hulga terrigeenseid osi (31,65%), sealjuures rohkesti räniliiva terakesi.

Õpik jättis hindamata oma profiilide vanuse ning leppis ainult mõlema paljandi sidumisega. Vanemad autorid aga läksid kaugemale: peale Kose ja Lüüsi paljandis esinevate kivimite rööbistamise määrasid nad ära ka nende vanuse, ja nende kahe paljandi ühe- või teissugune hinnang on põhjustanud ka Pärnu ja Navesti ala teiste paljandite kahesuguse hinnangu, nagu selgus kirjandust jälgides.

Kujutan enesele asja järgmiselt. *Grewing* ja *Schmidt* tundsid mõlemat Pärnu paremal kaldal leiduvat paljandit paisude vahel. Gotlandiumi kivistised, mida loendab *Grewing*, on ta leidnud Kose paljandist. Lüüsi mergeldolomiidi, mis talle samuti tuttav, loeb ta sama-aegseks Kose dolomiidiga, s. o. gotlandiumisse kuuluvaks. Samuti luges ta siis mergeldolomiidi all leiduva liivakivi gotlandiumi vanuseks. Teistes Pärnu ja Navesti paljandites leiduvad merglikihid rööbistas ta Lüüsi mergeldolomiidiga, ja nii laienes gotlandiumi mõiste teistegi paljandite peale. Sama rada käis ka *Schmidt*.

*Pander*ile oli tuttav Lüüsi paljand; võib kahelda, kas ta Kose paljandit tundis, või aga ei leidnud ta sealsest dolomiidist gotlandiumi kivistisi. Küll aga leiab ta Lüüsi mergeldolomiidist või vastavatest kihtidest teistes paljandites keskdevonseid kivistisi, samuti ka lamavast liivakihist. Muidugi luges ta nii merglit kui ka lamavat liivakivi keskdevonseiks.

Nii näib tekkinud olevat ühtede ja samade kihtide kahesugune hindamine selle tõttu, et lähistikku asuvaid paljandeid on ekslikult rööbistatud. Kuid äärmusesse on kaldunud *Pander*, kui ta väidab, et Pärnu ja Navesti jõel esineb kas ainult gotlandium või aga keskdevon. Ometi selgus ju, et praegu vähemalt Kose paljandis esineb gotlandium selgejoonselt ning sedavõrt jääb *Grewing*'i ja *Schmidt*'i väitest — gotlandiumi esinemisest Pärnu-Navesti alal — püsima. Kõigis teistes paljandites aga esineb keskdevon, nagu seda toonitas *Pander*.

Selle tulemusega langeb muidugi ära ka gotlandiumi liivakivi olemasolu. Ühes viimase asjaoluga tuieb riivata aga *Doss*'i seis-

kohti (1907, p. 82, 100, 102), mille järele leiduda Pärnus üle 20 m tüseduste Saaremaa ja Jaani lademete all liivakivi ning mis vastata Tori juures leiduvale *Grewink*'i gotlandiumi liivakivile, mille olematust just äsja sai toonitada. *Doss*'il kasutada olnud sügavpuurimiste ainesest selgub, et nende puuraukude kohta, milles ta kindlaks teeb gotlandiumi liivakivi — *Waldhofi* puuvälja ja *Kopp*'i Pärnus —, olid tal kasutada ainult protokollid, mis koostatud kaevumeistri resp. kaevumeistrite poolt. Sääraseid andmeid ei saa kunagi küllaldaselt usaldada, mida *Doss* isegi tunnistab, kui ta neljas varem asunud puuraugu profillis protokollitud liivakivi dolomiidiks loeb (p. 80—82). Ülevahtimiseks kahes profillis aga, esimeses 1,83 m, teises 1,22 m tüsedused liivakivid jätab ta liivakivideks. Jääb mulje, et see on sündinud ainult selleks, et Pärnu puuraukudest leida *Grewink*'i gotlandiumi liivakivi. Ei ole mingit alust neid kahte, puurimisprotokollides liivakividenähtena märgitud kihti teisiti hinnata kui kõiki teisi protokollides tähistatud liivakive, s. o. lugeda neid dolomiitideks. Nii ei paku ka Pärnu puuraukude materjali gotlandiumi liivakivi olemasoluks, igatahes mitte selles nivoos, kust otsib teda *B. Doss* — Jaani ja *Adavere* lademe piiril.

Võttes kokku Pärnu-Navesti alal tehtud uurimusi selgub, et tüüpilise gotlandiumi ja tüüpilise keskdevoni liivakivi vahele tungib kihtide seeria, mis oma kivistite poolest kuulub küll keskdevoni, kuid vajab fatsiaalselt erinevuste tõttu sellest eraldamist iseisvaks ühikuks. Tulemus on sama, mis Narvagi alal, ja nagu juba tähendatud, lasevad mõlema ala setted end stratigraafiliselt siduda. Gotlandiumi setteid paljandus Pärnu jõel ainult paremal kaldal Kose talu kohal. Gotlandiumi liivakivi puudub.

Võrtsjärve ala.

Keskdevoni põhikihtide keskmiseks paljandumisalaks osutub Kolga-Jaani väikevoorte ala põhja pool Võrtsjärve. Seljakutena või künnistena esinevad loode-kagu voored koosnevad peamiselt põhimoreenist, osalt aga ka glatsifluviaalsest ainesest. Vooreala lõuna- ja kirdeosas võtavad pinnaehitusest osa veel Suur-Võrtsjärve setted liiva, mergli ja savi näol. Kõigi nende lahtiste ainete

tüsedus tõuseb 15 meetrini. See jää- ja pealejääaegsete setete suur tüsedus põhjustab aga aluspõhja loomulikkude paljandite väikese arvu.

Kuid ala on tihedalt asustatud ja tänu rohketele üksikõuedeale on kaevude asetus sobiv selleks, et nende läbilõikude najal selgitada aluspõhja iseloomu. Kaevude profiilide kirjeldused tuli ammutada kohalikelt elanikelt. Seesugusel ainesekogumisel tekkis küsimus, kuivõrt võib neid andmeid kasutada, sest ei olnud otsesest võimalust kontrollida, kas kaevamise või puurimise juures läbisutatud kihte nii kivimiliselt kui lasuvuseliselt küllalt täpsalt on hinnatud. Kogutud andmete kasutamiskõlbulikkuse otsustas järgmine arutus: kui terve rea eraldiseivate kaevude profiilid, mida kirjeldanud pealegi erinevad inimesed, sisuliselt näitavad ühtivusi, siis lubab see oletada geoloogiliste elementide õiget tõlgitsemist mitteteadliku vaatleja poolt ning saadud andmeid võib teatud ettevaatusega tarvitada.

Keskdevoni kuuluvaid kihte leidub Võrtsjärve alal loomulikult paljandunult ainult järve põhjakaldal n. n. V a r e vare ümbruses (XVI tabel, 83). Seal võib madala veega jälgida vees seismisest pehmenenud savikihte ja lahtiste tükkidena rohekas-halli, kohati ka violetikat vilgukivisaldavat dolomiitset liivakivi. Sama leiukohta mainib ka M ü h l e n (1918, p. 49). Ta on seal ka puurimise ette võtnud, mille järele on savi paksus 2,4 m ning mille all esineda pealpool kollakaspunane, allpool aga valge liiv. Liiva lähem iseloomustus ja vanuse määramine puuduvad.

Kõik teised andmed keskdevoni kohta on kogutud kohalikelt elanikelt. Selgus, et enamik sügavaid kaeve läbivad liivakivi ja savi, mis mõlemad kuuluvad keskdevoni. Mõne hiljuti kaevatud kaevu juures võis tutvuda väljakaevatud ainesega, nagu P a r i k a l (XVI tabel, 71) ja U u g e l (XVI tabel, 81). Kivistitest leidis *Lingula bicarinata* K u t. ja keskdevoniseid kalajäänuseid. Olulisemaks täheldiseks osutus liivakivi ja savi vahelduv kihitus, kusjuures läbilõikude alumised liivakivi-kihid on paksemad kui ülemised, savikihid näitavad aga vastupidist tüseduse vahekorda. Sarnase kihtide korduvusega võis tutvuda P i k a l e (XVI tabel, 63) puurkaevu profiilis, kus 7 m kruusase saviräha all leidub 17 m tüseduses vahelduvaid liivakivi- ja savikihte, mille all lamamina 15 m gotlandiumisse kuuluvat lubjakivi läbi on puuritud. Ka J a a n u s e (XVI tabel, 65) puurkaevus esineb 12,5 m tüseduse põhimoreeni all 12,5 m vahelduvaid liivakivi-

ja savikihte, kuna lamavat lubjakivi 10,5 m түseduses läbi on puuritud.

Teatud kihtide vahelduvust võis tähele panna juba Narva alal, selgejoonelisemalt aga Pärnu-Navesti alal keskdevoni põhikihtide nivoos. Arvestades Võrtsjärve alal esinevate liivakivide ja savi iseloomu võib neid samastada juba tuttavate keskdevoni põhikihtidega. Kui võrrelda Võrtsjärve kivimeid Pärnu-Navesti omadega, siis torkab silma ka trohhilisk-liivakivi puudumine, mis leidis veel Tammeküla juures. Mergliterülm, mis tunduvalt suuremas түseduses tundub, on fatsiaalselt muutunud. Võrtsjärve alas valitsesid settimistingimused, mis võimaldasid suuremat terrigeense ainese juurdevoolu kui Pärnu-Navesti alal ühelt poolt ning Narva alal teiselt poolt. Siinsed setted on tekkinud enam rannalähedasel alal või tõenäolisemalt terrigeense ainese suurema transpordivoolu läheduses. Sellel ajal, kui Pärnu-Navesti alal settis dolomiitmergel, mis tugevasti talatogeenseid aineseid sisaldab, tekkis Võrtsjärve alal pea puhas savi. Samasuguse võrdluse kannatab välja ka teine setete paar: Pärnu-Navesti ala mergel-savi ja Võrtsjärve ala pea ühtlase koostisega rohekashall liivakivi.

Keskdevoni põhikihte leidub ka enam lõuna pool. Suislepa mõisas ettevõetud puurimine (Mühlen 1918) näitas, et ka seal keskdevoni tüüpilise punase liivakivi all leidub 23,7+ m түseduses põhikihtideks loetavaid vahelduvaid liivakivi- ja savikihte.

Mühlen toonitab omas Tartu geoloogiat käsitlevas töös (1912), et alumisimad keskdevoni kihid Tartu kohal iseloomustuvad valitsevate savi- ja merglikihtide näol, ja tähendab, et tõeliselt tuleb neid kihte eraldada tüüpilisest Old Red'ist (p. 12).

Esitatust vist peaks jätkuma selleks, et lugeda õigustatuks keskdevoni põhikihtide kui iseseisva stratigraafilise ühiku käsitlemise, ühiku, mille levimine haarab terve keskdevoni avamuse põhjaosa Eestis.

Regionaalne osa.

Ajaloolisi andmeid.

Esimeses osas sai puudutada ainult neid paljandeid, mis olid eriti iseloomulised keskdevoni põhikihtidega tutvumiseks. Aga on veel terve rida vähem olulisi keskdevoni põhikihtide paljandeid, mille esitamine stratigraafilises osas oleks mõjunud koormavalt. Ainult osalise paljandite loendamise tõttu ei saanud siis ka käsitleda keskdevoni lasuvust gotlandiumil resp. ordoviitsiumil. Käesolevas osas tuleks anda siis vastused ülesseatud küsimustele.

Teisest küljest võimaldab kõigi paljandite jälgimine aga ülevaate keskdevoni avamuse põhjapiirist.

Vist rohkem kui ühegi teise Eesti stratigraafilise ühiku avamuse piiri kallal on Eesti geoloogia uurijad tegelenud gotlandiumi ja keskdevoni piiriga. Vaatamata sellele ei ole nimetatud piir kaugeltki püsivaimeline. Vaadeldes senini ilmunud Eesti ala geoloogilisi kaarte selgub (XIV tabel), kuivõrt suuri erinevusi pakuvad üksikute autorite poolt tõmmatud piirjooned. Sellel nähtusel on oma põhjused. Keskdevon, moodustudes püedaist kivimeist, osutus heaks söödaks mannerjää kündeale ning andis rikkalikku moreeniainest. Selle tulemusena omandas avamuse piir suurema sopilisuse ning jääksaarestiku, kui see omane kõvemate kivimite avamustele. Ühtlasi kattus piirala kohati tüsedalt jää kuhjatisainesest. Tänu viimasele asjaolule püsis keskdevoni paljandite arv põhjapiiri lähiduses tagasihoidlikus suuruses. See muudugi raskendas tööd ning võimaldas subjektiivsel hinnangul enam esiplaanile kerkida, kui see asjale vahest kasuks oli.

Enam-vähem kindlailmeline keskdevoni avamuse põhjapiiri tõmbamine sünnib M u r c h i s o n'i¹⁾ poolt 1 : 5 880 000 mõõdu-

1) Vanemaist andmeist olgu nimetatud:

T. H. Strangways'i	1 : 7 000 000	mõõdune Venemaa geoloogiline kaart	1822 ;
M. Engelhardt'i	1 : 500 000	„ Eesti ja Liivim. „ „	1830 ;
G. Helmersen'i		Venemaa „ „	1841.

sel Venemaa geoloogilisel kaardil (1846), mille piir läbib järgmisi kohti: Tõstamaa—Tahkuse—Suure-Jaani—Võisiku—Tammiku — sealt kaares ümber Peipsi loode- ja põhjakalda Narva jõe.

Schmid't'i (1858) piir algab Audru lähedalt ning kulgeb üle Vändra mõisa (Pärnu jõel) — piki Navesti keskvoolu, et pöörduda siit lääne poolt Parika järve Võrtsjärve põhjakaldale — piki Suur-Emajõe ülemvoolu, Amme jõge ja Koosa järve suubuda Peipsisse. Devoni levimises küsitava alana märgib ta järgmise, mis lõunas piiratud vast-antud joonega, põhjas aga: Navesti jõelt Võisikule — Pedja lõikumine Kursist lõunasse — Mõisamaa—Torma—Omuti Narva jõel. See kindlusetus oli Schmid't'il tingitud vähesest leiukohtade arvust idas ning sealsest tüsedast kvartäärkattest.

Sama kindlusetult esineb ka Grewingki oma esimesel 1 : 1 200 000 mõõdusel Ida-Baltikumi kaardil (1861), kus tal leidub gotlandiumi ja keskdevoni vaheline ala. Keskdevoni kindla põhjapiiri tõmbab ta läänes, alates põhja pool Tõstamaad—Audru—Tori—Riisa—Sürgavere—Kolga-Jaani—Kursist lõunasse—Mõisamaa—M.-Magdaleena—Kodavere. Grewingki märgib esimesena oma kaardile keskdevoni jääksaari Tahkuses, Uue-Vändras, Kursis, Omutis ja Borovnjal. Omuti leiukoha kohta tähendab ta, et üksiku paljandi põhjal ei ole ta õigustatud otsustama suurema ala aluspõhja ehituse üle ja sellest lähtudes olevat ta jätnudki põhjapoolseimad keskdevoni leiud eraldatult püsima.

18 aastat hiljemini ilmub Grewingki Läänemeremaade kaardi teine väljaanne 1 : 600 000 mõõdus (1879) ja sellel tõmbab ta keskdevoni piiri julgemalt ning eelmisest tunduvalt põhja poolt. Piiriks on nüüd väikeste muudatustega eelmisel kaardil märgitud gotlandiumi lõunapiir vastu ülemineku-ala: Paatsalu—Halliku—Tahkuse—Tammeküla—Navesti—Pilistverest lõunasse — Võisiku—Tammiku—Mõisamaa—Kodavere. Erandiks seni-seile ja ka hilisemaile autoreile haarab ta keskdevoni alasse ka Tõstamaa—Tori—Paatsalu kolmnurga, mis kaetud tüsedate kvartäär moodustistega, mille tagajärjel on selle osa aluspõhja tõlgitsemine raskendatud.

Jätan tähistamata 1897. a. ilmunud Euroopa-Venemaa geoloogilisel kaardil esineva piiri kui väga üldistatud ning toon vaid 1915. aastal ilmunud Euroopa-Venemaa kaardil (1 : 6 300 000) märgitud piirjoone, mis erineb senistest selle poolest, et ta keskdevoni alast välja jätab Audru ümbruse. Ta algab Pärnust, lä-

heb põhja pool Pärnu jõge Tahkuseni—Kaansoo — piki jõge Navestini — Kursi—Mõisamaa—Kaiu järve lõunakallas — Kodavere.

H a u s e n (1913) (1 : 1 260 000) märgib piirina Tõstamaa—Tahkuse—Kaansoo, mõlema viimase vahel terav looge edelasse — Kaansoost lõuna poolt Navesti jõge Navestini — sealt põhja poolt jõge — Võisiku — põhjakaarega Tammikule — Kuremaa—Kaiu —Kodavere—Vasknarva. Tema piirjoone iseloomuks on tugev põhjapoolne asend.

W i n k l e r (1922) (1 : 2 000 000) tõmbab piiri järgmiselt: Pärnu — piki Pärnu jõge Jõesuuni — Navestini lõuna poolt Navesti jõge — edasi piki jõge — Võisiku — lõuna poolt Kursit — Mõisamaa—Kaiu järv — Kodavere.

B e k k e r (1923) (1 : 2 000 000) algab samuti piiriga Pärnust — siit põhja poolt Pärnu jõge Torini — lõuna poolt Navesti jõge Navestini, lähenedes jõeale Kaansoo, Tammeküla ja Navesti juures — Kursi—Omedu. Peipsi põhjakaldal oleva kolmnurga Kauksi—Omuti—Vasknarva vahel märgib ta küsitava devonina.

T i l s t e n ' i (1926) piir kujutab oma idaosas hüpet tagasi M u r c h i s o n ' i piirile: Narva jõgi Verhneje Seloo kohal — Tudulinna—Kursi—Pilistvere lähedusest Pärnu jõe vesikonna piiridesse — siit piir kuni Kaansooni lõuna poolt Navesti jõge — lõikab viimast Kaansoos, et jõuda Pärnu jõeale Võiera küla kohal — Võierast Pärnu jõe paremat kallast mööda Sindini — lõikab Sindi kohal jõge ja võttes edelasuuna kulgeb Rae kohal merde. Siin esimest korda on keskdevoni põhjapiir tema lääneosas surutud tugevasti lõunasse.

B o c k ' i (1869) 1 : 840 000 kaardil on Peipsi põhjarannik kuni Gorodenko ojani märgitud devonina, Narva jõe paremal kaldal algab piirjoon aga alles Perevoloki juures.

M ü h l e n (1912) viib piiri Kursist piki Pedja jõge Võrtsjärve põhjakaldale ning sealt kaares Navesti jõeale, kuna ta muu osa piirist riivamata jätab.

M i e l e r (1926) (1 : 1 000 000) puudutab Vana-Võrtsjärve ala, kus ta piiri viib Võisiku—Kursi vahel Põltsamaa ja Pedja jõe ühinemiskohani lõuna poole.

R e i n w a l d t (1927) (1 : 126 000) tähistab täpsamalt Narva alal keskdevoni levimise jääksaartena.

Peale nimetatud andmete on veel teisi, aga need ei muudaks saadud muljet [nagu S c h m i d t (1882), R a y m o n d (1916) j. n. e.].

Esitatud ainesest selgub, kuivõrt mitmekesine on olnud keskdevoni põhjapiiri tõmbamine, ja kui teada, et vanematest autoritest tundsid tervet piiri isiklikkude vaatluste najal ainult Schmidt ja Grewing, üldiselt aga piiriamisel ära kasutati varemaid kirjanduslikke andmeid, siis selgub veel rohkem, missuguse agarusega küsimuse lahendamisele on asutud. Alles viimasel ajal võib märgata piiritõmbamises tagasihoidlikumat meeoleolu; ümberkorraldusi toimub ainult neil kohtadel, kus uusi vaatlusi on toimetatud.

Üksikuid piire vaadeldes torkab silma üksikute osade suurem labiilsus, nagu Audru lähem ümbrus, Võrtsjärvest põhjasse jääv ala ning Peipsist põhjasse jääv osa. Nende alade juures tuleb alljärgnevasi pikemalt peatuda.

Pärnu-Navesti ala

(XV tabel).

1. Audru oja.

Schmidt, 1858, p. 67 — oja sängis devoni liivakivi.

Grewing, 1861, p. 486 — devon.

Olgugi et mõlemad autorid nimetavad Audru oja devoni leiukohtana, jääb devoni levimine siin ometi küsitavaks. 1928. a. nimetatud ala külastades ei läinud mul korda leida mingit paljandit. Ka ei teadnud kohalikud elanikud liivakivi esinemisest midagi. Seega ei saa seda leiukohta aluseks võtta kui kindlat tunnust devoni pidevas levimises kuni Audruni. Äärmise võimalusena võiks siin arvestada devoni jääksaart, sedagi küsimärgina. On ju ala iseloomustajaks tüse moreenkate ning pole võimatu, et devoni liivakivi esineb siin koguni rändpankana.

2. Pärnu linn.

Doss, 1907 esitab 11 puuraugu andmed, mis aja jooksul tehtud Pärnu linnas ning Waldhofis ja milles tõuseb mitmesuguste kvartäärmoostuste tüsedus umbes 30 m, sügavamal aga esineb gotlandium. Nende puuraukude najale tugeses võib keskdevoni põhjapiiri julgesti Pärnust lõunasse asetada.

Tilsten, 1926, p. 33, 35 — gotlandiumi minimaalne absoluutne kõrgus — 25 m.

3. Surju, Reiu jõel.

Grewing 1861, p. 486 — keskdevon.

Selle paljandi asend Pärnu lahe ääres on põhjapoolsem, milles nimetatakse keskdevonit.

4. Sindi vabriku puurkaev, Pärnu jõe vasakul kaldal.

Tilsten 1926, p. 35 — gotlandiumi absoluutne kõrgus — 18,5 m ehk 28,07 m sügavusel puurkaevu suust arvates kvartäärkuhjatise all:

7,62 m	sõmer liiv ja savi,
2,74	rähk,
6,41	liiv,
3,05	savine lubjakivi,
1,52	lubjakivi,
3,05	jäme rähk,
3,07	peen rähk,
15,25	basalt.

Kuigi puuraugus on märgitud basalt, tuleb viimast mõista gotlandiumisse kuuluva lubjakivina, võib-olla ka dolomiidina, nagu teeb seda Tilsten (1926, p. 33).

5. Sindi raudteesild Pärnu jõel, 16,8 km Pärnust.

S. B. 1926 — keskdevon läbistatud nii paremal kui ka vasakul kaldal tehtud puuraukudes. Üks paremal kaldal asuvatest puuraukudest läbib järgmisi kihte:

0,90 m	muld,
0,70	punane savi,
0,60	sinine savi,
0,30	sõre liiv,
1,85	peen savine liiv,
0,80	savirähk,
0,15	peen liiv,
1,70	kõva kivistunud savirähk,
1,40	liiv,
1,10	kõva kivistunud savirähk,
1,40	punane liiv,
3,30	liivakivi.

Kõva kivistunud savirähk esineb ka teistes puuraukudes ning A. L u h a poolt toodud mõned kivimipalad, mis silla ehitusel välja kaevatud, tohiksid pärit olla sellest savirähast. Kivim sarnaneb tugevasti mergeldolomiidiga keskdevoni põhikihtide seeriast. Arvestades 4. ja 5. leiukohta jookseb keskdevoni põhjapiir mõlema vahel Pärnu jõe paremalt kaldalt vasakule (Tilsten, 1926, p. 29).

6. Kärsa küla, Kuke talu kohal Pärnu jõe vasakallas.

K. O. — keskdevoni põhikihid (v. str. osa, p. 32).

7. Junsti küla kohal Pärnu jõe paremal kaldal.

K. O. — keskdevoni põhikihid (*Aulacophycus*-liivakivi) paljanduvad vähemal ulatusel kruusase põhimoreeni all.

Samal kaldal asuva N a s v a oja vasakul kaldal paljanduvad järgmised kihid:

K. U. T. — *Aulacophycus*-liivakivi:

0,45 m muld,

0,40 kollakas savirähk, väikeste lubjakivi-tükkidega,

0,05 tume sinkjas savi ja liivakivi,

1,35 sinihall pude liivakivi,

1,20 pude, paremini kihitatud liivakivi,

— heledam liivakivi.

8. Kurina oja suudmest umbes 100 m alla voolu Pärnu jõe vasakul kaldal.

K. O. — *Aulacophycus*-liivakivi 3,00+ m түseduses (v. str. osa, p. 33).

9. Taali asunduse kohal, Pärnu jõe põhjas ja vasakul kaldal.

Tilsten, 1926, p. 33 — Pärnust 23,8 km kaugusel jõesängis nähtub gotlandium, mis selle koha peal moodustab nõrga kohru. Viimane madaldub aeglaselt üles voolu ja alla voolu kuni Sindini, Sindist edasi järsku. Gotlandiumi ülemise pinna absoluutne kõrgus 0,98 m.

Tilsten, 1926, p. 34, K. U. T., K. O. — vasakul kaldal *Aulacophycus*-liivakivi (v. str. osa, p. 31).

10. Sohlo küla kohal Pärnu jõe paremal kaldal.

K. O. — *Aulacophycus*-liivakivi (v. str. osa, p. 34).

11. Oore talus samanimelises külas.

K. U. T. — *Aulacophycus*-liivakivi. 4,4 m lahtise ainese all leidub 7,5 m pehme ja kivinditeta liivakivi. Seega küünib nimeetatud liivakivi Pärnu jõe paremal kaldal pisut põhja poole.

12. Torikirikumõisast veidi alla voolu Pärnu vasakul kaldal.

K. U. T. — keskdevoni hall pude liivakivi.

K. O. — *Aulacophycus*-liivakivi (v. str. osa, p. 34).

13. Toripõrgu Pärnu jõe vasakul kaldal Tori surnuaia kohal.

Schmidt 1858, p. 65, 67; 1859, p. 4—5; 1866; 1873; 1881, p. 55 — keskdevon.

Grewingk 1859, 1861, p. 486, 494; 1879 — keskdevon.

Pander 1860, p. IV—VI — keskdevon.

Tilsten 1926, p. 34 — keskdevon.

K. O. — *Aulacophycus*-liivakivi (v. str. osa, p. 33).

See on tuttavamaid keskdevoni põhikihtide paljandeid mitte üksi Pärnu-Navesti alal, vaid tervel põhikihtide esinemisalal Ees-tis. Ta on leidnud ka kõigi autorite poolt ühtlase tõlgenduse.

14. K o s e talu kohal (Ore külas), Pärnu jõe paremal kaldal.

S c h m i d t 1859, p. 4—5; 1873, p. 149—151; 1881, p. 46 — gotlandiumi kuuluv mergel (v. str. osa, pp. 41—43).

G r e w i n g k 1859, 1861, p. 494 — gotlandiumi kuuluv mergel (v. str. osa, pp. 42—43).

Ö p i k, 1926, p. 7 (v. str. osa, p. 47).

L u h a 1927 — gotlandium (v. str. osa, pp. 45—46).

K. O. — gotlandium (v. str. osa, p. 45).

15. L ü ü s i talu kohal (Ore külas), Pärnu jõe paremal kaldal.

P a n d e r 1860, p. IV—VI — keskdevoni kuuluv mergel ja selle all lamav liivakivi.

Ö p i k, 1926, p. 7 (v. str. osa, p. 47).

L u h a 1928; K. O. — keskdevoni põhikihid (v. str. osa, p. 46).

Need kaks leiukohta põhjustasid tõenäoliselt Pärnu ja Navesti paljandite lahkumineva hinnangu kirjanduses (v. str. osa, p. 48).

Mis puutub gotlandiumi esinemisse Kose talu juures, siis leiab see seletuse kiirest languse muutuvusest. Ka paljandi juures on näha, et kihid moodustavad nõrga kohru ning tänu sellele juba õige lühikese maa jooksul ruumi annavad keskdevoni põhikihtidele Lüüsi talu kohal ja Tori põrgus üles voolu, Ore külas aga alla voolu. Samasuguse kohrulise gotlandiumi kerkimisega oli võimalik tutvuda juba eespool Tilsten'i andmete põhjal Taali juures. Näib üldine nähtus olevat, et gotlandiumi pealispind vastu devonit, on lainjas ja seda kohati teravalt, mida võib seletada gotlandiumi abrasiooni ja erosiooniga, enne kui settima hakkasid devonsed setted. Kuid välistööde jätkamine peab näitama, kas siin ka keskdevonsed kihid kurrutatud ei ole, samuti nagu gotlandiumi setted.

16. T o i a talu samanimelises külas.

K. U. T. — 3,5 m sügavusel keskdevoni liivakivi.

17. T o r i a l e v i s t üles voolu Pärnu jõe paremal kaldal.

T i l s t e n, 1926, p. 34 — keskdevoni liivakivi.

K. O. — *Aulacophycus*-liivakivi (v. str. osa, p. 34).

18. Levi küla kohal, veskist allapoole, Pärnu jõe vasakul kaldal.

K. O. — kruusase põhimoreeni (?) all kuni veepinnani viir-savi.

S. B. — Altmaa talu vastas 5,54 m sügavusel kvartäärainese all gotlandiumi lubjakivi:

- 0,40 m muld,
- 0,10 liiv ja peen kruus,
- 0,20 tihe kuiv kruus rohke sinise saviga,
- 1,67 savine liiv kivikildudega,
- 1,14 kollane ja kollakashall liiv,
- 0,40 liivane savi puhta savi vahekihtidega,
- 0,30 hall liiv,
- 1,04 kruus,
- 0,40 lubjakivi = gotlandium.

Tilsten 1926, p. 25 — jõe kaldal liivakivi, mis kuuluvat keskdevoni. Kas ei ole kivimi hinnangus eksitus sündinud?

19. Navesti-Jõesuu ühismeierei puurkaev.

Puurkaevu läbilõigu kirjeldus antakse Tilsten'i poolt 1926, ja K. U. T. poolt, kuid erinevalt, mille tõttu siin raske on otsustada, kas siin on tegemist gotlandiumiga või aga keskdevoniga.

K. U. T. esitab järgmised andmed:

- 0,3 m muld,
- 3,0 kivisegane ja kõva saviliiva rähk,
- 15,0 kõvad kihid, kas üksikud kihid või lubjakivi,
- 6,0 kõva kivisarnane kiht, mida puurid ei taha võtta,
- savisegane liiv.

Tilsten'i 1926, p. 35 andmete järele leiduvat puuraugu põhjas lahtise ainese all gotlandiumi lubjakivi 3,05 m tuseduses. K. U. T.'i profiili ebamäärasust arvestades kaldub suurem poolehoid Tilsten'i andmetele, mille järele siis Tori-Jõesuu aluspõhjaks tuleb gotlandiumi lugeda.

20. Toherustlände Navesti jõe vasakul kaldal.

K. O. — veepinnal esineb tihe peeneterane valkjashall liivakivi, milles leidub vähesel hulgal *Aulacophycus sulcatus* Göpp.; sellest kõrgemal esineb pude, valkjas, osalt raudoksüüd-kollakas põimjaskihine tihe liivakivi. Ei ole raske neis liivakivides ära tunda *Aulacophycus*-liivakivi.

21. Toheru küla kohal Navesti jõe mõlemal kaldal.

K. U. T. — keskdevoni liivakivi.

K. O. — trohhilisk- ja *Aulacophycus*-liivakivi (v. str. osa, p. 34).

Grewing 1859 — gotlandiumi mergel keskdevonse liivakivi all. Tõeliselt pole siin gotlandiumi olemas.

22. Tilleoja.

K. U. T. — keskdevoni liivakivi.

K. O. — keskdevoni põhikihte (v. str. osa, p. 35).

23. Riisa küla kohal Halliste jõel.

Grewing 1861, p. 486 — keskdevoni liivakivi.

S. B. 1924 — 8 km kaugusel suudmest, Riisa külas, Jüritoa talu kaevus leidub 7,93 m sügavusel liivakivi, mis kuulub devonisse. Huvitavad on samas külas asuva Aadujaani talu kaevu andmed, mille järele kaevu sügavuse ulatusel — 32,5 m — esineda ainult lahtine aines.

Viimaste profiilide andmeist tuleb järeldada keskdevoni puudumine Levi küla lookes Pärnu jõel ja Tori-Jõesuu lähemas ümbruses. Keskdevoni põhjapiir tuleb tuua üle Pärnu jõe põhja pool Tori alevit, kust ta otse idasuunas Navesti jõe jookseks, sellest üle siirduks ning siis käänaku kirdesse teeks.

24. Tahkuse, Pärnu jõel.

Grewing 1861, p. 494 — keskdevon.

Tilsten 1926, p. 34 — Puhke-Nõmme talu kohal mõlemal kaldal umbes 1,5 m üle veepinna, esineb keskdevoni liivakivi.

K. O. — 1926. a. suvel seda ala läbides otsisin asjatult keskdevoni paljandeid. Kaldad on madalad ja lamedad, paaris kohas nähtub maalibisemise tõttu põhimoreen, pisut enam põhja, Kaava-soo poole, selle all ka varve. Küll ei loe ma keskdevoni esinemist võimatuks, kuid ta esineb siin jääksaarena, kuna ümbritsev tasane ala on kaetud tüsedate kvartäärmoodustistega.

25. Elbi küla, Kuuse talu suurkaev.

K. U. T. — 3,5 m sügavusel 3,0 m kollakas kivinditeta lubjakivi, mis kuulub gotlandiumi.

26. Maalusaare talu.

K. U. T. — gotlandiumi lubjakivi 12 m sügavusel, keskdevon puudub.

27. Vihter-Linnu-Piista-Kullamaa.

K. U. T. — nimetatud ala aluspõhjaks umbes 7 m sügavusel gotlandiumi lubjakivi.

28. Voldemari talu kaev Piista külas, 1 km kaugusel Pärnu jõest.

Tilsten 1926, p. 34 — umbes 2 m diluviaalliiva all kõva liivakivi, mida ta keskdevonseks loeb.

29. Linnu alt-talu puurkaev Pärnu jõe vasakul kaldal.

Tilsten 1926 — esitatakse kahe sugune aines. Kaevuprofilide loendis leidub järgmisi andmeid (p. 36):

1,52 m liiv,
7,62 savi,
1,52 lubjakivi.

Samas töös toonitatakse aga keskdevonse kõva liivakivi esinemist samas kohas (p. 34). Näib, et siin tegemist on eksitusega, sest et liivakivi esineb Linnu pealt-talus, siin aga ainult gotlandiumi leidub.

30. Viitra asundus, Reiman'i puurkaev, 100 m kaugusel Pärnu jõe paremast kaldast.

Tilsten 1926, p. 36.
6,71 m andmed puuduvad,
1,83 liiv,
0,61 rähk,
4,57 lubjakivi.

K. U. T. — antakse sama puurkaevu profil ning märgitakse lubjakivi peal 2,20 mereliiva, milles võiks näha keskdevonit. Ent õigem on lubjakivi peal lasuv aines lugeda kõik lahtiseks ning ala gotlandiumi aluspõhjaks.

31. Kääraküla.

K. U. T. — umbes 9 m sügavusel gotlandium:
0,15 m muld,
1,00 pruunikas liiv,
4,00 kollakas kihitatud savi (varvid? K. O.),
1,50 savirähk,
2,50 ?
— lubjakivi.

32. Selitumatalu, Kristjani külas.

K. U. T. — gotlandiumi lubjakivi 0,40 m sügavusel.

33. Vene-Kuusiku talu, Kristjani külas.

K. U. T. — gotlandium 4—5 m sügavusel.

34. Väandra jõgi Väandra mõisast Rojani.

Schmidt 1858, p. 66; K. U. T. — gotlandiumi lubjakivi

35. Kalmaruküla.

K. U. T. — gotlandiumi lubjakivi 4 m sügavusel.

36. Kadjaste küla.
K. U. T. — gotlandiumi lubjakivi umbes 1 m sügavusel.
37. Mädara küla.
K. U. T. — gotlandiumi lubjakivi umbes 4 m sügavusel.
38. Ori küla
K. U. T. — gotlandiumi lubjakivi 7 m sügavusel.
39. Kärü jõgi Säästla juures.
Schmidt, 1858, p. 144 — gotlandium.
40. Uue-Vändra, Kärü jõe suudmes.
Schmidt, 1858, p. 66 — gotlandium.
- Viimati esitatud paljanditest selgub terve lähema ümbruse gotlandiumine aluspõhi. Samuti näib see moodustuvat ka Pärnu-Navesti kolmnurgas, kus esineb tugev kvartäärkate, peamiselt viirsavide näol.
- Grewing, 1861, p. 494; Tilsten, 1926 — keskdevon.
- Liivakivi esinemine näib olevat alles allpool paisu, kuna kõrgemal jõe sängis Tilsten gotlandiumi toob.
42. Linnu pealt-talu Võiera külas, Pärnu jõe paremal kaldal.
Tilsten, 1926, p. 36:
1,22 m liiv,
2,44 savi,
7,93 rähk,
0,61 liiv vilgukiviga, mida ta keskdevoniks loeb.
43. Andrese talu puurkaev Võiera külas, Pärnu jõe paremast kaldast 130 m kaugusel.
Tilsten, 1926, p. 37:
1,83 m liiv,
2,13 savi,
3,35 rähk,
9,44 liiv vilgukiviga, }
0,61 liivakivi, } keskdevon,
2,74 vettpidav liiv, }
5,18 lubjakivi = gotlandium.
- Kaevus on gotlandiumi ülemise pinna abs. kõrgus 7,87 m, sama talu kohal Pärnu jõe põhjas üle 20 m, ilma et ta keskdevonist kaetud oleks. Siin on jällegi näide gotlandiumi predevonsest vahelduvast reljeefist.
44. V. Aleksandri kooli puurkaev Mädara jõe ääres.
Tilsten, 1926, p. 35:

3,05	m savi,
1,51	liiv,
3,67	rähk,
0,61	lubjakivi,
12,95	savi,
0,15	pehme savi,
—	liiv vilgukiviga.

Siin märgib Tilsten 0,61 lubjakivi järele devonseks liivakiviks, mille iseloomuks on ta kõvadus, ning sarnastab ta Andrese 0,61, Linnu pealt-talu 0,61 ja Voldemari ning Nõmme liivakiviga. Viimase koha profiili hinnang näib olevat vaieldav, sest et lamavad kihid kaugelgi devonset ilmet ei oma, ennemini küll kvartäärset. Nimetatud leiukohtade kõva liivakivi sidumine omavahel on aga veel raskem, kui on teada, et keskdevoni põhikihtides, mida siin tuleks arvestada, ei oma liivakivi kõvadus mitte erilist püsivust. Pealegi esineb ülalnimetatud aines väga vahelduvates olukordades: kord on ta pudedate liivakivide vahel, siis järele savi peal, teistel juhtudel ei tunta üldse tema naaberkihte.

Tilsten'i esitatud keskdevonseid leide tüüpilisel gotlandiumi aluspõhjaga alal tuleb seletada keskdevoni jääksaarte olemasoluga Piistal, Võieras ja Mädaral, kusjuures viimane tuleb küsimärgiga varustada. Siin olgu nimetatud veel Eichwald'ti arvamine, et Käru jõe ümbruses Kosel ja Alel leiduvat keskdevonit (Schmidt, 1858, p. 144). Jääksaarte esinemine õigustab veel sellega, et gotlandiumi predevonne reljeef näitab suuremaid kõrgusevahesid, kuna tema madalamatesse osadesse settinud keskdevonsed setted mannerjää künnest puudutamata võisid jääda.

45. Kaansoo juures Navesti jõe sängis.

Schrenck, 1854, p. 10 — keskdevoni liivakivi.

46. Paetalust läände Navesti jõe vasakul kaldal.

K. O. — keskdevoni põhikihid (v. str. osa, pp. 35—37), mis siin selge languse läände omandavad (XI tabel, 17. joonis). 0,15 m liivakivi pinnal mõõdetud 8° languse suund oli N50°O—S50°W, 0,18 liivakivil oli languse suurus 18 m peal 0,60 m.

47. Lepakose veski Navesti jõel.

K. O. — veskist alla voolu jõe sängis Adavere lademesse kuuluv rohekas-violetikas pentameere sisaldav dolomiit, mis lääne

poole ruumi annab jõe sängis leiduvale keskdevoni põhikihtide hulka kuuluvale liivakivile.

48. V a n a õ u e v e s k i Navesti jõel.

K. O. — veskirenni süvendusel välja murtud Adavere lademesse kuuluv kõva kristalne violettkirju dolomiit.

49. V a n a õ u e silla kohal Navesti jõe mõlemal kaldal ja vasa-kult suubuva oja põhjas.

S c h m i d t, 1858, p. 65 — keskdevoni liivakivi.

S c h m i d t, 1887, p. 46 — Jaani lademe liivakivi.

G r e w i n g k, 1859, — keskdevoni liivakivi, millel leidub kivistisvaba rauapüriiti ja soola pseudomorfoose sisaldav savi ja savimergel ning mis kuuluvat gotlandiumisse.

K. O. — keskdevoni põhikihtide hulka kuuluv pruunikas liivakivi, mille kõvadus vaheldub. Liivakivi on põimjaskihine. Põimjaskihisus tuleb hästi nähtavale madala veeseisu puhul jõe sängis lohkliku kihipinnana. Liivakivi kuulub trohhilisk-liivakivi hulka (XI tabel, 18. joonis). Lähedal asuva veepaisu peal paremal jõe kaldal leidub nimetatud liivakivil punasekirju dolomiitmergel ning savi, mis oma ilmelt täiesti sarnaneb Pae talu juures leiduva mergliseeriaga.

50. T a m m e k ü l a veski juures Navesti jõel.

S c h m i d t, 1858, pp. 64, 67 — gotlandiumi dolomiit ja keskdevoni liivakivi.

G r e w i n g k, 1859, — gotlandiumi dolomiit ja liivakivi, missugusele seisukohale hiljemini ka S c h m i d t asus.

K. O. — gotlandiumi dolomiit, keskdevoni põhikihtide trohhilisk-liivakivi ja mergliseeria (v. str. osa, pp. 37—38). Et sama leukoha juures stratigraafilises osas pikemalt on peatunud, siis olgu siin ainult tähelepanu juhitud sellele leukohale kui ainukesele kättesaadavale paljandile, kus nähtub gotlandiumi ja keskdevoni kihtide puude.

51. J ä l e v e r e, Navesti jõel.

S c h m i d t, 1858, p. 64 — Adavere lademe dolomiit koralidega.

52. N a v e s t i asundus.

S c h m i d t, 1858, p. 64 — Adavere lademe dolomiit.

Üldine pilt Pärnu-Navesti alal levinud keskdevonist oleks esitatud paljandite põhjal järgmine. Läänes võib keskdevoni põhjapiiri alustada Rae kohal Pärnu lahe rannal. Selleks ei ole küll erilist alust; sama hästi võiks seda teha enam põhja või lõuna

pool. Raelt jookseb piir kirdesuunas Sindini, et siin vabriku ja raudteesilla vahel üle Pärnu jõe minna ning parema kalda lähemat ümbrust Pulli ja Juntsi küla kohal enesesse haarata. Et Taali juures gotlandium jõe põhjani tõuseb ning siit allapoole alul keskdevoni paljandeid ei ole ja lootagi ei või, siis võib Juntsist kirdesse keskdevoni piiri korraks tagasi tõmmata Pärnu jõe vasakule kaldale, et Taali kohal uuesti paremale kaldale juhtida. Väikese looke teeb piir ka Kose talu kohal, kus ta jõesängile läheneb.

Lõplikult loobub piir Pärnu jõest kirde pool Torit, kus ta otsejoones suundub Navesti jõe ning hoidudes sellest veidi põhjasse jätkub sedaviisi Lepakoseni. Lepakose ja Vanaõue veski vahel tõmbub piir Navesti jõest lõunasse, Vanaõue ja Tammeküla kohal nihkub ta veel korraks jõe paremale kaldale. Tammekülalt alates jookseb piir kergelt lõunasse, kaldudes lõuna poolt Navesti asundust Pärnu-Navesti alast välja.

Esitatud piirjoontest jääb üksikuid keskdevoni jääksaari: Audru juures küsimärgiga, Tahkusel, Piistal, Võieras ning Mädaral jällegi küsimärgiga.

Võrtsjärve ala (XIV ja XVI tabel).

Siin tulevad käsitlemisele paljandid mitte ainult Võrtsjärvest põhjasse jäävalt alalt, vaid ka alalt kuni Peipsi läänekaldani.

53. M a a l a s t i küla.

S c h m i d t, 1858, p. 66 — Adavere lade.

K. U. T. — kaevud gotlandiumisse puuritud.

54. K õ o s t j a K a n g r u s a a r e l t läbivoolava oja säng.

K. U. T. — gotlandium.

55. P a i n a s t e küla.

K. O. — võrdlemisi õhukese põhimoreenkatte all nähtub Adavere lade (S u t i talu kaev ja põllud).

56. P a i n a s t e asundus, suurkaev karjalaudas.

K. O. — umbes 10 m põhimoreenile järgneb umbes 25 m tuseduses läbipuuritud gotlandium.

57. V õ i s i k u asundus.

S c h m i d t, 1858, p. 66 — Adavere lade.

K. O. — Adavere lade.

58. P õ l t s a m a a jõgi Põltsamaa kihelkonna piirides.

S c h m i d t, 1858, p. 66 — Adavere lade.

Audru juures küsimärgiga. Tahkusel, Piistal, Võiaveres ning Mä-

- K. U. T. — Adavere lade.
59. K ü l m o j a veski, Paala jõel.
K. O. — Adavere lade.
60. K ä s p r e talu Visuvere külas.
K. O. — Adavere lade.
61. A d r a talu Visuvere külas.
K. O. — 1,3 m tuiskliiv,
4,9 põhimoreen,
— Adavere lade.
62. U m b u s e küla.
K. U. T. — gotlandium 5—6 m sügavusel.
Sellega oleksid loendatud ka olulisemad gotlandiumi paljandid
Võrtsjärve ala lääneosas vastu keskdevoni põhjapiiri.
63. P i k a l e talu kaev.
K. O. — 6,0 m põhimoreen,
16,2 rohekas dolomiitliivakivi ja savi vahel-
dumisi,
14,7 lubjakivi = gotlandium.
64. E i n a s a a r e talu kaev.
K. O. — 5,40 m põhimoreen,
— roheline dolomiitliivakivi.
65. J a a n u s e talu kaev.
K. O. — 12,0 m põhimoreen,
12,0 roheline dolomiitliivakivi ja savi vahel-
dumisi,
11,10 lubjakivi = gotlandium.
66. L a s s i s a a r e talu kaev.
K. O. — 6,0 m kruus,
6,0 roheline dolomiitliivakivi ja savi vaheldu-
misi.
67. S o o k a r s t i talu kaev.
K. O. — 2,10 m kollakas põhimoreensavi,
0,15 kruus,
3,15 sinine põhimoreensavi,
— rohekas dolomiitliivakivi.
68. L a a r i s a a r e talu kaev.
K. O. — 0,90 m kollane põhimoreensavi,
2,40 sinine põhimoreensavi,
— kõva rohekas dolomiitliivakivi.
69. S u t i talu kaev.

- K. O. — 2,55 m põhimoreen,
0,45 dolomiitliivakivi.
70. Rõlli talu kaev.
K. O. — 3,90 m põhimoreen,
— punane rabe liivakivi.
71. Parika talu kaev.
K. O. — 3,9 m põhimoreen,
— tihe rohekas dolomiitliivakivi kalajäänus-
tega.
72. Kolga-Jaani — aluspõhjaks keskdevon.
73. Milgu talu kaev.
K. O. — 5,7 m põhimoreen,
1,5 dolomiitliivakivi ja savi vaheldumisi.
74. Karusaare talu kaev.
K. O. — 7,20 m põhimoreen,
— rohekas dolomiitliivakivi.
75. Metsa talu kaev.
K. O. — 3,60 m põhimoreen,
1,20 rohekas liivakivi.
76. Kärra talu kaev.
K. O. — 2,10 m põhimoreen,
— roheline dolomiitliivakivi,
— punane liiv.
77. Vommi talu kaev.
K. O. — 4,20 m põhimoreen,
— dolomiitliivakivi.
78. Kummisaare talu kaev.
K. O. — 3,60 m põhimoreen,
— rohekas dolomiitliivakivi.
79. Saareotsa talu kaev.
K. O. — 4,8 m põhimoreen,
— punane liivakivi.
80. Veiksaare talu kaev.
K. O. — 0,90 m savi,
2,10 põhimoreen,
— dolomiitliivakivi.
81. Ulge talu kaev.
K. O. — 3,6 m põhimoreen,
— dolomiitliivakivi, *Lingula bicarinata* Kut.
82. Oiu.

K. O. — keskdevoni põhikihid.

83. V a r e talu kaev.

K. O. — 0,90 m liiv,
3,30 põhimoreen,
— dolomiitliivakivi.

Keskdevoni põhikihid paljanduvad ka V a r e vare juures Võrtsjärve põhjas (v. str. osa, p. 50).

Kõik paljandid 63—83 pärinevad Kolga-Jaani kihelkonna maa-alalt ning tuginevad kaevu andmetele (v. str. osa). Neis tähistatud rohekas dolomiitliivakivi, savi ja punane liivakivi kuuluvad eranditult keskdevoni põhikihtide hulka, nagu selgus strati-graafilises osas. Kuigi esitatud paljandite iseloom pakub vähe erinevat, on nad siiski kõik esitatud, et näidata, et aluspõhja iseloomu kindlaksmääramine ei tugine mitte mõnele juhulisele leiule.

Arvestades ka 57—62 leiukohti võib asuda vaadeldava ala piirides keskdevoni põhjapoolse levimise jälgimisele. Aluseks võttes Painaste, Jaanuse ja Pikale profile võib gotlandiumi langust arvata 0,70 m (1 km) lõunasse. Kuigi see suurus ei pretendeeri ei tea missugusele täpsusele, võimaldab ta siiski kujutluse keskdevoni põhikihtide түsedusest käsitledaval alal. Kasutades kõiki andmeid tehti kogu loode-kagu suunaseid läbilõike, millest suurim ulatub Painastest V a r e vareni (7. joon.). Mõned profiilis esinevatest kaevudest ei asu otse profiiljoonel, vaid on sellele üle kantud selle lähemast naabrusest, kusjuures kõrgusemuutused arvesse võeti. Et rohkesti andmeid käepärast oli ka kvartäärkatte түseduse kohta, siis selgus ka aluspõhja reljeef, mis osutus võrdlemisi tasaseks.

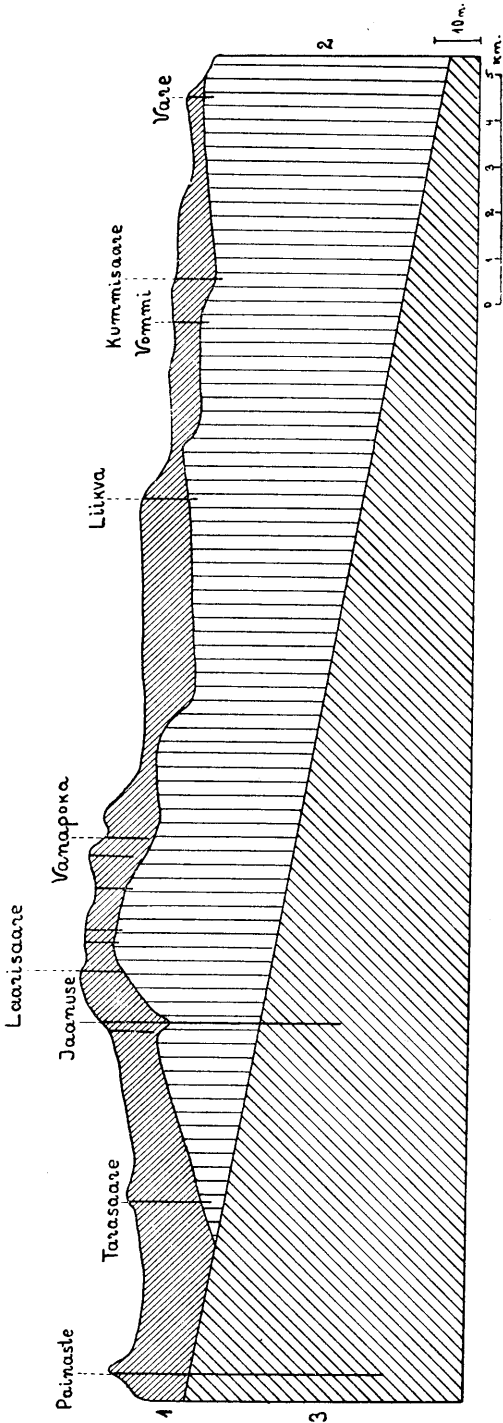
Keskdevoni põhjapiiriks võib võtta joont järgmiste punktide vahel: läänes 1 km põhja pool Tarasaart ja idas 1 km lõuna pool Adra talu.

Leitud languse järele oleks gotlandiumi tase umbes 35 m allpool Võrtsjärve pinda. M ü h l e n aga esitab selle sügavusena 7—8 m, mida ta põhjendab alljärgnevaga.

84. V a i b l a kõrts, Võrtsjärve põhjakaldal, puurauk.

M ü h l e n, 1918, p. 51.

1,8 m järveliiv,
3,6 lubjasisaldisega savi,
0,6 liivane savi,
1,8 kruus,
1,2 savirähk,



7 joonis. Looide-kagu läbilõik Võrtsjärve alast. Märkide seletus: 1 — lahtine kvartäär-aines, 2 — keskdevoni põhikihid, 3 — gotlandium.

- gotlandiumi lubjakivi (Kalkflies).
 85. S u t i talu, Võrtsjärve põhjakaldal, puurauk.
 3,0 m järveliiv,
 2,4 savimergel molluskidega,
 3,0 kruus ja liiv,
 — gotlandiumi lubjakivi (Kalkflies).

Nende puuraugu-andmete kohta tähendab M ü h l e n i s e (1912, p. 3—4): „Dieser einzige Nachweis von dolomitisiertem Silurkalkstein kann eben auch als eine in Quartärablagerungen eingebettete grosse Gesteinsscholle gedeutet werden,” kuid lisab kohe — „was mir allerdings recht unwahrscheinlich vorkommt.”

Et viimasel ajal Eestis kaunis rohkesti rändpankaid on registreeritud, siis ei ole mitte võimatu, et M ü h l e n'i puuraugud rändpangastesse sattusid ning neid ei läbinud. Laskuva lubjakivi resp. gotlandiumi esinemise vastu siin kõnelevad ka eespool toodud andmed keskdevoni levimisest.

Pedja jõe ümbruses leidub alljärgnevaid andmeid paljandite kohta:

86. J õ g e v a asundus.
 T a r t u m a a, p. 231 — Raiküla lade.
 87. J õ g e v a küla.
 T a r t u m a a, p. 231 — Raiküla lade.
 S c h m i d t, 1881, p. 43 — Raiküla lade.
 88. E l l a k v e r e küla.
 S c h m i d t, 1858, p. 138 — Adavere lade.
 T a r t u m a a, p. 231 — Raiküla lade.
 89. J a u n e küla, Pedja jõel.
 S c h m i d t, 1858, p. 138 — Adavere lade.
 90. T õ r v e küla, Pedja jõel.
 S c h m i d t, 1858, p. 138 — Adavere lade.
 G r e w i n g k, 1861, p. 480 — Adavere lade.
 91. K u r s i, Pedja jõel.
 G r e w i n g k, 1861, p. 480 — keskdevon.

Viimasel leiukohal on vaieldav tähendus. G r e w i n g k m ä r g i b oma geoloogilisel kaardil keskdevoni leiukohana Kursi, kuid ei too kuskil lähemaid andmeid. Teistel autoritel on aga sama ala kohta teissuguseid andmeid:

S c h r e n c k, 1854, p. 11 — Kursi ja Jõgeva on idapoolseimad gotlandiumi lubjakivi leiukohad, mis kattub siit lõuna poole jõesängis lahtise ainesega (p. 50).

Schmidt, 1881, p. 45 — Pedja jõel Kursi ümbruses leidub Adavere lade.

Tartumaa, 1925, p. 209 — gotlandium küünib lõunasse Puurmani mõisani.

Nii siis terve rida andmeid, mis kõnelevad keskdevoni leiuvõimaluse vastu Kursi lähemas ümbruses. Keskdevoni säilitamine Kursis on mõeldav küsitava jääksaarena.

92. Reinu, 2,5 km Utsalist kirdesse, Pedja jõel.

Mieler, 1926, p. 6 — Adavere lade 0,50 m huumuse all.

Viimane leiukoht õigustab keskdevoni põhjapiiri nihutamise tunduvalt lõunasse Suur-Võrtsjärve madalikku, millele ma tähelepanu juhtisin juba Loodusuurijate Seltsis peetud ettekandel.

Kursist idasse jääb paljandite arv hõredaks ning puudub võimalus seniseid andmeid millegagi täiendada.

93. Luua asundus, puurauk.

Mühlen, 1912, p. 3 — põhimoreeni all gotlandium.

94. Nava asundus.

Tartumaa, 1925, p. 336 — gotlandium 52 m sügavusel lahtise ainese all.

95. Kodavere kirik.

Tartumaa, 1925, p. 183 — gotlandium ulatuda lõunasse kuni kirikuni.

96. Mõisamaa asundus.

Schmidt, 1858, p. 66 — keskdevon (Schrenk'i jär.).

Grewingk, 1861, p. 486 — keskdevon.

97. Maarja-Magdaleena.

Grewingk, 1861, p. 486 — keskdevon.

Tartumaa, 1925, p. 263 — kiriku lähedal paljandub keskdevoni liivakivi.

98. Alajõe.

Grewingk, 1861, p. 486 — keskdevon.

Tartumaa, 1925, p. 263 — jõe orus Kaiu järve lähedal keskdevoni liivakivi.

99. Alatskivi.

Grewingk, 1861, p. 486 — keskdevon.

100. Kallaste.

Schmidt, 1858, p. 66 — keskdevon.

Grewingk, 1861, p. 486 — keskdevon.

Tartumaa, 1925, p. 182 — pankrannik, umbes 1,5 km hoides kagusuunas Pedja jõe keskvoolule, moodustades sügava Mieler. 1926, p. 11 — keskdevoni liivakivi.

Palamuse kihelkonnas on keskdevon tundmatu (Tartumaa, 1925, p. 336). Kaevude harilik sügavus 7—10 meetrit, ilma et nad küüniksid aluspõhjani (K. U. T.). Kodavere kihelkonnas on lubjakivi kättesaamatu; nii asub kuni 20 m sügavune kaev Rannu vallamaja juures lahtises aineses. Ka Torma kihelkonnas puuduvad andmed aluspõhja kohta (Tartumaa, 1925, p. 454). Tartu-Maarja kihelkonna aluspõhjaks on keskdevon (K. U. T.), kuna Maarja-Magdaleena kihelkonnas ulatub keskdevon põhjasse Kaiavere ja Kaiu vahealise jooneni (Tartumaa, 1925, p. 263).

Jääb üle veel ülevaade anda keskdevoni põhjapiirist Võrtsjärve alalt. Läänes jätkub joon eelmisest alast — Navestist peale, hoidudes enam-vähem ühtlases kauguses Navesti jõest lõunasse. Painaste kohal teeb ta nõrga kaare põhja poole, kulmineerub 1 km Tarasaarest põhjasse, suundub Adra talu kohal 1 km lõunasse, hoides kagusuunas Pedja jõe keskvoolule, moodustades sügava looke. Selle looke iseloom pole lõplikult selgunud, sest maastiku järele otsustades võib gotlandiumi aluspõhja oletada ka Reinust lõunasse. Pedja jõelt suundub piir põhja poole Mõisamaa ja Nava vahele, et siit jätkuda kerge kumerusega lõunasse põhja pool Maarja-Magdaleena kirikut, Alajõe ning põhja pool Kallastet suubuda Peipsi järve.

Mis puutub keskdevoni levimisse Peipsi looderanniku tagamaal, siis tuleb sellele vaadata eitavalt. Kõik sealt tuntud paljandid osutavad gotlandiumi või ordoviitsiumi aluspõhjale, nagu Paadenurme (Tartumaa, 1925, p. 139), Laurisaare oja (Tartumaa, 1925), Tõkke ja Lõppe puurauk (Mäeosakond), Ranna-Pungerja jõgi (Schmidt, 1881, p. 37), Pagari ja Bogoroditsa (Schmidt, 1858, p. 65, 66, 69) jne.

Narva ala.

Jääb üle peatuda veel ala juures, millega käesolev töö algas. Siin on vahest suurimal määral seni kirjeldamatuid paljandeid.

101. Vasaknarva puurauk nr. 5 Narva jõel, 490 m kaugusel vasakust kaldast.

Sisevete Büroo:

1,06 m	vee sügavus,
0,75	liiv ja kruus,
0,25	kruus, liiv ja savi,
1,00	kõva savi kruusa ja paekildudega.

Keskdevoni põhikihid:

0,15	kivistunud savi,
0,11	pehme savi,
0,24	kõva kuiv savi peakildudega,
1,45	savipaas ja kivistunud savi vahelduvalt,
—	paas.

102. Vasknarva puurauk nr. 7 26 m kaugusel Narva-Skamja kaldasillast.

Sisevete Büroo:

0,70 m	vee sügavus,
0,06	liiv,
0,82	kruusaliiv,
0,30	savipae-rähk.

Keskdevoni põhikihid:

0,66	savipae-rähk,
0,76	savipaas (mergel),
0,25	savipae-rähk,
0,20	savipaas,
0,25	pehme savi,
0,40	savipaas,
0,40	kuiv kivistunud savi,
—	savipaas.

Neis profiilides tuleb keskdevoni põhikihtideks lugeda kihid, nagu savipaas, kivistunud savi, pehme savi, savipae-rähk. Samaseid kivimeid leidub ka teistes 11 puuraugus, mis Sisevete Büroo on 1926. a. Narva jõe väljavoolu kohal teinud.

103. Perevolok, umbes 10 km Vasknarvast.

Schmidt, 1858, p. 56, 66 — keskdevon (Kutorga järgi).

104. Kokolok'i puurauk, Narva jõe paremal kaldal, abs. kõrgus 30 m.

Bock, 1869, p. 154 — helehall ja tumepruun ordo-viitsiumi lubjakivi.

M. O. — 1,50 m	lahtine aines,
13,00	Rakvere lade,
37,50	Jõhvi lade,
29,12	Kukruse lade.

Rakvere lademe alumine piir puuraugu suust arvates 14,50 m peal (abs. kõrgus +15,50 m), Jõhvi lademe alumine piir — 52 m peal (abs. kõrgus — 22 m), Kukruse lademe *Coelosphaeridium*-lubjakivi asend on 75,6—75,9 m ehk abs. kõrgus 45,6—45,9 m.

105. Skarjatina Gora kohal, Narva jõe paremal kallas.

Bock, 1869, p. 154 — helehall ja tumepruun lubjakivi.

Reinwaldt, 1927 — Rakvere lade, selle peal keskdevon.

K. O. — 1,50 m	põhimoreen,
1,50	raudoksiüdne tihe peeneterane ahtakihine lubjakivi,
0,50+	helehall lubjakivi,
—	veepind.

Lubjakivi kuulub Rakvere lademesse. Veepinna keskmine kõrgus 26 m.

106. Verhneje Selo o'st põhja, Skarjatina Gora vastas Narva jõe vasakul kaldal.

K. O. — Rakvere lade.

107. Olgin Krest, Narva jõe vasakul kaldal.

Schmidt, 1858, p. 92; 1881, p. 36 — Rakvere lade.

Bock, 1869, p. 154 — tumehall, jämedakristalline Rakvere lademe lubjakivi.

108. Knjas-Selski saare lõunaosa.

Bock, 1869, p. 156 — alates veepinnast paljandub 0,7 m tõeseduses helehall ja helekollakas-pruun lubjakas keskdevoni mergel.

109. Knjas-Selski saare vastas Narva jõe paremal kaldal.

Bock, 1869, p. 154 — helehall karbilise murruga lubjakivi.

K. O. — 1,50 m üleval tumehall, all helehall kristalne lubjakivi = Rakvere lade; abs. kõrgus umb. 26 m.

110. Stepanovščina küla all Narva jõe paremal kaldal, absoluutne kõrgus 25 m.

Bock, 1869, p. 154 — helehall karbilise murruga lubjakivi = Rakvere lade.

K. O.

1,00 m lahtine aines,

0,80 tihe kristalne tumehall dolomiit, mis kohati asetatub tüsedakihisest urbest kollakasvioletselt dolomiidist.

0,50 helehall peeneterane lubjakivi,

— veepind.

Lubjakivi näib kuuluvat Rakvere lademesse. Lahtise ainese hulgas leidub rohkesti keskdevonseid kivimeid, mis lubavad oletada viimase lasuvust samas kohas.

111. Knjas-Seloo vastas, Narva jõe paremal kaldal, abs. kõrgus 25 m.

Bock, 1869, p. 154 — helehall, karbilise murruga lubjakivi.

K. O. — 0,50 lahtine aines,

1,00 Rakvere lade.

112. Omuti külast lõunasse, Narva jõe paremal kaldal, abs. kõrgus 25 m.

Bock, 1869, p. 154 — helehall karbilise murruga lubjakivi.

Schmidt, 1858, p. 65, 92; 1881, p. 35, 56 — Rakvere lade.

K. O. — Rakvere lade.

113. Knjas-Seloo kohal, Narva jõe vasakul kaldal.

Bock, 1869, p. 154 — tumehall jämedakristalline lubjakivi.

114. Omuti küla kohal, Narva jõe paremal kaldal.

Grewingk, 1861, p. 486 — keskdevon.

Schmidt, 1881, p. 56 — fossiilivaesed keskdevoni merglid, mis lasuvad Rakvere lademel.

K. O. — lahtises aineses nii keskdevonseid kui ka Rakvere lademe kivimeid, ilma et aluspõhi kuskil oleks paljandunud.

115. Toomingoja, paisust allapoole pahemal kaldal, abs. kõrgus 25 m.

K. O. — 0,50 peeneterane tihe, kõva, karbilise murruga helehall lubjakivi = Rakvere lade.

Paisu peal esineb peeneterane, tihe, kõva, tumehall, kohati violetne, osalt urbne karbilise murruga dolomiit, mis võiks sama hästi kuulda keskdevoni põhikihtide alumisimate kihtide hulka

kui Rakvere lademesse. Sama kivimit samast kohast mainib ka B o c k, 1869, p. 153.

116. P a e oja säng Omuti-Toomingoja tee kohal, abs. kõrgus⁺ 25 m.

K. O. — 0,70 m paerähk, milles esineb tumehall karbilise murruga Rakvere lademe lubjakivi,
0,30+ helehall tihe karbilise murruga Rakvere lademe lubjakivi,
0,40+ vesihall tihe karbilise murruga Rakvere lademe lubjakivi.

117. G o r o d e n k o oja, Narva jõe vasak haru Omuti vastas.

K. O. aluspõhi paljandub oja sängis ja kallastel sillast alla- ja ülespoole. Siin esinev kihtide järjestus on:

1,50+ m vahelduvalt esinev rohekas ning violetne mergel ja savi helerohelise liivakiviga. Kihid sisaldavad kohati rikkalikult *Lingula bicarinata*'t K u t., kalajäänuseid ning oma halva säilimise tõttu määramatu karbi valatise, mille pikkus kuni 5 cm. Need kihid pääsevad mõjule allpool silda, kus nad pea ainuvalitsevalt esinevad.

3,00 m põimjaskihine punane liivakivi (XII tabel, 19. ja 20. joonis) rohkete hästi säilinud kalafragmentidega, eriti *Asterolepis* sp. Liivakivi valitseb ülalpool silda.

0,20+ m punane savi.

Esitatud Gorodenko kihid kuuluvad tüüpilisse keskdevoni punasesse liivakivisse. Senini aga puudub võimalus siduda Gorodenko ja Borovnja profiile, sest kummaski kohas ei leidu Old Red'i ja põhikihtide puudet. Kuid võib arvata, et puuduv vahelüli ei tohiks olla suur. Gorodenko oja liivakivi ülemise piiri kõrgus Narva jõe pinnast 4. IX 25. ettevõetud nivellimise järele osutus 3,86 m. Paljandi abs. kõrgus on umb. 29 m. Kui siit maha arvata siin paljanduvate Old Red'i kihtide түsedus min. 5,00 m + põhikihtide түsedus Narva puuraukude põhjal — min. 20 m, siis võiks Gorodenko kohal ordoviitsiumi oletada 4 m abs. kõrgusel ehk 20 m allpool Narva jõe veepinda Omuti kohal.

118. O m u t i vastas vasakul Narva jõe kaldal, kõrtsi juures.

B o c k, 1869, p. 155 — helehall tihe ordoviitsiumisse kuuluv lubjakivi. Võrreldes 117. leiukoha andmetega leidub siin palju lasuvuslikke erinevusi.

119. R a u d s a a r e vastas, Narva jõe vasakul kaldal, kõrtsist 200 m üles voolu, abs. kõrgus 25 m.

B o c k, 1869, p. 155.

0,15 m tumevioletne lubjakas mergel tumepunaste laikudega, täidetud läbipaistvate mitmesuuruste räni-teradega, sisaldab halvasti säilinud *Lingula bicarinata*'t.

0,20 helerohekas-hall lubjakas mergel, halvasti alalhoidunud *Lingula*'tega,

0,26 tumepunane ja helerohekas-hall savikas mergel,

0,23 helerohekas-hall ja tumepunane savikas, väga peeneterane liivakivi, sisaldab rohkesti hästi säilinud *Lingula*'id,

— veepind.

Siin on tegemist kihtidega, mis lamavad Gorodenko ojal punasel liivakivil.

120. R a u d s a a r e s t 0,5 km üles voolu, Narva jõe vasakul kaldal, abs. kõrgus umb. 25 m.

B o c k, 1869, p. 156 — helehall tihe lubjakivi = ordo-viitsium.

121. B o r o v n j a vasakul kaldal.

K. O. — keskdevoni põhikihid (v. str. osa, pp. 8—9).

122. B o r o v n j a vasakul kaldal.

K. O. — keskdevoni põhikihid (v. str. osa, p. 9).

123. B o r o v n j a paremal kaldal.

K. O. — keskdevoni põhikihid (v. str. osa, p. 10).

124. B o r o v n j a paremal kaldal.

K. O. — keskdevoni põhikihid (v. str. osa, p. 8).

125. B o r o v n j a vasakul kaldal.

K. O. — keskdevoni põhikihid (v. str. osa, p. 10).

126. B o r o v n j a paremal kaldal.

K. O. — keskdevoni põhikihid (v. str. osa, p. 11).

Borovnja paljandid olid tuttavad ka vanematele autoritele, aga et nad Borovnjat üldiselt mainisid, siis ei saanud ma neid siduda oma profiilide loendusel.

127. P e č u r k i puurauk, abs. kõrgus 40,5 m.

- M. O. — 0,86 m lahtine aines,
 10,34 Rakvere lade,
 19,90 Jõhvi lade,
 27,80 Kukruse lade,
 1,00+ *Caryocystites*-lubjakivi.

Kukruse lademe *Coelosphaeridium*-lubjakivi abs. kõrgus on —7,00 — —7,22 m (rel. 57,50—57,72 m). Rakvere lademe alumise piiri abs. kõrgus 29,30 m. Pečurki kujutab enesest kõrgendikku, mis tõuseb ümbritsevatest soodest üle 12 m kõrgemale ning mida katab õige ahtake lahtise ainese kord.

128. N i s õ puurauk Pljussa jõe ääres, Nisõ endisest hobuste-postijaamast umb. 4 km lõunasse, abs. kõrgus 25 m.

- M. O. — 26,80 m lahtine kvartääraines,
 8,20+ e h i t u s - lubjakivi.

129. Ž e r d j a n k a puurauk.

- M. O. — keskdevoni põhikihid (v. str. osa, pp. 24—25).

130. K r a s n õ i L u g ' i puurauk.

- M. O. — keskdevoni põhikihid (v. str. osa, pp. 21—23).

131. O s e r k i puurauk.

- M. O. — keskdevoni põhikihid (v. str. osa, pp. 16—18).

132. T e m n i t s õ puurauk.

- M. O. — keskdevoni põhikihid (v. str. osa, pp. 18—21).

133. U s d n a puurauk.

- M. O. — keskdevoni põhikihid (v. str. osa, pp. 23—24).

134. M u s t a j õ e kirdelookes kaevust väljakaevatud aines.

K. O. — 1) tihe peeneterane lubjamergel, kergelt rohekas ja violetikas = keskdevoni põhikihte.

2) eelmise kivimiga seoses olev tumepruunikas-hall karbiline murruga õige peeneterane urbne dolomiit vasepüriidiga ja kaltsiidiga = keskdevoni põhikihtide alumisemaid kihte.

135. K o n s u puurauk.

- M. O. — keskdevoni põhikihid (v. str. osa, pp. 25—28).

Teatud tõenäolisusega võib esitatud ainese põhjal kindlaks määrata ordoviitsiumi languse, kusjuures võib tugeada Kukruse lademe alumisele piirile. Arvestades võtsin Kukruse lademe түseduseks 28 m, *Caryocystites*-lubjakivi түseduseks 7 m. Kukruse lademe alumise piiri kohta saadud abs. kõrgused on:

Žerdjanka	— 11,50 m
Krasnõi Lug	— 7,90 „
Oserki	— 2,30 „

Usdna	—	1,20	„
Temnitsõ	—	1,70	„
Pečurki	—	18,90	„
Kokolok	—	50,00	„

Neist andmeist selgub, et ordoviitsiumi kihtide asend Narva alal on normaalne, s. o. säärane, nagu seda tähele paneme teistes kohtades: viies esitatud andmed ühele põhja-lõuna joonele, annab arvutus 3 m/1 km-se N—S languse.

Keskdevoni languse kohta leidub vähem andmeid. Alljärgnevas esitan keskdevoni kihtide absoluutse puutekõrguse ordoviitsiumiga, mida võib samaväärseks lugeda põhikihtide alumise osa 0,70 түseduselise mergli alumise või ülemise pinnaga:

Žerdjanka	10,90	m
Krasnõi Lug	12,34	„
Oserki	12,34	„
Usdna	7,95	„
Temnitsõ	5,20	„

Siit selgub, et keskdevoni kihtidel võib langust jälgida nii lõuna- kui ka idasuunas, milliste suundade summana võib võtta NNW—SSO 5 m/1 km languse, mis on oma suuruselt tagasihoidlik ning lähidane ordoviitsiumi langusele.

Nüüd tuleks võrrelda keskdevoni lamami iseloomu ja abs. kõrgust, milleks esitan järgmised andmed:

Leiukoht,	Stratigraafiline nivoo.	Ordoviitsiumi [min. (—), maks. (+)] abs. kõrgus.
Žerdjanka	<i>Caryocystites</i> -lubjakivi	11,50 m
Krasnõi Lug	Kukruse lade	12,34 „
Nisõ	ehituslubjakivi (—)	1,80 „
Oserki	<i>Caryocystites</i> -lubjakivi	4,15 „
Usdna	Kukruse lade	7,95 „
Temnitsõ	Kukruse lade	5,20 „
Pečurki	Rakvere lade (—)	39,64 „
Toomingoja	„ „ (—)	25,00 „
Pae	„ „ (—)	25,00 „
95—103 leiukohad	„ „ (—)	25,00 „
Borovnja	„ „ (+)	20,00 „
Gorodenko	„ „ (+)	4,00 „
Kokolok	„ „ (—)	28,50 „
Vasknarva	ordoviitsium (+)	25,00 „

Siit selgub, et ordoviitsiumi lade, millel lamab keskdevon, omab tunduvat lainjust, mis väljendub suuremas nõos Gorodenko-Temnitsõ-Oserki-Nisõ joonel, millest kagusse tõuseb ordoviitsiumi tase kiiresti umb. 20 m võrra, kuna loodesse tõus on aeglane ning harjumuslikult korrapärane. Tahtsin näha varemalt sellises suures reljeefivahelduses murrangulisi elemente. Hiljemini, tutvunud keskdevoni lasuvusega Pärnu-Navesti alal ja ka ida pool Venemaa alal (Ржонсницкий ja Тетяев 1920, Геккер 1925) tulin veendumusele, et siin tegemist on predevonse erosioonipinnaga, mille kattis transgredeeruv keskdevoni meri, täites oma setetega esijoones nõod, hiljemini ka kõrgendikkudena väljaulatuvad osad. Vastupidine nähtus esines aga postdevonse erosiooni ja mannerjää künde puhul, kus kõrgemaleulatuva ordoviitsiumi alad kergetemini vabanesid neid katvast ahtamast keskdevoni kattest, kuna see nõgudes aga säilis.

Siit lähtudes võib oletada juba, olgugi suure ettevaatusega, keskdevoni praegust levimist. On loomulik, et keskdevoni esinemine Narva alal on jääksaareline, kusjuures üks suuremaid esineb Narva ja Pljussa vahelisel kolmnurgal, teine aga Mustajõe-Konsu-Gorodenko vahel, mis on võib-olla omavahel seoses.

Vähemaid keskdevoni saarekesi võib oletada Raudse saare vastas Narva vasakul kaldal, Stepanovščina kohal paremal kaldal ja Knjas-Selski saare lõunaosas. Muidu on sellel alal aluspõhjaks igal pool ordoviitsium, mis keskdevonile lõplikult ruumi annab Vasknarva kohal.

Seesugune oleks keskdevoni põhjapiir Eestis, mis oleks ühtlasi ka keskdevoni põhikihtide põhjapiiriks. Viimaste lõunapiiri tõmbamine osutuks praegu enneaegseks, sest et selleks on liiga vähe andmeid, kuna aga umbkaudsel piiritõmbamisel pole tõesti mõtet.

Kirjandus.

- 1844 — Соколовъ, Геологическая поѣздка по остзейскимъ губерніямъ. Горный журналъ, ч. I, кн. III. С.-Петербургъ.
- 1846 — Murchison, Verneuil and Keyserling, The Geology of Russia in Europe and the Ural Mountains. London.
- 1854 — Schrenk, A. G., Übersicht des oberen silurischen Schichten-systems Liv- und Ehstlands, vornähmlich ihrer Inselgruppe. I. Teil. Archiv für die Naturkunde Liv-, Ehst- und Kurlands, I. Serie, Bd. 1. Dorpat.
- 1858 — Schmidt, Fr., Untersuchungen über die silurische Formation von Estland, Nord-Livland und Oesel. Archiv für die Naturkunde Liv-, Ehst- und Kurlands, I. Serie, Bd. 2. Dorpat.
- 1859 — Grewingk, C., Ergebnisse von Fr. Schmidt's geologischen Untersuchungen in der Silurformation Ehst-, Liv- und Kurlands; Schichten und Fossilienreste. (Briefl. Mitteil. an Prof. Bronn.) Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geognosie, Geologie und Petro-faktenkunde, p. 62.
- 1859 — Schmidt, Fr., Nachträge und Berichtigungen zu den Untersuchungen über die silurische Formation von Estland, Nord-Livland und Oesel. Archiv für die Naturkunde Liv-, Ehst- und Kurlands, I. Serie, Bd. 3. Dorpat.
- 1860 — Pander, C. H., Über die Sauropterinen, Dendrodonten, Glyptolepiden und Cheirolepiden des devonischen Systems. St. Petersburg.
- 1861 — Grewingk, C., Geologie von Liv- und Kurland mit inbegriff einiger angrenzenden Gebiete. Archiv für die Naturkunde Liv-, Ehst- und Kurlands, I. Serie, Bd. 2. Dorpat.
- 1866 — Schmidt, Fr., Über *Thyestes verrucosus* Eichw. und *Cephalaspis Schrenckii* Pand. Verhandlungen der Russisch-Kaiserlichen Mineralogischen Gesellschaft zu St. Petersburg, II. Serie, Bd. 1.
- 1869 — Бокъ, И., Геогностическое описаніе нижнесилурійской и девонской системы С.-Петербургской губерніи. Матеріалы для геологін Россіи. томъ I. С.-Петербургъ.
- 1873 — Schmidt, Fr., Über die Pteraspiden aus den obersilurischen Schichten Galiziens. Verhandlungen der Russisch-Kaiserlichen Mineralogischen Gesellschaft zu St. Petersburg.
- 1879 — Grewingk, C., Geognostische Karte der Ostseeprovinzen Liv-, Est- und Kurland. Beilage zum Archiv für die Naturkunde Liv-, Est- und Kurlands, I. Serie, Bd. 8. Dorpat.

- 1881 — Schmidt, Fr., Revision der ostbaltischen silurischen Trilobiten nebst geognostischer Übersicht des ostbaltischen Silurgebietes, Abt. I. Mémoires de l'Académie Impériale des Sciences de St.-Pétersbourg, VII. Série, Tome XXX, No. 1.
- 1906 — Karpinsky, A., Die Trochilisten. Mémoires du Comité Géologique, Nouvelle Série, Livraison 27. St.-Pétersbourg.
- 1907 — Doss, B., Die geologischen Aufschlüsse einer grösseren Anzahl artesischer Brunnenbohrungen in Pernau und Umgegend. Korrespondenzblatt des Naturforscher-Vereins zu Riga, Bd. L. Riga.
- 1912 — Mühlen, L., Der geologische Aufbau Dorpats und seiner nächsten Umgebung. Sitzungsberichte der Naturforscher-Gesellschaft bei der Universität Jurjew (Dorpat) XXI, 1—2. Dorpat.
- 1918 — Mühlen, L., Zur Geologie und Hydrologie des Wirtsjerwsees. Abhandlungen der Königlichen Preussischen geologischen Landesanstalt, N. F., Heft 13. Berlin.
- 1920 — Ржонсницкий, А. и Тетяев, М., täiendavaid andmeid 41. 10-v. kaardilehe kaardistuseks. Известия Геологического Комитета 39, № 2, p. 87. Ленинград.
- 1922 — Winkler, H., Eestimaa geoloogia I. Tallinna, G. Pihlakas'e kirjastus.
- 1922 — Richter, Rud., Flachseebeobachtungen zur Paläontologie und Geologie III—VI. VI — Ton als Geröll im gleichzeitigen Sediment. Senckenbergiana, Bd. 4, Heft 5. Frankfurt a/M.
- 1923 — Bekker, H., Ajaloolise geoloogia õpperaamat. Tartu, „Loodus“.
- 1923 — Wellner, A., Naroovajõe uurimise andmed ja veejõu kasutamise kava. Sisevete uurimise andmed II. Tallinna.
- 1925 — Геккер, Р. Ф., täiendavaid andmeid 26. 10-v. kaardilehe kaardistamiseks. Известия Геологического Комитета 44, № 2, p. 54 Ленинград.
- 1925 — Eesti I — Tartumaa, Maadeteadusline, majandusline ja ajalooline kirjeldus. Eesti Kirjanduse Seltsi Kodu-uurimise Toimkonna väljaanne nr. 6. Tartu.
- 1926 — Mieler, A., Ein Beitrag zur Frage des Vorrückens des Peipus an der Embachmündung und auf der Peipusinsel Pirisaar in dem Zeitraum von 1682 bis 1900. Publicationes Instituti Universitatis Dorpatensis Geographici, Nr. 11 = Acta et Commentationes Universitatis Tartuensis (Dorpatensis) A IX 2. Tartu.
- 1926 — Tilsten, E., Pärnu jõgi ja tema veejõud. Sisevete uurimiste andmed VIII. Tallinna.
- 1926 — Öpik, A., Aruane Mäeosakonna ülesandel toimetatud savide uurimise kohta Eestis, suvel 1926.
- 1926 — Richter, Rud., Flachseebeobachtungen zur Paläontologie und Geologie XV—XVI. XVI — Die Entstehung von Tongeröllern und Tongallen unter Wasser. Senckenbergiana, Bd. 8, H. 5/6. Frankfurt a/M.
- 1927 — Mieler, A., Tartu aseme geomorfoloogia ja hüdroloogia. Koguteos „Tartu“. Tartu linnauurimise toimkonna väljaanne. Tartu.

- 1927 — Рейнвальдт, И. А., Некоторые замечания о распространении девона и о „порче“ сланцев в Принаровьи. Ettekanne inseneride ühingu mäeasjanduse sektsioonis 13. 4. 27.
- 1928 — Vortisch, W., Aufarbeitungserscheinungen (Tongallen) in der oberen Kreide bei Böhmischem-Leipa. Firgenwald, 1. Jahrgang, Heft 2. Reichenberg.
- K. U. T. — Eesti Kirjanduse Seltsi Kodu-uurimise Toimkonna päevikud.
 - M. O. — Kaubandus-Tööstuse Ministeeriumi Mäeasjanduse osakonna andmed.
 - S. B. — Teedeministeeriumi Sisevete Büroo andmed.
-

Kohanimedele juhataja.

(Lühendid: as. — asundus; j. — jõgi; jv. — järv; k. — küla; kh. — kihelkond; kr. — kirik; o. — oja; t. — talu).

- | | | |
|--|-------------------------------------|--|
| Aadujaani, t. 60. | Kadjaste, k. 62. | Laarisaare, t. 66. |
| Adra, t. 66, 68, 72. | Kaiavere, jv. 72. | Lassisaare, t. 66. |
| Alajõe, 71, 72. | Kaiu, jv. 54, 72. | Laurisaare, o. 72. |
| Alatskivi, 71. | Kallaste, k. 71, 72. | Leningrad, 15. |
| Ale, 63. | Kalmaru, k. 61. | Lepakose, k. 31, 35, 63, 65. |
| Altmaa, t. 59. | Kangrusaare, t. 65. | Levi, k. 59, 60. |
| Amme, j. 53. | Karusaare, t. 67. | Linnu, t. 60. |
| Andrese, t. 62, 63. | Käuksi, 54. | Linnu alttalu, 61. |
| Audru, kr. 53, 65. | Knjas-Seloo, k. 75. | Linnu pealttalu, 61, 62, 63. |
| Audru, o. 55. | Knjas-Selski saar, 74, 80. | Luuu, as. 71. |
| Bogoroditsa, kabel 72. | Kodavere, kh. 72. | Lõppe, 72. |
| Borovnja, j. 8, 9, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 28, 29, 31, 40, 53, 76, 77, 79. | Kodavere, kr. 53, 54, 71. | Lüüsi, t. 46, 47, 48, 58. |
| Einasaare, t. 66. | Kokolok, k. 74, 78, 79. | Maalasti, k. 65. |
| Elbi, k. 60. | Kolga-Jaani, kh. 5. | Maalusaare, t. 60. |
| Ellakvere, k. 70. | Kolga-Jaani, kr. 53, 66, 67. | Maarja-Magdaleena, kh. 53, 71, 72. |
| Gorodenko, o. 8, 54, 76, 79, 80. | Konsu, jv. 25, 28, 29, 30, 78, 80. | Metsa, t. 67. |
| Halliku, 53. | Koosa, jv. 53. | Milgu, t. 67. |
| Halliste, j. 60. | Kose, t. 45, 47, 48, 49, 58, 65. | Mustajõe, k. 78, 80. |
| Jaanuse, t. 50, 66, 68. | Krasnõi Lug, k. 21, 28, 30, 78, 79. | Mädara, j. 62. |
| Jaune, k. 70. | Kristjani, k. 61. | Mädara, k. 62, 63, 65. |
| Juntsi, k. 57, 65. | Kuke, t. 32, 56. | Mõisamaa, as. 53, 54, 71, 72. |
| Jädivere, k. 43, 46. | Kullamaa, k. 60. | Narva, j. 5, 6, 7, 8, 16, 23, 25, 53, 54, 73, 74, 76, 77, 80. |
| Jälevere, k. 64. | Kummisaare, t. 67. | Narva, linn 7. |
| Jõesuu, k. 59, 60. | Kuremaa, 54. | Nasva, o. 57. |
| Jõgeva, as. 70. | Kurina, o. 33, 57. | Nava, as. 71, 72. |
| Jõgeva, k. 70. | Kursi, kr. 7, 53, 54, 70, 71. | Navesti, as. 7, 54, 64, 65. |
| Jüritoa, t. 60. | Kuuse, t. 60. | Navesti, j. 5, 6, 7, 31, 34, 35, 37, 42, 44, 48, 53, 54, 59, 60, 63, 64, 65, 72. |
| Kaansoo, k. 54, 63. | Kärma, t. 67. | Nisõ, k. 78, 79. |
| Kaavasoo, k. 60. | Kärssa, k. 31, 32, 33, 34, 39, 56. | Nõmme, t. 60, 63. |
| | Käru, j. 62, 63. | |
| | Käspre, t. 66. | |
| | Käära, k. 61. | |
| | Kõo, 65. | |
| | Külmoja, veski 66. | |

- Oiu, k. 67.
 Olgin Krest, k. 74.
 Omuti, k. 8, 53, 75, 76.
 Ore, k. 57, 58.
 Ore, t. 57.
 Ori, k. 62.
 Oserki, 16, 21, 28, 30,
 78, 79.
- Paadenurme, 72.
 Paatsalu, 53.
 Pae, o. 76, 79.
 Pae, t. 35, 39, 41, 63, 64.
 Pagari, as. 72.
 Painaste, as. 65, 68, 72.
 Painaste, k. 65.
 Palamuse, kh. 72.
 Parika, jv. 53.
 Parika, t. 50, 67.
 Pečurki, k. 77, 79.
 Pedja, j. 53, 54, 70, 71,
 72.
 Peipsi, jv. 53, 54, 65, 72.
 Perevolok, k. 54, 73.
 Piista, k. 60, 63, 65.
 Pikale, t. 50, 66, 68.
 Pilistvere, 53, 54.
 Pljussa, j. 16, 80.
 Pulli, k. 65.
 Puurmani, as. 71.
 Pärnu, j. 5, 6, 7, 31, 33,
 34, 41, 42, 44, 45, 48,
 49, 53, 54, 56, 57, 58,
 59, 60, 61, 62, 65.
 Pärnu, linn 7, 53, 55, 56.
 Põltsamaa, j. 54, 65, 66.
 Pööravere, 43.
- Rae, 54, 64, 65.
 Ranna-Pungerja, j. 72.
 Rannu, vallamaja 72.
 Raudsaar, 76, 77, 80.
 Reinu, t. 71.
 Reiu, j. 55.
- Riisa, k. 53, 60.
 Roja, k. 61.
 Rõlli, t. 67.
- Saareotsa, t. 67.
 Selituma, t. 61.
 Sindi, raudteesild 56.
 Sindi, vabrik 54, 56, 57,
 65.
 Skarjatina Gora, k. 74.
 Sohlo, k. 34, 37.
 Sookarsti, t. 66.
 Stepanovščina, k. 74, 80.
 Suislepa, as. 51.
 Surju, 55.
 Suti, t. 66, 70.
 Suure-Jaani, 53.
 Suur-Emajõgi, 53.
 Säästla, 62.
 Sürgavere, 53.
- Taali, as. 31, 33, 34, 35,
 36, 37, 57, 58, 65.
 Tahkuse, k. 53, 54, 60,
 65.
 Tammeküla, k. 31, 37,
 38, 39, 40, 41, 42, 43,
 51, 53, 54, 64, 65.
 Tammiku, 53, 54.
 Tarasaare, t. 68, 72.
 Tartu, 51.
 Tartu-Maarja, kh. 72.
 Temnitsõ, k. 18, 28, 30,
 78, 79.
 Tilleoja, o. 35, 36, 40, 60.
 Tohera, k. 31, 34, 37,
 42, 43, 59.
 Toia, k. 58.
 Toia, t. 58.
 Toomingoja, o. 8, 75,
 76, 79.
 Tori, alev 42, 43, 44, 45,
 48, 53, 54, 58, 60, 65.
- Tori, kirikumõis 34, 57.
 Tori põrgu, 33, 34, 39,
 44, 57, 58.
 Torma, kh. 53, 72.
 Tudulinna, 54.
 Tõkke, 72.
 Tõrve, k. 70.
 Tõstamaa, 53, 54.
- Ulge, t. 50, 67.
 Umbuse, k. 66.
 Usdna, k. 16, 23, 28, 29,
 30, 78, 79.
 Utsali, t. 71.
 Uue-Vändra, 53, 62.
- Vaibla, kõrts 68.
 Valdhof, vabrik 49, 55.
 Vanaõue, sild 41, 42, 64.
 Vanaõue, veski 64, 65.
 Vare, t. 68.
 Vare, vare 50, 68.
 Vasknarva, 7, 54, 73,
 79, 80.
 Veiksaare, t. 67.
 Venekuusiku, t. 61.
 Verhneje Seloo, k. 54, 74.
 Vihtra, as. 60, 61.
 Visuvere, k. 66.
 Voldemari, t. 60, 63.
 Vommi, t. 67.
 Vändra, as. 53, 61.
 Vändra, vasevalu 45.
 Vändra-Aleksandri kool,
 62.
 Võiara, k. 54, 62, 63, 65.
 Võisiku, as. 53, 54, 65.
 Võrtsjärv, 5, 7, 49, 53,
 54, 65, 68, 70.
- Žerdjanka, k. 16, 24, 28,
 78, 79.

R e f e r a t :

Die untersten Schichten des Mitteldevons in Eesti.

Vorwort.

(S. 5 u. 6.)

Die Untersuchungen der untersten Schichten des Mitteldevons in Eesti wurden vom Verfasser im Sommer 1923 angefangen und in den Sommern 1925, 1926, 1928 weitergeführt. Untersucht wurden die Gebiete: 1) des Pärnu- und des Navesti-Flusses, 2) nördlich vom Võrtsjärv und 3) das Gebiet des Narvastroms. Es wurden auch die betreffenden Untersuchungsmaterialien des Ausschusses für Heimatforschung, des staatlichen Bergamtes und des staatlichen hydrographischen Bureaus benutzt. Die Untersuchungen wurden wiederholt von seiten des Geologischen Instituts der Universität Tartu durch Geldmittel unterstützt.

Oktober 1928.

Der Verfasser.

Einleitung.

(S. 7.)

Dem Inhalte nach zerfällt die Arbeit in zwei Teile. Im ersten Teil werden die untersten Schichten des Mitteldevons in Eesti stratigraphisch beschrieben, im zweiten wird eine Aufzählung aller bekannten Aufschlüsse gegeben und die nördliche Grenze der Verbreitung des Mitteldevons festgestellt.

Da Aufschlüsse der untersten Schichten des Mitteldevons nur in einigen Teilen des Untersuchungsgebietes genügend zahlreich vorkommen, so wurden nur diese Gebiete der nördlichen Grenze des Mitteldevons eingehender untersucht. Für die Geländearbeiten waren die folgenden drei Gebiete besonders günstig: 1) im Westen das Gebiet des Pärnu- und des Navesti-Flusses, 2) im Osten das Gebiet des Narvastromes und 3) das zwischen beiden gelegene Võrtsjärv-Gebiet.

Stratigraphischer Teil.

(S. 8—51.)

Das Narva-Gebiet.

(S. 8—31.)

Die Aufschlüsse des Narva-Gebietes findet man an den Ufern des Narvastromes und an den Ufern seiner Nebenflüsse Borovnja, Gorodenko und Toomingoja (Taf. XVII). Besonders schöne Aufschlüsse (121—126) der untersten Schichten des Mitteldevons liegen am Unterlaufe der Borovnja (Taf. I, Abb. 1 und 2), wo man es mit wechsellagernden, vorwiegend klastischen Sedimenten zu tun hat: lockeré Sandsteine, toniger Sand, Ton, Mergel, Dolomitmergel und Mergeldolomit. Das Liegende und das Hangende der Schichten sind unbekannt. Wie aus dem Idealprofil der Schichten (Textfigur 1) ersichtlich ist, bestehen die unteren Schichten hauptsächlich aus Mergeldolomit, im oberen Teile dagegen herrschen lockere Gesteine vor. Diese Zweiteilung der Schichten ist charakteristisch. In der horizontalen Verbreitung sind die an organogenen Bestandteilen reichen Sedimente, wie Mergeldolomit, viel beständiger als die vorwiegend aus terrigenen Bestandteilen zusammengesetzten Sedimente (Textfigur 2). Die letzteren sind oft von einer grösseren oder kleineren Menge Dolomit zementiert. Über die chemische Zusammensetzung der Gesteine gibt eine gewisse Vorstellung Tabelle 1 (S. 13), in welcher die drei ersten Analysen sich auf Mergeldolomit, die vierte auf Mergel und die fünfte auf den dolomitischen Sandstein bezieht. Die einzelnen Profile lassen sich parallelisieren dank einer dünnen, zum Teil verzweigten Mergeldolomitschicht mit beständigen Charakterzügen: hellgraue Farbe, petrographische Einheitlichkeit und immer vorhandene kleine hexaedrische Hohlräume. Diese letzteren sind durch die Verwitterung von Pyritkristallen entstanden (Taf. II, Abb. 4).

Die grosse petrographische Verschiedenheit, die Auskeilung einzelner lockerer Schichten und das Vorkommen des Aufschwüfungskonglomerats (Richter, 1922, 1926; Vortisch, 1928) (Taf. II, Abb. 3) sprechen für eine schnelle und wiederholte Umgestaltung der Sedimentationsbedingungen. Es ist anzunehmen, dass die Sedimentation in einem flachen Becken vor sich ging, wobei die Zufuhr der terrigenen Bestandteile von Zeit zu Zeit abnahm, infolge einer Veränderung der Strömungsrichtungen oder

infolge einer Änderung der Entfernung des Strandes. Die zeitweise stattgefundene intensivere Wasserbewegung wird durch das Vorkommen des Aufschwülungskonglomerats bewiesen.

Versteinerungen findet man in den beschriebenen Schichten nur spärlich. Es kommen Bruchstücke von *Asterolepis*, *Osteolepis* und *Lingula bicarinata* K u t. vor. Es sind dies Fossilien, die als mitteldevonisch gelten, und man kann deshalb die Borovnja-Schichten dem Mitteldevon zuweisen. Doch muss man sie wegen ihrer besonderen Ausbildung als eine selbständige stratigraphische Einheit — als die untersten Schichten des estnischen Mitteldevons betrachten.

Zwischen dem Narvafluss und der Pljussa (Tafel XVII) sind einige Bohrlöcher zur Untersuchung der Kuckersitschichten angelegt. Die Bohrlöcher haben auch die untersten Schichten des Mitteldevons durchteuft. Die Bearbeitung der Bohrkerne von O s e r k i (133), T e m n i t s ö (132), K r a s n ö i L u g (130), U s d n a (131), Ž e r d j a n k a (129) und auch aus dem ca 20 km westlich liegenden K o n s u (135) (Tafel XIII) ergab ein sehr einheitliches Bild. Dabei lassen sich die Ergebnisse mit den Ergebnissen von der Borovnja parallelisieren.

Die grösste angeteufte Mächtigkeit der untersten Schichten des Mitteldevons in den Bohrlöchern ist 15,79 m. Das Liegende ist Ordovizium, das Hangende aber unbekannt. Doch scheint es, dass das Hangende — mitteldevonischer roter Sandstein — in der Nähe vorhanden sein muss, und eine Ansetzung der Gesamtmächtigkeit auf 20 m ist als glaubwürdig anzusehen.

Die untersten Schichten, in einer Mächtigkeit von ca 6,0 m, bestehen grösstenteils aus gelbgrauem, teils rötlichem, feinkörnigem Mergeldolomit in Wechsellagerung mit grünlichem, violettem oder grauem Mergel und Tonmergel.

Die obersten Schichten bestehen hauptsächlich aus Tonmergel, festem Mergel und Sandstein. Die Festigkeit der Schichten ist recht verschieden. Auffallend ist auch die Farbenmannigfaltigkeit: es sind graue, grüne, gelbliche, violette, braune und rötliche Töne vorhanden, welche miteinander noch eine ganze Reihe von Kombinationen ergeben.

Es ist schwer, die einzelnen Schichten zu parallelisieren. Die vertikalen Übergänge der Schichten sind gewöhnlich sprunglos, aber es gibt auch gut ausgebildete Schichtflächen.

Die Sedimentationsbedingungen sind vermutlich dieselben wie die für die Borovnja-Schichten angeführten.

Von Versteinerungen findet man Bruchstücke devonischer Fische und *Lingula bicarinata* K u t. Auch Trochiliskanen, die bisher als für das Mitteldevon in Eesti charakteristisch angesehen worden sind, wurden beobachtet (Taf. VIII, Abb. 12).

Die Grenze gegen das Ordovizium ist scharf ausgebildet. Da das Liegende von Kalksteinen resp. Dolomiten verschiedenen Alters gebildet wird, so ist auch hier eine diskordante Lagerung des Mitteldevons auf dem Ordovizium anzunehmen.

Die in den erwähnten Bohrlöchern durchteuften mitteldevonischen Schichten sind als die untersten Schichten des Mitteldevons in Eesti zu betrachten.

Das Pärnu-Navesti-Gebiet.

(S. 31—49.)

Die Aufschlüsse des Pärnu-Navesti-Gebietes findet man an den Ufern des Pärnu- und des Navesti-Flusses (Tafel XV). Die Untersuchung einer Reihe von Aufschlüssen — Taali (9, Taf. III, Abb. 5), Kärša (6), Nasva (8), Tori (12, Taf. VI, Abb. 9), Sohlo (10, Taf. VII, Abb. 10 u. 11), „Tori põrgu“ (13, Taf. III, Abb. 6 und Taf. IV, Abb. 7) am Pärnu-Flusse und Tilleoja (22, Textfig. 3), Pae (46, Textfigur 4, Taf. XI, Abb. 17) und Tammeküla (50, Textfig. 5) am Navesti-Flusse — bestätigt das Vorhandensein der am Narva-strom aufgeschlossenen untersten Schichten des Mitteldevons auch in diesem Gebiete, aber in einer veränderten faziellen Ausbildung.

Zuunterst liegt hier weisser lockerer Sandstein mit wenigen dünnen Tonzwischenlagen. Der Ton kann auch in der Form von Tongallen oder aber als Bestandteil des Aufschwülungskonglomerats vorkommen. Der Sandstein ist grösstenteils schön kreuzgeschichtet. Das Liegende ist nirgends aufgeschlossen, es könnte wohl Gotlandium sein. Von Versteinerungen findet man Bruchstücke von *Osteolepis*, *Dipterus*, *Asterolepis* u. a. *Aulacophycus sulcatus* Göpp. (Taf. VIII, Abb. 13), der als Leitfossil dieser Schichten genannt wird (Grewing 1861, p. 498), kommt in

einigen Schichten reichlich vor (Taf. V, Abb. 8), und nach ihm wird auch der Sandstein als *Aulacophycus*-Sandstein bezeichnet. Die Mächtigkeit des Sandsteins beträgt im Westen, bei Tori, 10+ m. Nach Osten wird die Mächtigkeit geringer, und bei Tammeküla ist der Sandstein bereits ausgekeilt.

Die mittleren Schichten sind im ganzen Pärnu-Navesti-Gebiete verbreitet und treten als gelblicher, dichter, grobkörniger Sandstein in einer Mächtigkeit von ca 2 m auf. Die Grenze mit dem *Aulacophycus*-Sandstein ist nicht immer leicht zu verfolgen. Die Grenze gegen das Hangende ist scharf ausgebildet. Bei Tammeküla, wo der *Aulacophycus*-Sandstein fehlt, ist das Liegende ein gotlandischer Korallendolomit und wird die Grenze zwischen beiden durch eine scharfe Korrosionsfläche markiert. Es muss eine Sedimentationslücke vor der Sedimentation der mitteldevonischen Schichten angenommen werden. Dagegen spricht auch die geringe Sandmenge im gotlandischen Dolomit nicht, welche zur Zeit der Regression des gotlandischen Meeres hineingeraten sein konnte. Von Versteinerungen sind in diesem Sandstein bisher nur Trochilisen gefunden worden, nach welchen er Trochilisen-Sandstein genannt wird.

Die obersten Schichten bestehen aus wechsellagernden Tonmergel- und Mergeldolomit-Schichten. Nach seinen sedimentpetrographischen Eigenschaften ähnelt dieser Schichtenkomplex den Schichten des Narva-Gebietes: die Farben, die Korngrösse und die Festigkeit der Gesteine, das Auftreten des Aufschwülmungskonglomerats und der Fossilinhalt sprechen offenbar für seine Zugehörigkeit zu den untersten Schichten des Mitteldevons. Auch die beiden vorher angeführten Sandsteine sind dieser stratigraphischen Einheit anzugliedern.

Die Sedimentationsbedingungen in dem Pärnu-Navesti-Gebiete gleichen denjenigen am Narvastrom. Die Ablagerung der beiden Sandsteine kam wahrscheinlich in fliessendem Wasser zustande, und da sie eine besondere fazielle Ausbildung aufweisen, so kann man sie zeitlich früher als die Sedimente des Narva-Gebietes entstanden denken.

Die Untersuchungen des Pärnu-Navesti-Gebietes haben gezeigt, dass alle Sandsteine und mergeligen Gesteine dieses Gebietes ohne Ausnahmen in das Mitteldevon, in die sog. untersten Schichten desselben gehören.

Die besprochenen Aufschlüsse des Pärnu-Navesti-Gebietes sind in der Literatur verschieden gedeutet worden. Grewingk, Schmidt und Doss haben die in diesen Aufschlüssen blossgelegten Schichten als Gotlandium, Pander dagegen als Mitteldevon gedeutet.

Grewingk (1859 und 1861, S. 494 u. 495) und Schmidt (1859, S. 4 u. 5 und 1873, S. 149—151) haben in dem Mergel am rechten Ufer des Pärnu-Flusses bei Tori gotlandische Versteinerungen gefunden und dieses Gestein als gotlandisch bezeichnet. Sie haben diesen Mergel mit Mergelsteinen aus anderen, auch in der vorliegenden Arbeit angeführten Profilen des Pärnu-Navesti-Gebietes identifiziert. Dabei wurden die unter diesen Mergelsteinen liegenden Sandsteine (der *Aulacophycus*- und der Trochilischen-Sandstein) von denselben Autoren als gotlandisch beschrieben.

Pander (1860, S. IV—VI) dagegen lieferte eine ganze Anzahl Beweise dafür, dass die obengenannten Schichten alle in das Mitteldevon gehören und dass am Pärnu-Fluss bei Tori das Gotlandium überhaupt nicht zu finden sei.

Wie es die Untersuchungen des Sommers 1928 bewiesen haben, findet man am rechten Ufer des Pärnu-Flusses bei Tori zwei Aufschlüsse. Der eine liegt beim Gesinde Kose (Taf. XV, 14, Taf. X, Abb. 15), wo man in einer Mächtigkeit von 2+ m Dolomitschichten mit Versteinerungen des oberen Gotlandiums vorfindet. Diesen Aufschluss haben Grewingk und Schmidt bei Altersbestimmungen der anderen in der Nähe aufgeschlossenen Schichten zugrunde gelegt. Pander hat diesen Aufschluss wahrscheinlich nicht gekannt.

Einen halben km flussaufwärts findet man den zweiten Aufschluss beim Gesinde Lüüsi (Taf. XV, 15, Textfig. 6, Taf. IX, Abb. 14). Hier wurden durch Schürfung die Schichten besser aufgeschlossen, und es ergab sich, dass man es hier mit den mergeligen Schichten und dem Trochilischen-Sandstein der untersten Schichten des Mitteldevons zu tun hat. Die stratigraphische Stellung dieser Schichten wurde nur sedimentpetrographisch bestimmt, da keine Versteinerungen zu finden waren. Über die chemische Zusammensetzung des Kose'schen Dolomits und des Lüüsi'schen Mergeldolomits gibt die Tabelle 2 (S. 47) eine Übersicht. Beim devonischen Mergeldolomit ist der hohe Gehalt an terrigenen Bestandteilen bemerkenswert.

Diesen Aufschluss haben auch *Grewing* und *Schmidt* gekannt, aber den Mergeldolomit dem Dolomit des Kose'schen Aufschlusses gleichgesetzt und mit dem liegenden Sandstein zum Gotlandium gerechnet. Diese Parallelisierung wurde dann auch auf die anderen Aufschlüsse des Pärnu-Navesti-Gebietes übertragen. Auch *Pander* hat diesen Aufschluss gekannt.

B. Doss (1907, S. 80—82, 100, 102) hat eine Anzahl von Bohrjournalen der Brunnenbohrungen in Pärnu und Waldhof untersucht und in zweien derselben das Vorhandensein des gotlandischen Sandsteins angenommen. Alle in den Bohrjournalen als Sandstein bezeichneten Schichten hat er als Dolomit angeführt, nur in zwei Bohrprofilen lässt er je eine Sandsteinschicht als Sandstein gelten und parallelisiert diesen den Dolomiten eingelagerten Sandstein mit dem von *Grewing* und *Schmidt* bei Tori und in der Umgegend als gotlandisch erklärten Sandstein. Da aber alle Sandsteine am Pärnu-Fluss zum Mitteldevon gehören, so muss man wohl den von *Doss* in Pärnu angenommenen gotlandischen Sandstein als auf einem Irrtum beruhend bezeichnen.

Zusammenfassend kann man sagen, dass im Pärnu-Navesti-Gebiete zwischen dem typischen Gotlandium und dem typischen Mitteldevon eine Schichtenserie erscheint, welche nach ihren Versteinerungen zu dem Mitteldevon gehört, faziell aber abweichend ausgebildet ist und als selbständige stratigraphische Einheit betrachtet werden muss. Dabei haben die untersten Schichten des Mitteldevons des Pärnu-Navesti-Gebietes stratigraphisch gemeinsame Züge mit den entsprechenden Schichten des Narva-Gebietes, und man kann die beiden Schichtenkomplexe in das gleiche Niveau versetzen. Gotlandische Sedimente findet man im Pärnu-Navesti-Gebiete nur am Pärnu-Flusse beim Gesinde Kose. Gotlandischer Sandstein fehlt.

Das Võrtsjärv-Gebiet.

(S. 49—51.)

Im Gebiete nördlich vom Võrtsjärv-See (Tafel XVI) findet man nur einzelne natürliche Aufschlüsse, da hier mächtige Ablagerungen der Glazial- und Postglazialzeit den tieferen Untergrund verdecken. Das Gebiet ist aber dicht besiedelt, und es war möglich, mit Hilfe der zahlreichen Brunnenprofile ein befriedigendes Bild des Untergrundes zu erhalten.

Es liegen hier auf dem Gotlandium mit Ton wechsellagernde grünlichgraue dolomitische Sandsteinschichten in einer Mächtigkeit von bis 20 m. Diese Schichten enthalten Reste von mitteldevonischen Versteinerungen. Nach ihrer sedimentpetrographischen Beschaffenheit sind sie aber zu den untersten Schichten des Mitteldevons in Eesti zu rechnen und mit den entsprechenden Schichten des Narva- und des Pärnu-Navesti-Gebietes zu parallelisieren.

Auch nach Süden hin lassen sich die untersten Schichten des Mitteldevons verfolgen. So hat M ü h l e n (1912, p. 12) ihre Verbreitung bei T a r t u unter dem typischen „Old Red“ festgestellt.

Dem angeführten Untersuchungsmaterial zufolge sind die untersten Schichten des Mitteldevons in Eesti zu einer selbständigen stratigraphischen Einheit zu vereinigen, welche im ganzen nördlichen Teile des Streichens des Mitteldevons in Eesti zu verfolgen ist.

Regionaler Teil.

(S. 52—80.)

Geschichtliches.

(S. 52—55.)

Es wird eine Übersicht über das bisherige Kartenmaterial gegeben, um zu zeigen, in wie weiten Grenzen die Feststellung der nördlichen Verbreitung des Mitteldevons bei verschiedenen Autoren und zu verschiedenen Zeiten variiert hat (Taf. XIV). Da das Grenzgebiet von mächtigen Quartärablagerungen bedeckt wird und infolgedessen die Anzahl der Aufschlüsse bis in die letzte Zeit klein geblieben ist, so ist es verständlich, warum das subjektive Moment bei der Feststellung der nördlichen Verbreitung des Mitteldevons stark mitgewirkt hat.

Das Pärnu-Navesti-Gebiet.

(S. 55—65.)

Es werden 52 Aufschlüsse in der Nähe der nördlichen Grenze des Mitteldevons aufgezählt. Nach diesen Daten ist in diesem Gebiete die Grenze auf die Karte eingetragen worden (Taf. XV).

Im Westen beginnt die Grenze bei R a e, am Strande des Pärnu'schen Meerbusens, und zieht sich von hier bis S i n d i, wo sie den Pärnu-Fluss zwischen Fabrik und Eisenbahnbrücke durchquert und am rechten Ufer des Flusses die Gegend der Dörfer P u l l i und J u n t s i umgrenzt. Bei T a a l i, wo das Gotlandium bis in das Niveau des Flussbettes heransteigt, zieht sich die Grenze auf einer kurzen Strecke auf das linke Ufer des Flusses zurück. Auch beim Gesinde K o s e am rechten Ufer bildet die Grenze eine kleine Ausbuchtung gegen Süden.

Nordöstlich von T o r i, nachdem die Grenze das linke Ufer erreicht hat, verlässt sie den Pärnu-Fluss und läuft geradlinig zum N a v e s t i - Fluss, durchquert diesen und zieht weiter nach Osten bis T a m m e k ü l a, dabei in einer geringen Entfernung vom rechten Ufer des Flusses verbleibend. Zwischen L e p a k o s e und V a n a õ u e, auch zwischen V a n a õ u e und T a m m e k ü l a verläuft die Grenze südlich vom Flusse. Bei T a m m e k ü l a verlässt die Grenze den N a v e s t i - Fluss, und indem sie ein wenig nach Süden umbiegt, verlässt sie südlich von N a v e s t i das Pärnu-Navesti-Gebiet.

Nördlich von dieser Grenze liegen einige Aufschlüsse des Mitteldevons, welche als Reliktinseln des Mitteldevons in dem Gebiete des Gotlandiums anzusehen sind, so bei A u d r u (?), T a h k u s e, P i i s t a, V õ i e r a und M ä d a r a (?).

Das Vörtsjärv-Gebiet.

(S. 65—72.)

Es werden die betreffenden Aufschlüsse aufgezählt (53—100), nicht nur aus dem eigentlichen Vörtsjärv-Gebiet, sondern auch aus dem Landstriche östlich davon bis zum Westufer des P e i p s i - Sees (Taf. XIV und XVI).

Nördlich vom Vörtsjärv breiten sich die untersten Schichten des Mitteldevons nach Norden aus bis zu der Linie zwischen einem Punkte etwa 1 km nördlich von T a r a s a a r und einem Punkte etwa 1 km südlich vom Gesinde A d r a. Da das Einfallen der genannten Schichten auf 1 km 1 m ausmacht, liegt das Gotlandium am Nordufer des Vörtsjärv 35 m unter dem Wasserspiegel des Sees (Textfig. 7). Die M ü h l e n'schen Angaben (1918, p. 51, 1912, p. 3) über das Auftreten des Gotlandiums am Nordufer des Sees in einer Tiefe von nur 7—8 m sind zweifelhaft. Es ist wahrscheinlich, dass

seine Bohrlöcher in Glazialschollen eingedrungen sind, ohne sie zu durchdringen.

Von *N a v e s t i a n* verläuft die Nordgrenze des Mitteldevons südlich des *N a v e s t i*-Flusses nach *P a i n a s t e* hin, wo sie einen schwachen Bogen nach Norden bildet, nördlich von *T a r a s a a r* kulminiert und südlich vom Gesinde *A d r a* nach Südosten abbiegt, um einen tiefen Bogen am Mittellauf der *P e d j a* zu bilden. Von der *P e d j a* wendet sich die Grenze wieder nach Norden und läuft zwischen *M õ i s a m a a* und *N a v a*, nördlich von *M a a r j a*-*M a g d a l e e n a*, *A l a j õ e* und *K a l l a s t e* in den *P e i p s i*-See hinein.

Das Narva-Gebiet.

(S. 72—80.)

Es werden die Aufschlüsse 101—135 beschrieben (Taf. XVII). Von diesen Aufschlüssen interessiert uns der am *G o r o d e n k o*-Bach befindliche (Taf. XII, Abb. 19 u. 20), wo typischer mitteldevonischer roter Sandstein mit reichlichen Fischresten aufgeschlossen liegt. Das Niveau des Ordoviziums liegt hier nach Berechnungen ca 20 m unter dem Wasserspiegel des *Narva*-Flusses, am rechten Ufer dagegen höher als der Wasserspiegel. Das Fallen der ordovizischen Schichten im *Narva*-Gebiete kann auf 3 m pro 1 km N-S berechnet werden, das Fallen der mitteldevonischen Schichten auf 5 m pro 1 km NNW-SSO.

Die absolute Höhe des ordovizischen Untergrundes ist sehr verschieden (siehe Seite 79). Besonders schön ist eine Depression längs der Linie *G o r o d e n k o* — *T e m n i t s õ* — *O s e r k i* — *N i s õ* ausgebildet, von welcher nach Südosten hin der ordovizische Untergrund schnell bis 20 m, nach Nordwesten hin dagegen nur allmählich ansteigt. Hier hat man es mit dem vordevonischen Relief zu tun, welches von einer derzeitigen Erosion und Abtragung Zeugnis ablegt. Bei der Transgression des mitteldevonischen Meeres wurden die Depressionen zuerst mit Sedimenten ausgefüllt. Beim Vorrücken des Inlandeises wurden aber die mitteldevonischen Sedimente gerade in diesen vordevonischen Niederungen vom Eise nicht so leicht angegriffen, und jetzt findet man die untersten Schichten des Mitteldevons in diesem Gebiete nur als Reliktinseln erhalten. Die nördliche Grenze des Mitteldevons verläuft viel südlicher — man findet sie bei *V a s k n a r v a*, am Nordufer des *Peipsi*-Sees.

Erklärung der Textfiguren.

1. Idealprofil der untersten Schichten des Mitteldevons an der *Borovnja*.
2. Durchschnitt des obersten Teiles der mitteldevonischen untersten Schichten an der *Borovnja*.
3. Profil der untersten Schichten des Mitteldevons an dem *Tilleoja*.
4. Profil der untersten Schichten des Mitteldevons beim Gesinde *Pae*.
5. Profil der untersten Schichten des Mitteldevons beim Dorfe *Tamemeküla*.
6. Profil der untersten Schichten des Mitteldevons beim Gesinde *Lüüsi*.
7. NW-SO-Profil des *Võrtsjärv*-Gebietes: 1 — Quartärablagerungen, 2 — die untersten Schichten des Mitteldevons, 3 — Gotlandium.

Erklärung der Tafeln.

- Tafel I, Abb. 1. Schollen des dolomitischen Sandsteins am linken Ufer der *Borovnja* (Taf. XVII, 124).
- Tafel I, Abb. 2. Bunter Ton aus den untersten Schichten des Mitteldevons am rechten Ufer der *Borovnja* (Taf. XVIII, 124).
- Tafel II, Abb. 3. Aufschwüfungskonglomerat aus den untersten Schichten des Mitteldevons (*Borovnja*, Profil 125, 0,12 m-Schicht) (Tafel XVII, 125).
- Tafel II, Abb. 4. Negative Pyritwürfel aus den untersten Schichten des Mitteldevons (*Borovnja*, Profil 125, 0,05 m — Mergdolomit).
- Tafel III, Abb. 5. Der Aufschluss des *Aulacophycus*-Sandsteins an dem linken Ufer des *Pärnu*-Flusses bei *Taali* (Taf. XV, 9).
- Tafel III, Abb. 6 und Tafel IV, Abb. 7. Der Aufschluss des *Aulacophycus*-Sandsteins an dem linken Ufer des *Pärnu*-Flusses bei *Tori põrgu* (Taf. XV, 13).
- Tafel V, Abb. 8. Die *Aulacophycus*-reichen Schichten in dem Profil des *Tori põrgu*.
- Tafel VI, Abb. 9. Der Aufschluss des *Aulacophycus*-Sandsteins an dem linken Ufer des *Pärnu*-Flusses bei dem Pastorat *Tori* (Taf. XV, 12).
- Tafel VII, Abb. 10 und 11. Der Aufschluss des *Aulacophycus*-Sandsteins an dem rechten Ufer des *Pärnu*-Flusses beim Dorfe *Sohlo* (Taf. XV, 10).
- Tafel VIII, Abb. 12. Trochiliskenführender 0,27 m mächtiger Mergdolomit aus dem Bohrloch *Krasnõi Lug* (Taf. XV, 130).
- Tafel VIII, Abb. 13. *Aulacophycus sulcatus* Göpp. aus dem Sandstein des *Tori põrgu*.

- Tafel IX, Abb. 14. Der Aufschluss der untersten Schichten des Mitteldevons an dem rechten Ufer des Pärnu-Flusses beim Gesinde L ü ü s i (Taf. XV, 15).
- Tafel X, Abb. 15. Der Aufschluss des Obergotlandiums an dem rechten Ufer des Pärnu-Flusses beim Gesinde Kose (Taf. XV, 14).
- Tafel X, Abb. 16. Der Aufschluss des Trochilischen- und des *Aulacophycus*-Sandsteins an dem rechten Ufer des Navesti-Flusses beim Dorfe Toheru (Taf. XV, 21).
- Tafel XI, Abb. 17. Der Aufschluss des Trochilischen-Sandsteins an dem linken Ufer des Navesti-Flusses beim Gesinde Pae (Taf. XV, 46).
- Tafel XI, Abb. 18. Der Aufschluss des Trochilischen-Sandsteins am rechten Ufer des Navesti-Flusses unterhalb der V a n a õ u e-Brücke (Taf. XV, 49).
- Tafel XII, Abb. 19. Der Aufschluss des typischen roten mitteldevonischen Sandsteins in dem Bette des G o r o d e n k o -Baches (Taf. XVIII, 117).
- Tafel XII, Abb. 20. Stark einfallende Schichten des mitteldevonischen roten Sandsteins an dem linken Ufer des G o r o d e n k o -Baches.
- Tafel XIII. Profile der Malm'schen Bohrlöcher — K r a s n õ i L u g, Oserki, Temnitsõ, Usdna — und des Bohrloches bei dem See K o n s o. Massstab: 1:25.

Zeichenerklärung:

dunkelgrau, grau, hellgrau, bräunlichgrau	1 4 8 18 19
grün, hellgrün, grünlichgrau, hellgrünlichgrau	2 5 9
grünlichgrau-violett, hellgrünlichgrau-violett	3 6 10
grauviolett, hellgrauviolett	7 11 13
gelblichgrau, grau	12 14
gelblichgrau-rot (-braun)	15
bräunlichgrau, braun, gelblichbraun	16
schwarzbraun	17
Farbe des Gesteins	
Gesteine	Sandstein Tonmergel Mergel Mergeldolomit Dolomit Kalkstein

- Tafel XIV. Übersichtskarte über die bisherigen Angaben hinsichtlich der nördlichen Verbreitung des Mitteldevons in Eesti.
- Tafel XV. Karte des Pärnu-Navesti-Gebietes.
- Tafel XVI. Karte des Võrtsjärv-Gebietes.
- Tafel XVII. Karte des Narva-Gebietes.



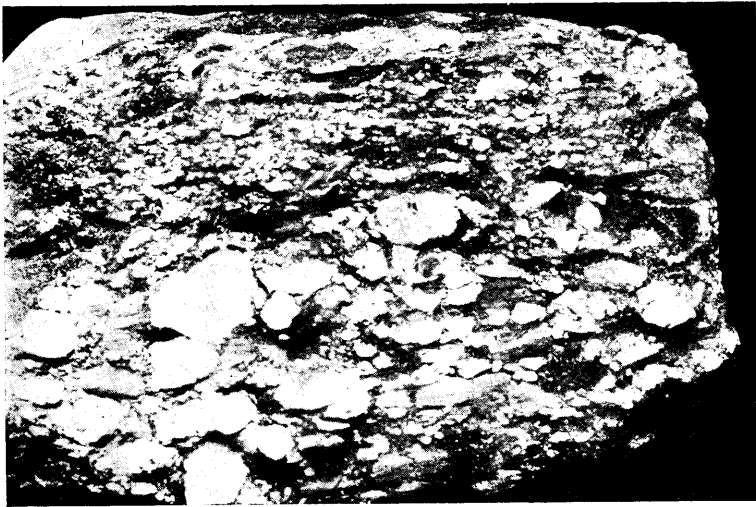
1. joonis. Violetika dolomiit-liivakivi pankad Borovnja paremal kaldal (XVII tabel, 124).

Foto K. O.



2. joonis. 124. profiil 0,47 rohelispunase, kuivades tükikides laguneva savi paljand Borovnja vasakul kaldal (XVII tabel, 124).

Foto K. O.



3. joonis. 0,12 Uhtkonkretsiooniline liivakivi Borovnja vasakul kaldal avanevatest keskdevoni põhikihtidest (XVII tabel, 125). Liitaineseks — jämedaterane liiv, tumedamad konkretsioonid — savimergel, heledamad — mergeldolomiit.

× $\frac{4}{3}$. Foto K. O.



4. joonis. Püriidse tekkega täringõõned 0,05 m mergeldolomiidis Borovnja vasakul kaldal avanevatest keskdevoni põhikihtidest (XVII tabel, 125).

× $\frac{4}{3}$. Foto K. O.



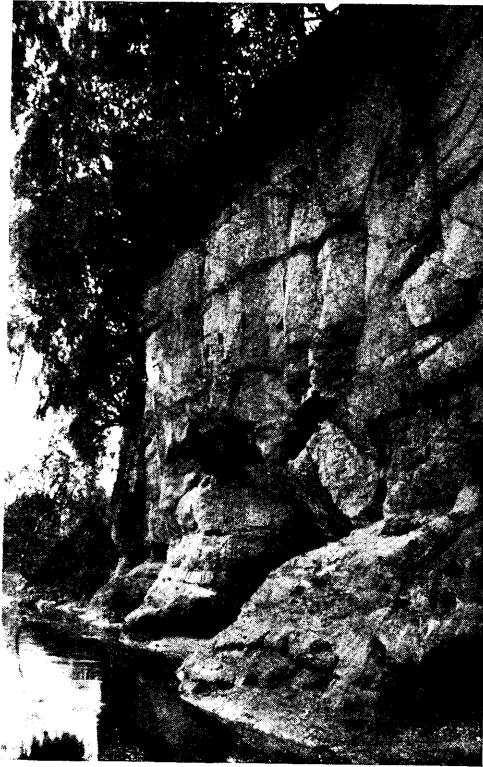
5. joonis. *Aulacophycus*-liivakivi Pärnu jõe vasakul kaldal Taali asunduse kohal (XV tabel, 9).

Foto K. O.



6. joonis. Üldvaade „Tori pörgule” (XV tabel, 13) Pärnu jõe paremalt kaldalt.

Foto K. O.



7. joonis. *Aulacophycus*-liivakivi „Tori põrgus” (XV tabel, 13).
Foto K. O.



8. joonis. *Aulacophycus sulcatus*'ega G ö p p. täidetud, kiirelt suiduvad liivakivi-kihid (tumedamad, peenejoonelised heledamate põimjaskihiste vahel)
„Tori põrgu” *Aulacophycus*-liivakivis.

Foto K. O.



9. joonis. Põimjaskihine, valge *Aulacophycus*-liivakivi Pärnu jõe vasakul kaldal Torikirikumõisa lähedal (XV tabel, 12).

Foto K. O.



10. joonis. Üldvaade *Aulacophycus*-liivakivi paljandile Pärnu jõe paremal kaldal Sohlo küla kohal (XV tabel, 10).

Foto K. O.



11. joonis. Põimjaskihine, valge *Aulacophycus*-liivakivi Pärnu jõe paremal kaldal Sohlo küla kohal (XV tabel, 10).

Foto K. O.



12. joonis. Trohhiliske sisaldav 0,27 m pruunikashall peeneterane
mergeldolomiit Krasnõi Lug'i puuraugust (XVII tabel, 130).

× 3. Foto K. O.



13. joonis. *Aulacophycus sulcatus* Göpp. „Tori põrgu” lubjastunud
liivakivist.

Foto K. O.



14. joonis. Keskdevoni põhikihtide iäbilõik Pärnu jõe paremal kaldal
Lüüsi talu kohal (XV tabel, 15). Põiksas asendis kiht — 0,10 m mergel-
dolomiit, tema all 0,30 m savimergel kuni kaevami põhjani; kaevami põhi
moodustub juba 1,00+ m trohhilisk-liivakivist.

Foto K. O.



15. joonis. Ülemgotlandiumi kuuluva dolomiidi paljand Pärnu
jõe paremal kaldal Kose talu kohal (XV tabel, 14).

Foto K. O.



16. joonis. Üldvaade trohhilisk- ja *Aulacophycus*-liivakivi paljandile
Navesti jõe paremal kaldal Toheru küla kohal (XV tabel, 21).

Foto K. O.



17. joonis. Läänelangusega trohhilisk-liivakivi Navesti jõe vasakul kaldal Pae talust läände (XV tabel, 46). Selgelt jälgitav kihtide langus läände.

Foto K. O.



18. joonis. Trohhilisk-liivakivi paljand Navesti jõe paremal kaldal, allpool Vanaõue silda (XV tabel, 49).

Foto K. O.



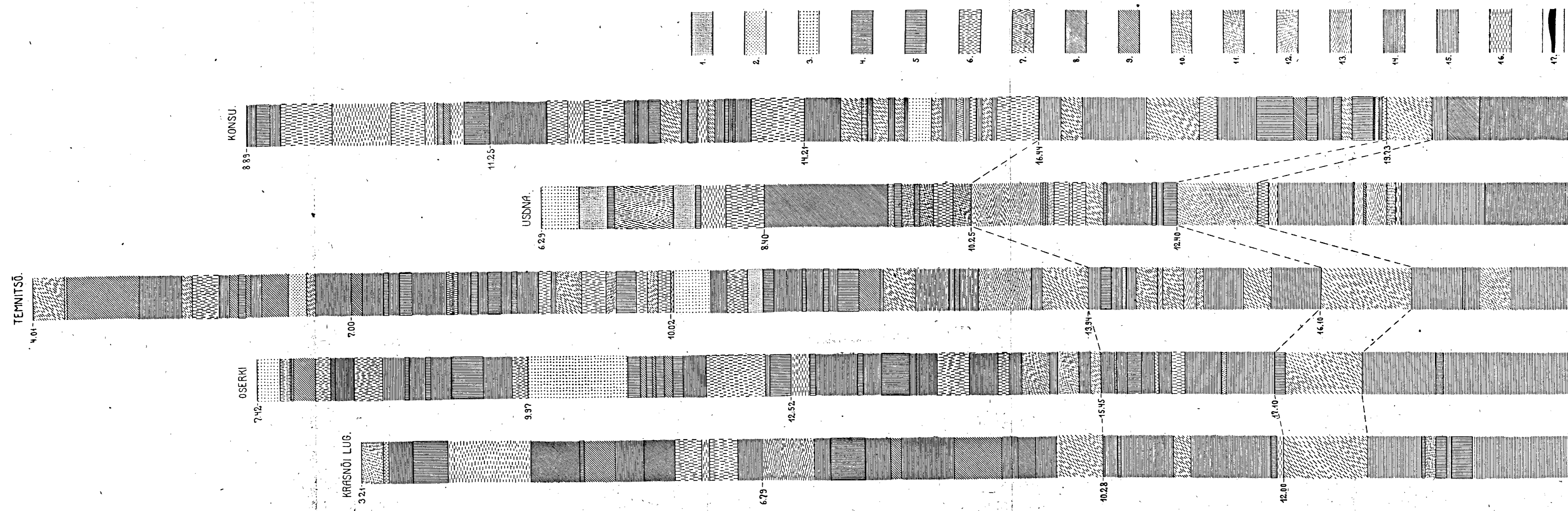
19. joonis. Tüüpilise keskdevoni punase liivakivi (old red) paljand Gorodenko oja sängis (XVII tabel, 117).

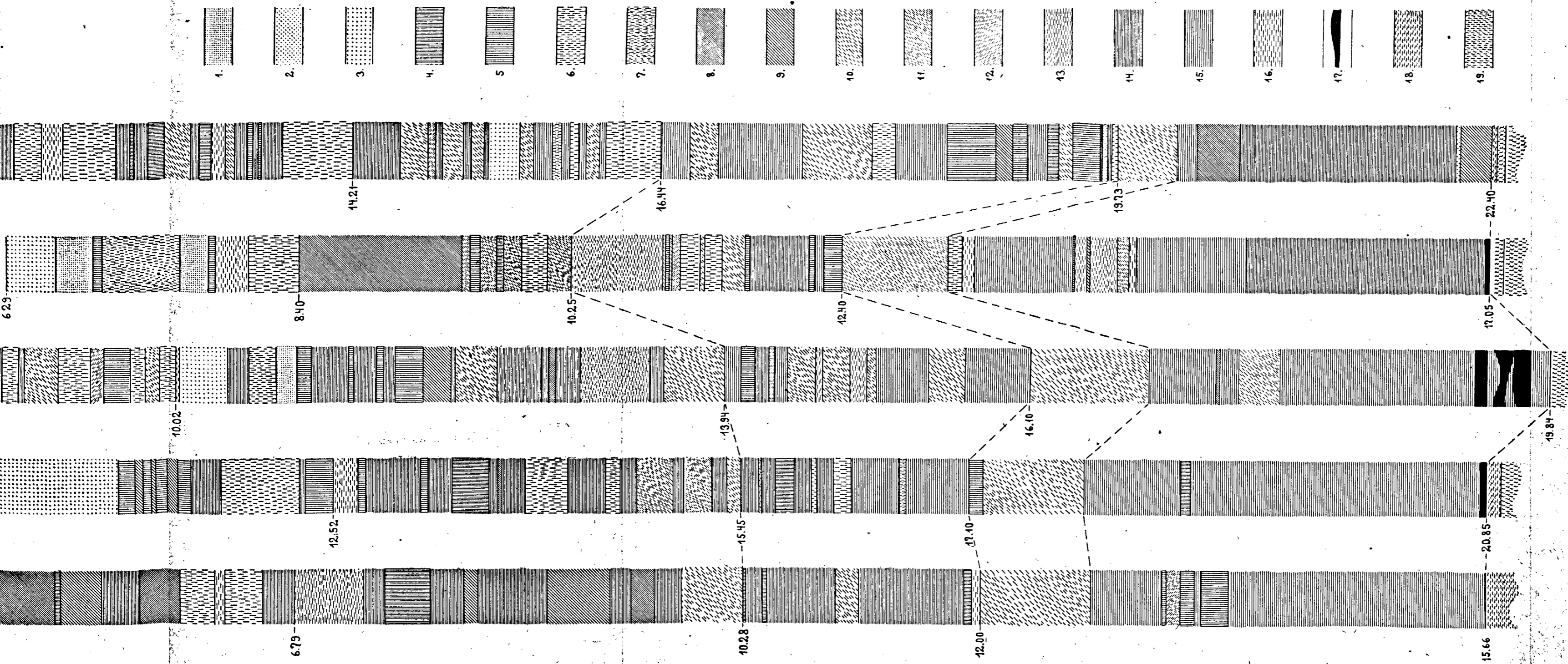
Foto K. O.



20. joonis. Tugeva kallakuga (lameda kohru üks tiibadest) keskdevoni punane liivakivi Gorodenko ojal (XVII tabel, 117).

Foto K. O.

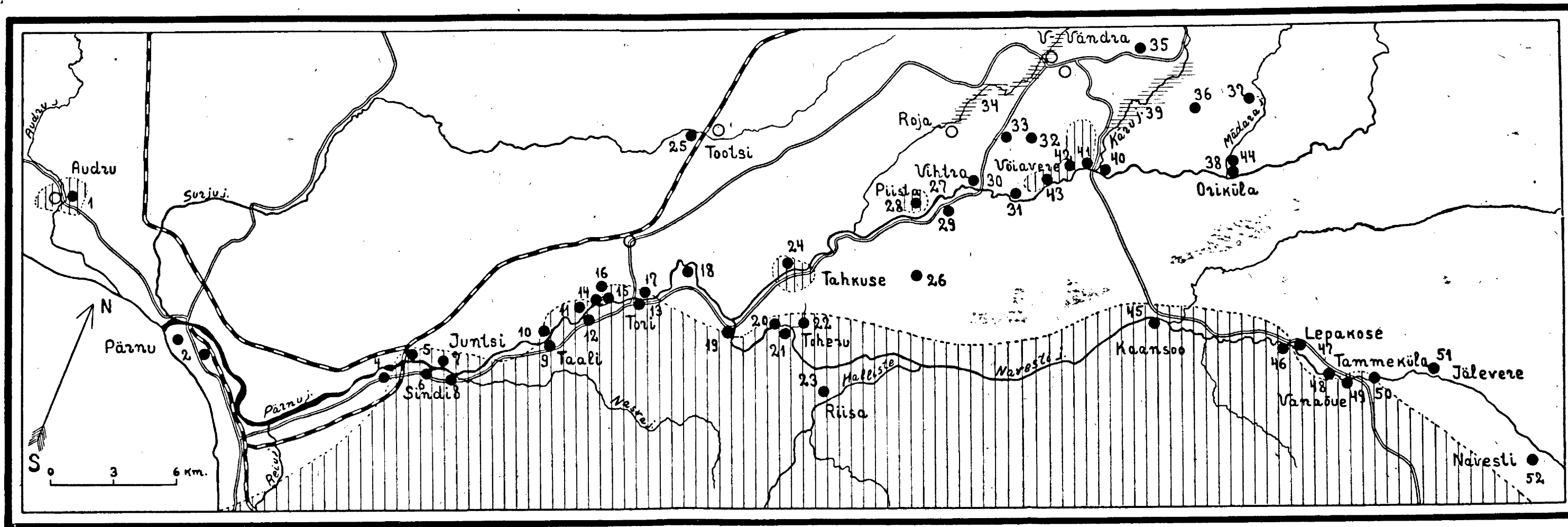




1. [Pattern]
2. [Pattern]
3. [Pattern]
4. [Pattern]
5. [Pattern]
6. [Pattern]
7. [Pattern]
8. [Pattern]
9. [Pattern]
10. [Pattern]
11. [Pattern]
12. [Pattern]
13. [Pattern]
14. [Pattern]
15. [Pattern]
16. [Pattern]
17. [Pattern]
18. [Pattern]
19. [Pattern]

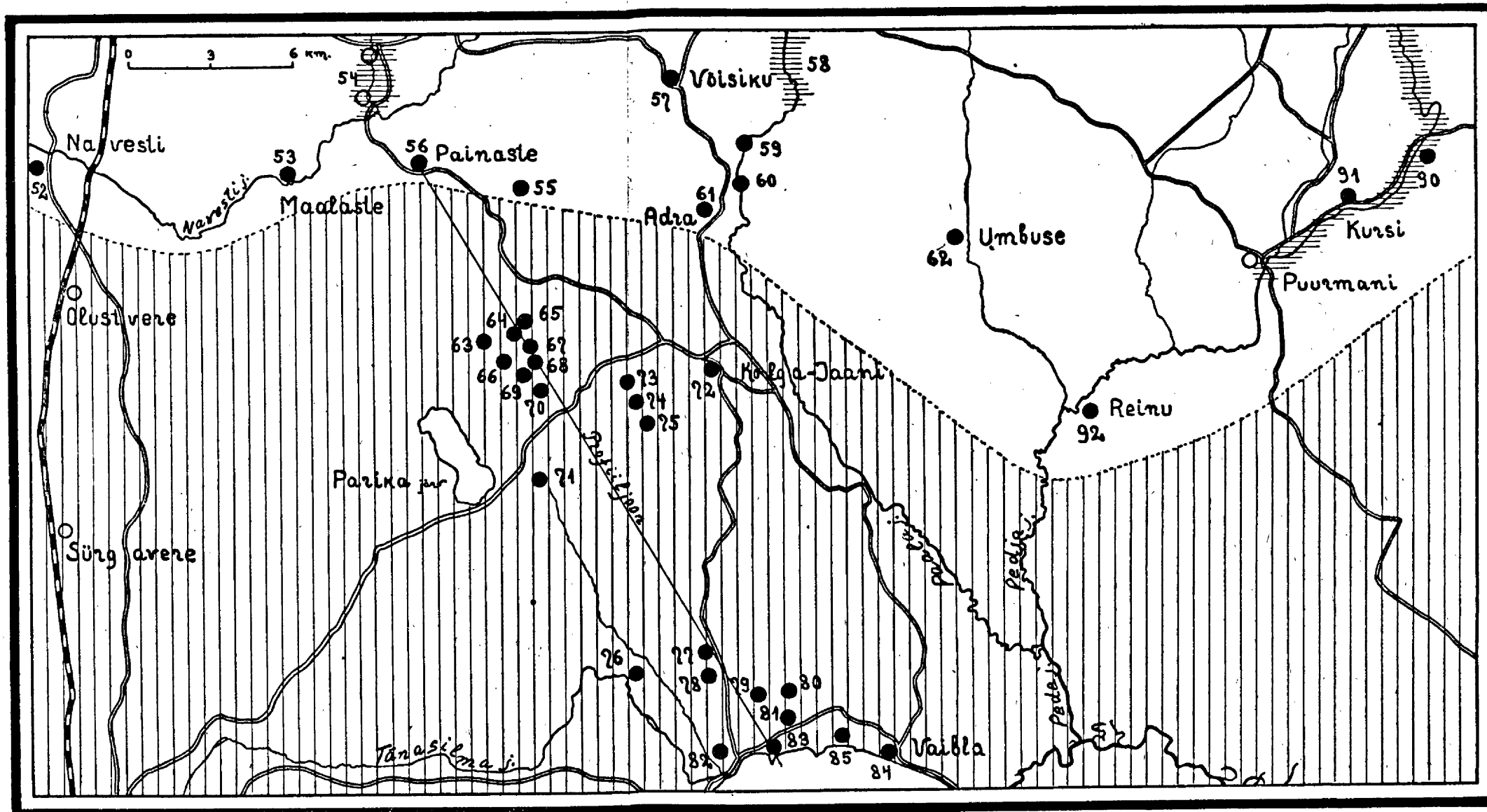
Malmi puuraukude — Krasnõi Lug, Oserki, Temnitsõ, Usdna
 — ja Konso puurangu profiilid.
 Mõõt: 1:25.
 Märkide seletus:

tumehall, hall, helehall, pruunikashall	1 4 8 18 19	liivakivi
roheline, heterohelne, roheshall, heterohekashall	2 5 9	mergeldolomiit
roheshall-violettkirju, heleh-hekashall-violettkirju	3 6 10	mergel
hallvi-lettikirju (resp. punasekirju) helehall-violettkirju	7 11 13	saivmergel
kollakashall, hall	12 14	liivakivi
kollakashall-punase (-pruuni) kirju	15	mergeldolomiit
pruunikashall, pruun, kollakaspruun	16	mergel
mustpruun	17	liivakivi
Kivimi värv		Kivimi koosseis

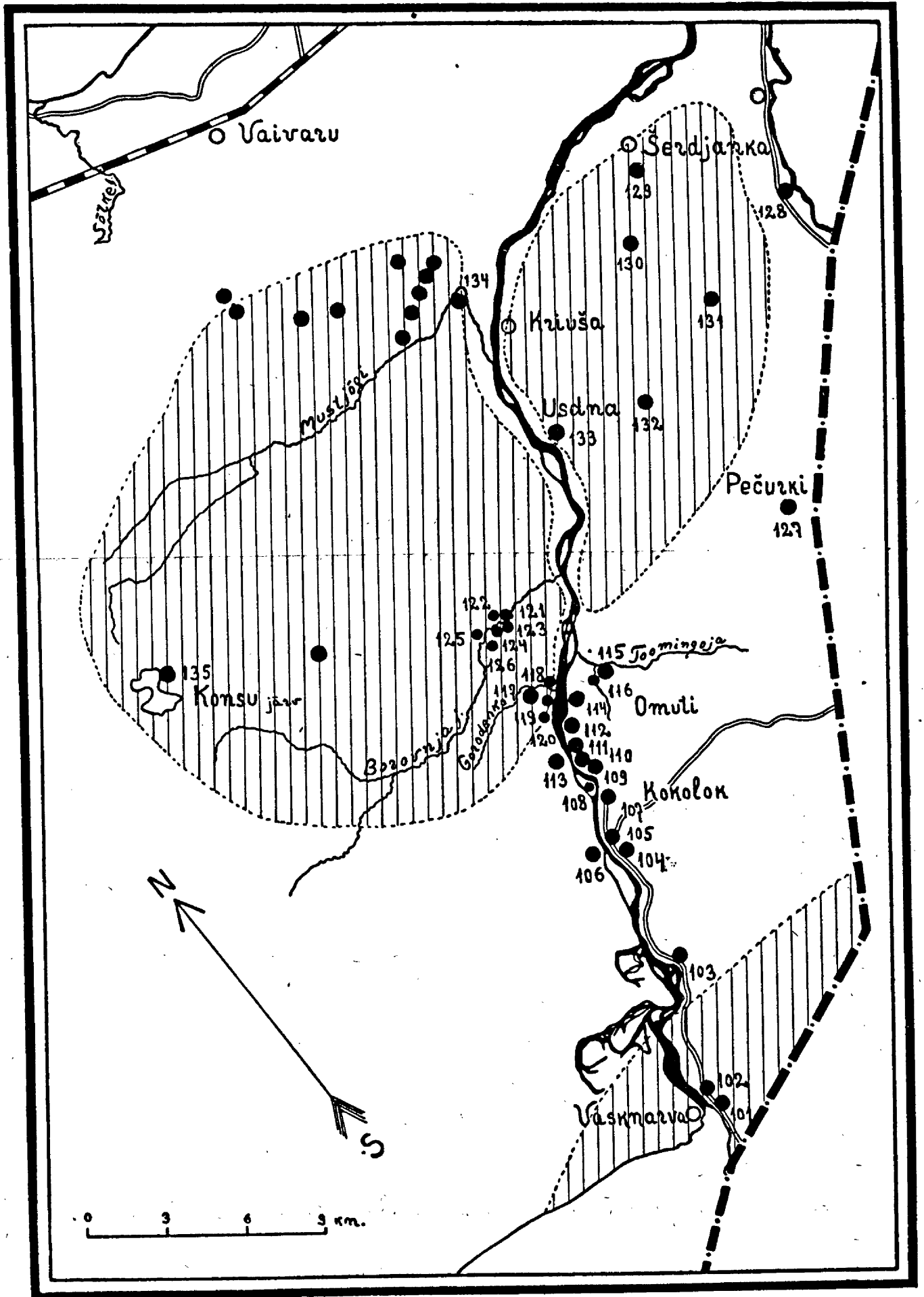


Pärnu-Navesti ala kaart.

Mustad ringid — paljandid, mille numbrid vastavad regionaalse osa paljandite järjekorra-numbrile. Püstviirutusega ala — keskdevon.



Võrtsjärve ala kaart.
Märkide seletus nagu XV tabelil.



Narva ala kaart.
Märkide seletus nagu XV tabelil.

**ÜBER DIE THERMALE ZERSETZUNG
VON ESTLÄNDISCHEM ÖLSCHIEFER
KUKERSIT**

VON

DR. JAAN KOPWILLEM

TARTU-DORPAT 1929

K. Mattiesen, Tartu (Dorpat).

Vorbemerkung.

Es gibt bis jetzt noch keine einheitliche Nomenklatur für die grosse Anzahl brauner bis schwarzer Stoffe, die man mit Teer, Pech, Erdöl, Asphalt, Bitumen u. s. w. bezeichnet. Unter Bitumen versteht Abraham¹⁾ natürliche, schmelzbare, schwefelkohlenstofflösliche Kohlenwasserstoffe. In der vorliegenden Arbeit bedeutet Bitumen Mischungen von natürlichen oder pyrogen entstandenen Kohlenwasserstoffen und ihren nicht metallischen Derivaten, z. B. Gasen, Flüssigkeiten und festen Stoffen, löslich in Schwefelkohlenstoff, wie das die Vorschläge der American Society for Testing Materials 1918 festgesetzt haben.

Mit dem Ausdruck Pyrobitumen werden hier nach Abraham¹⁾ natürliche, ungeschmelzbare und im wesentlichen unlösliche Kohlenwasserstoffe bezeichnet, die mehr oder weniger Mineralsubstanzen und Sauerstoffverbindungen enthalten und besonders dadurch charakterisiert sind, dass sie sich unter dem Einfluss der Hitze in Bitumen (im eben erwähnten Sinne) zersetzen.

Asphalt ist nach einer englischen Definition ein Naturprodukt, welches aus einer Mischung von Bitumen und aufs feinste verteilter Mineralsubstanz besteht. Hier wird der Mineralbestandteile enthaltende bituminöse Destillationsrückstand des pyrogen zersetzten Kukersits als Asphalt bezeichnet.

1) H. Abraham: Asphalts and allied Substances. 1920.

I. Einleitung.

Wie alle wahren Ölschiefer ¹⁾, enthält auch der estländische Ölschiefer (Kukersit) nur geringe Mengen von fertigem Bitumen. Fokin konnte nur bis 0,1% gelbes teeriges Öl mit organischen Lösungsmitteln aus Kukersit extrahieren. Mit den am stärksten auf Kukersit wirkenden Lösungsmitteln — Pyridin und Tetrachloräthan — hat Kogerman etwas höhere Werte gefunden. Mit Pyridin gelang es Kogerman in 48 Stunden 0,70% dunkelrotes Öl und mit Tetrachloräthan in 70 Stunden 2,20% dunkelbraunen Extrakt zu gewinnen, die Prozente auf die organische Substanz bezogen. Dabei ist, wie der Autor behauptet, Zersetzung des Kukersits eingetreten ²⁾. Ganz kürzlich haben Klever und Mauch festgestellt, dass gewöhnliche Wasserdampfdestillation von Kukersit kein Destillat liefert. Durch eine Benzolextraktion des Ölschiefers im Soxhlet konnten sie nur 0,23% des Schiefers an rotbraunem Öl gewinnen ³⁾.

Das Kukersitbitumen wird also fast ausschliesslich durch die thermale Zersetzung des organischen Teils vom Ölschiefer gebildet. Es ist höchst interessant zu wissen, welches die Bedingungen sind, unter denen das Pyrobitumen des Kukersits möglichst vollkommen in Bitumen umgesetzt wird.

Nach Kogerman beginnt die thermale Zersetzung des Kukersits durch gewöhnliche trockene Destillation bei 250°C. Sie geht aber bei dieser Temperatur höchst langsam vor sich und greift nur einen sehr geringen Teil des Kukersitpyrobitumens an. Bei verschiedenen Temperaturen — von 410°C bis 900°C — ausgeführte trockene Destillationen des Kukersits zeigten, dass

1) McKee: Shale Oil, 1925, S. 27.

2) P. N. Kogerman: The chemical composition of the Estonian M.-Ordovician oil-bearing mineral „Kukersite“. Acta et Comm. Univers. Dorpatensis A III 6.

3) H. W. Klever u. K. Mauch: Über den estländischen Ölschiefer „Kukersit“. 1927.

die Ausbeute an Gasen mit der Temperatur wuchs. Die Ausbeute an flüssigen Produkten hatte ein Maximum bei 600° C. Die trockenen Destillationen bei 700° C und 410° C gaben gleich viel flüssige Produkte, die Destillation bei 900° C aber viel weniger ¹⁾).

Klever und Mauch ²⁾ unterwarfen den Kukersit der Druckextraktion mit Benzol und konnten gleichfalls bei 240—250° C eine Zersetzung des Kukersitpyrobitumens wahrnehmen. Jedoch waren die abgespaltenen Bitumenmengen gering. 4-stündiges Erhitzen gab 1,5% und 12-stündiges — 1,86% eines dunkelbraunen, neutralen, asphaltartigen Extraktes. Der Kukersit, 24 Stunden lang auf 320° C in einem Autoklaven erhitzt, lieferte 21,02% des Schiefers an Bitumen, während er bei einer zwei-stündigen Erhitzung und einer Temperatur von 370° C 40% Bitumen ergab, die Prozente auf den Kukersit bezogen. Klever und Mauch haben festgestellt, dass in gewissen Grenzen die Zersetzungsgeschwindigkeit des Kukersitpyrobitumens mit der Temperatur sehr rasch wächst: 6-stündiges Erhitzen bei 350° C ergibt dieselben Resultate wie das 2-stündige Erhitzen bei 370° C. Das bei diesen tiefen Temperaturen erhaltene Bitumen ist eine durch hohe Klebkraft und Duktilität ausgezeichnete Substanz, die als eine Vorstufe des Urteers betrachtet werden kann. Beim Steigen der Temperatur liefert dieses Bitumen den Urteer, der beim Kracken leichte Öle ergibt.

Dies steht in vollem Einklang mit den Beobachtungen von McKee und Lyder ³⁾, die behaupten, dass das erste thermale Zersetzungsprodukt eines Ölschiefers ein schwarzes halbfestes oder festes Bitumen ist, das sich in Benzol und Schwefelkohlenstoff löst und beim Kracken Petroleumöle ergibt.

Um eine möglichst vollständige Verflüssigung des Pyrobitumens zu erreichen, soll eine geeignete Temperatur gewählt werden. Die Temperatur darf nicht zu tief sein, sonst würde der Zersetzungsprozess viel zu lange dauern, oder es bestände die Gefahr, dass nicht das ganze Pyrobitumen in Bitumen verwandelt werde. Andererseits würde eine zu hohe Temperatur im Bitumen

1) P. N. Kogerman: The chemical composition etc. Acta et Comm. Univ. Dorpat. A III 6.

2) Klever u. Mauch: Über d. estländ. Ölschiefer „Kukersit“, 1927, S. 16—20.

3) McKee and Lyder: The thermal decomposition of shales. Ind. & Eng. Chemistry 13 (1921).

eine heftige Dissoziation des Wasserstoffes hervorrufen und eine starke Koksbildung veranlassen.

Die Wichtigkeit der Temperatur bei der thermalen Zersetzung der organischen Substanz liegt auf der Hand. Doch spielt das Pyrobitumen selbst keine geringe Rolle beim Prozess. J. B. Robertson¹⁾ kalkulierte die mögliche Ölausbeute aus dem Ölschiefer auf Grund des Verhältnisses der im Schiefer befindlichen Kohlenstoffmenge zur Wasserstoffmenge.

Das aufgestellte Gesetz lautet, dass die Schieferölausbeute dem Prozentgehalt der organischen Substanz direkt und dem Verhältnis der Kohlenstoffmenge zur Wasserstoffmenge umgekehrt proportional ist. Wenn also ein Pyrobitumen viel Kohlenstoff enthält und das Verhältnis Kohlenstoffmenge: Wasserstoffmenge klein ist, dann muss die Ölausbeute gross sein.

Die pyrobitumenreichsten Kukersitschichten haben nach Wittlich-Weshnjakow 37,5% C und 4,5% H oder 72,4% C und 8,7% H, berechnet auf das Pyrobitumen. Daraus erhält man Kohlenstoffmenge : Wasserstoffmenge = $\frac{72,4}{8,7} = 8,3$. Die Olefine haben C-Menge : H-Menge = 6,0. Bei Paraffinen erhält man noch kleinere Zahlen. Folglich muss das pyrogen entstandene Kukersitbitumen wenigstens zum Teil ungesättigter sein als die Olefine, und zwar aus noch zwei weiteren Gründen. Erstens scheidet sich Wasserstoff beim gewöhnlichen Erhitzen auf 300°C und höher gasförmig aus den Kohlenwasserstoffen aus, und zweitens werden beim Prozess zum Teil gesättigte Kohlenwasserstoffe gebildet, wodurch der andere Teil wasserstoffärmer wird und wobei sogar eine Koksbildung eintreten kann.

Man hat nach Methoden gesucht, die geeignet wären, das Ausscheiden von Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffen bei thermaler Zersetzung zu verhindern und, noch mehr, sogar Wasserstoff an ungesättigte Bestandteile des Bitumens anzulagern.

Das Ausführen der thermalen Zersetzung der Kohlenwasserstoffe unter hohen Wasserstoffdrucken scheint die beiden gewünschten Resultate zu ergeben. Durch den Druck des molekularen Wasserstoffes wird dem Dissoziationsdruck des Wasserstoffes ein grösserer Druck entgegengesetzt, der die Wasserstoffabspaltung zurückdrängt.

1) J. B. Robertson: A chemical examination of the organic matter in oil shale. Proc. Royal Soc. Edinburgh 34, 190–201 (1914).

Bei einer früheren Untersuchung¹⁾ habe ich festgestellt, dass der Stickstoffdruck bei der thermalen Zersetzung von Kukersit nicht dieselbe Wirkung hat, wie der des Wasserstoffs. Das ist ersichtlich sowohl aus einem Vergleich der Druckkurven beider Behandlungen (unter Wasserstoffdruck und Stickstoffdruck) als auch aus dem Aussehen der Rückstände der beiden Prozesse.

In der vorliegenden Arbeit wurde erstens die Wirkung des Wasserdampfdruckes auf die Ergebnisse der thermalen Zersetzung von Kukersit untersucht, und zweitens habe ich eine Reihe von Beobachtungen in bezug auf die Wirkung der Temperatur, des Wasserstoffdruckes und der Arbeitsdauer gemacht, also in bestimmten Grenzen die Temperatur-, Wasserstoffdruck- und Zeitfunktion untersucht. Dabei habe ich mich darauf beschränkt, für die gewonnenen flüssigen Produkte nur wenige Konstanten zu bestimmen.

Die hier gefundenen Konstanten sind praktisch identisch mit denen, die ich für die entsprechenden durch Druckerhitzung dargestellten Kukersitöle früher gefunden habe und die in meiner Dissertation¹⁾ zusammen mit weiteren Angaben über die Eigenschaften dieser Öle zu finden sind.

II. Erhitzen von Kukersit unter Wasserdampfdruck.

Bei meinen früheren Untersuchungen hatte ich beobachtet, dass es im Prozess einen beträchtlichen Unterschied ergibt, ob man den Kukersit unter Wasserstoffdruck oder unter Stickstoffdruck erhitzt. Die leichteren Fraktionen der Produkte der beiden Behandlungen sind identisch²⁾, die Druckkurven der Prozesse aber haben einen ganz verschiedenen Charakter³⁾, die Ausbeute von Ölen ist verschieden⁴⁾ und, die Hauptsache, die Destillationsrückstände unterscheiden sich beträchtlich: der Rückstand bei Stickstoffdruckerhitzung enthielt merkliche

1) Beitrag zur Untersuchung der estländischen Schieferöle. Dissertation. Zürich 1927.

2) Beitrag zur Untersuchung der estl. Schieferöle, Seite 56.

3) ebenda, Seite 54.

4) ebenda, Seite 39 u. 40. Vergleiche die Tafeln 16 u. 17.

Koksmengen, der Rückstand des Wasserstoffdruckerhitzungsproduktes dagegen war pechig.

Mich interessierte die Frage, ob man durch Erhitzen von Kukersit unter Wasserdampfdruck nicht bessere Resultate erzielen könne, als mit Stickstoff. Ist doch Wasserdampf ein gutes Medium, um Wärme gleichmässig zu verteilen, und das ist eine wichtige Bedingung bei der pyrogenen Zersetzung von Pyrobitumen. Deshalb wurden eine Reihe der Kukersitproben (14 Versuche) unter Wasserdampfdruck erhitzt.

1. Ausführung der Versuche.

Für das thermale Zersetzen des Kukersits unter Wasserdampfdruck benutzte ich einen rotierenden Autoklav aus Chromnickelstahl von 900 ccm Inhalt, mit einem Manometer und einem blinden zentralen Rohr, als Thermometerhülse, versehen. Der Autoklav wurde mit 200 oder 300 gr Kukersit, in einzelnen Fällen entsprechend mit 10 oder 15 gr Fe_2O_3 und ca 50 gr Wasser beschickt, zugeschraubt, mittels einer geeigneten Vorrichtung durch einen Heissluftmotor in ganz langsame Rotierung gesetzt und mit freier Flamme erhitzt. Der angewandte Kukersit gehörte zur Schicht B¹⁾ und hatte:

1,6%	Feuchtigkeit
9,5%	CO_2
30,7%	Mineralasche
58,2%	organische Substanz.
<u>100,0%</u>	

und wurde in gemahlenem Zustand — bis zur Grösse einer Erbse—verwendet. Die Temperaturen wurden mittels eines Quecksilber-Stickstoff-Thermometers gemessen²⁾. In 1—1 $\frac{1}{2}$ Stunden erreichte ich die Arbeitstemperatur von 370—410° C, bei welcher ich 1—2 Stunden stehen blieb. Dabei entstanden Drucke — durch Wasserdampf und Zersetzungsgase erzeugt — die im Maximum auf 190—287 kg/cm² stiegen.

1) Wittlich und Weshnjakow: Beitrag zur Kenntnis des estländischen Ölschiefers, genannt Kukersit. Acta et Comm. Univ. Dorpat. A III 7 (1922).

2) Sämtliche Temperaturangaben sind unkorrigiert.

2. Druckbeobachtungen.

Die Druckbeobachtungen führen zu der Überzeugung, dass man es hier mit einem typischen Krackprozess zu tun hat: die Drucke steigen im Arbeitsgebiet (370—410° C) andauernd, obwohl die Temperatur gleich bleibt. Trägt man die Drucke auf die Ordinate ab, die Zeiten auf die Abszisse, so erhält man eine typische Wasserdampfdruck-Kurve, die in der Abbildung 1 A (Seite 18) für den Versuch 8 wiedergegeben ist.

Nach dem völligen Abkühlen (über Nacht) zeigte das Manometer 20—30 kg/cm² Druck. Es hatten sich folglich beim Prozess etwa 20 Liter Gas gebildet.

3. Analyse der Zersetzungsgase.

Die Gasanalyse ist nach der für Leuchtgas üblichen Methode ausgeführt worden: Kohlendioxyd nach Orsat, Kohlenoxyd — durch partielle Verbrennung; Methan, Äthan, Wasserstoff — nach Jaeger, durch partielle Verbrennung über Kupferoxyd in einem Quarzrohr mit beiderseits angeschmolzenen Kapillaren. Die Apparatur ist so zusammengesetzt, dass auf ähnliche Weise wie mit dem Orsat-Apparate gearbeitet werden kann. Vor dem Versuch werden Quarzrohr und Kapillaren mit Stickstoff gefüllt. Wasserstoff und Kohlenmonoxyd oxydieren bei 270—280°C, Methan und Äthan werden bei Rotglut verbrannt.

In der Hauptmenge hatten sich gesättigte Kohlenwasserstoffe (44,2⁰/₀) gebildet. Auch beträchtliche Mengen von Kohlendioxyd mit Schwefelwasserstoff (38,4⁰/₀) und Wasserstoff (9,6⁰/₀) hatten sich gebildet. Charakteristisch ist das fast völlige Fehlen des Sauerstoffes.

Die Gase des Versuches 13¹⁾ hatten folgende Zusammensetzung:

CO ₂ + H ₂ S	—	38,4 ⁰ / ₀	
CnH _{2n}	—	1,0 ⁰ / ₀	
O ₂	—	0,2 ⁰ / ₀	
CO	—	0,5 ⁰ / ₀	
H ₂	—	9,6 ⁰ / ₀	
CH ₄	—	21,7 ⁰ / ₀	} 44,2 ⁰ / ₀
C ₂ H ₆	—	22,5 ⁰ / ₀	
N ₂	—	6,1 ⁰ / ₀	
			100,0 ⁰ / ₀

1) Siehe Tabelle 1.

4. Die flüssigen Produkte.

Der Inhalt des Autoklaven wurde aus einem Kupfergefäß destilliert. Dabei benutzte ich einen langen, guten Liebigkühler und stellte die Vorlage in ein Kältegemisch. Bis 170° C ging das ganze Wasser und die leichten Öle über, die wir der Kürze halber in Analogie mit den Erdölfraktionen als Naphtha-Fraktion bezeichnen.

Ich gewann 8—11,5% an Naphtha-Fraktion, auf den verwendeten Kukersit bezogen.

Weiteres Destillieren, unter vermindertem Druck, bis 185° C/30 mm Hg ergab so wenig Öl, dass von dieser Prozedur abgesehen wurde.

Die Ausbeute an Naphtha-Fraktion ist abhängig von der Arbeitstemperatur und der Dauer des Prozesses. Zweistündiges Erhitzen auf 400—410° C führte zur Ausbeute von 10,5—11,5%, dieselbe Dauer bei 375—385° C aber zu 8% Naphtha-Fraktion, bezogen auf den Kukersit. Die durch ein kürzeres Erhitzen erzielten Ölmengen betragen 6—8%, bezogen auf den Kukersit. Die Destillationsergebnisse des verflüssigten Produktes sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Die frische Naphtha-Fraktion ist beinahe wasserhell. Sie hat nur einen ganz schwachen Stich ins Gelbliche, dunkelt aber an der Luft mit der Zeit nach. Merkliche Mengen der Fraktion lösten sich weder in zwanzigprozentiger Sodalösung noch in zehnprozentiger Natriumhydroxydlösung. Beim Schütteln mit dem Öl nehmen aber beide Reagenzien eine schwache rosa Färbung an. Wenn man die mit zehnprozentiger Natronlauge geschüttelte Fraktion mit verdünnter Schwefelsäure (um das Alkali zu entfernen) und nachher mit viel Wasser wäscht, trocknet und umdestilliert, gelangt man zu einem Produkt, das viele Monate wasserhell bleibt.

Versuche 7 und 8 sind bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt worden, doch sind die gleichen gleich behandelten Fraktionen praktisch identisch, wie das die spezifischen Gewichte und Refraktionskoeffizienten der Fraktion mit Kp. 95—165° C beweisen (Tabelle 1). Natürlich ist damit nicht gesagt, dass bei verschiedenen Temperaturen ganz identische Produkte entstanden wären. Die Erscheinung lässt sich vielmehr damit erklären, dass das Fraktionieren selektiv wirkt.

Tabelle 1.
Die Destillationsergebnisse und Eigenschaften der Naphtha-Fraktion des
unter Wasserdampfdruck erhitzten Kukersits.

Ver- such	Verwend. Kuker- sitmen- ge in gr	Zusatz	Wasserdampf- druck in kg/cm ²		Arbeits- temper. °C.	Arbeits- dauer in Stunden	Fraktion mit Kp. bis 170°/atm.				S-Gehalt des ger. Öls Kp. 95—165°C
			Ma.	End- druck (Gas)			Öl in gr	Öl in % bez. auf den Kukers.	Spez. Gew. d. gewasch. Öls Kp. 95—165°C	D n 21 des gewasch. Öls Kp. 95—165°C	
1	300	46 ccm H ₂ O + Fe ₂ O ₃	259	34	390—400	1 ³ / ₄	23,0	7,7	—	—	—
2	300	50 "	242	30	370—380	1	23,0	7,7	—	—	—
3	300	60 "	210	27	380—390	1	23,0	7,7	—	—	—
4	300	70 "	165	22	380—390	1/2	20,0	6,7	—	—	—
5	300	70 "	187	22	380—390	1/2	19	6,3	—	—	—
7	200	50 "	192	18	375—385	2	16	8,9	0,7565	1,4214	—
8	200	50 "	240	28	400—405	2	21	10,5	0,7587	1,4219	0,65%
9	200	50 " ohne Fe ₂ O ₃	232	27	400—406	2	23	11,5	0,7598	1,4245	0,91%
10	300	50 "	287	34	390—402	2	32	10,7	—	—	—

Was die Rolle des Eisenoxyds beim Prozess betrifft, so lässt sich über seine katalytische Wirkung nichts Sicheres sagen. Sicher ist nur, dass der Schwefel vom Eisenoxyd gebunden wird, und dass man infolgedessen unter seinem Zusatz schwefelärmere Öle erhält als ohne ihn. Für die Fraktion mit Kp. 95—165°C der Versuche 8 (unter Zusatz von Fe₂O₃) und 9 (ohne Zusatz von Fe₂O₃) wurde der Schwefel nach Carius bestimmt. Die erste Probe enthielt 0,65% S, die Zweite aber 0,91% S (Tabelle 1).

Die Naphtha-Fractionen von mehreren Versuchen habe ich vereinigt, mit 10%-iger Natronlauge, dann mit verdünnter Schwefelsäure und mit Wasser gewaschen, darauf mit Natriumsulfat getrocknet. Beim Refraktionieren des Öles wurden drei Fractionen, und zwar a) 60—120° C, b) 120—150° C und c) 150—190° C aufgenommen, deren spezifische Gewichte¹⁾ und Brechungskoeffizienten²⁾ in Tabelle 2 wiedergegeben sind.

Tabelle 2.

Eigenschaften der refraktionierten Naphtha-Fraktion.

Frakt. Kp. 60—120° C	Frakt. Kp. 120—150° C	Frakt. Kp. 150—190°
Spez. Gew. 0,7137 $n_{20}^D = 1,4018$	Spez. Gew. 0,7848 $n_{14}^D = 1,4357$	Spez. Gew. 0,8073 $n_{14}^D = 1,4499$

Die nach Edeleanu mit flüssigem Schwefeldioxyd behandelte Fraktion mit Kp. 60—120° C zeigte eine kleine Verminderung der eben gegebenen Konstanten. Sie hatte:

$$\begin{array}{ll} \text{Spez. Gewicht} & 0,7045 \\ n_{15}^D = & 1,4001. \end{array}$$

Der im flüssigen SO₂ gelöste Teil der Fraktion Kp. 60 bis 120° C war so klein, dass es nicht möglich war, aromatische Bestandteile darin zu identifizieren.

1) Mit einem Pyknometer bestimmt.

2) Sämtliche in dieser Arbeit vorkommenden Brechungskoeffizienten sind mit einem Abbeschen Refraktometer bestimmt worden.

5. Der Rückstand.

Als Rückstand betrachte ich alles bei 170° C im Destillierkolben Verbleibende. Es war ein angenehm nach Naphtha riechender, mehr oder weniger körniger, schwarzer Stoff. Mit Äther konnte man daraus noch 30—40 % halbfestes Bitumen extrahieren, die %/0 auf den Rückstand berechnet. Die Koksbildung war jedoch so weit gegangen, dass der Rückstand beim Erwärmen nicht mehr weich wurde und zur Herstellung von Asphalt nicht tauglich war.

III. Erhitzen von Kukersit unter Wasserstoffdruck.

Der Wasserstoffdruck soll bei der thermalen Zersetzung des Pyrobitumens erstens die Entweichung von Wasserstoff aus der Substanz, oder im allgemeinen die Gasbildung hindern, und zweitens auf das entstandene Bitumen hydrierend wirken. Leichte Öle sind, wenn man die gleichen, gleich behandelten Fraktionen nimmt, praktisch identisch, gleichviel ob man sie durch Wasserstoff-, Wasserdampf- oder Stickstoffdruck erhitzt des Kukersits dargestellt hat. Es ist aber bewiesen worden, dass beim Wasserstoffdruckerhitzen des Kukersits Wasserstoff aufgenommen wird¹⁾.

Die vorliegenden Versuche helfen uns herauszufinden, wo der aufgenommene Wasserstoff hingegangen ist.

Ich habe den Wasserstoffdruckerhitzungsprozess bei verschiedenen Temperaturen mit verschiedenen Drucken und mit verschiedener Erhitzungsdauer ausgeführt, um die Temperatur-, Druck- und Zeit-Funktion der thermalen Zersetzung beobachten zu können.

1. Ausführung der Versuche.

Bei der Ausführung der Versuche wurde der oben beschriebene Autoklav benutzt. Der Autoklav wird mit 300 gr Kukersitpulver (Schicht B, mit gleicher Feuchtigkeit, Aschengehalt etc. wie vorher) beschickt, zugeschraubt und aus einer Wasserstoffbombe Wasserstoff bis zum gewünschten Druck

1) Meine Dissertation „Beitrag zur Untersuchung d. estl. Schieferöle“, S. 54—55.

T a b e l l e

Ergebnisse der Destillationen und der Rückstandsanalyse
(Zu jedem Versuch verwendet 300 gr Kukersit)

Versuch	Zum Versuch verwendete Kukersitmenge in gr	Zugesetzt	Wasserstoffdrucke in kg/cm ²				Arbeits-temperatur in °C	Arbeitsdauer Stunden, Min.	Fraktion Kp. bis 170° C/atm. (Naphtha-Fraktion)			
			Anfangsdruck a	Druckmaximum	Enddruck c	Differenz a-c			Wasser in gr	Öl in gr	Ölprocente, auf den Kukersit bezogen	Ölprocente, auf d. org. Subst. bezogen
15	300	Fe ₂ O ₃ + Eisenstücke	95	225	52	43	400—410	230	11,5	24,5	8,2	14,5%
16	300	Fe ₂ O ₃ + Fe-Stücke	80	194	42	38	"	230	8,0	25,0	8,3	14,8
17	300	Fe ₂ O ₃	85	222	50	35	"	145	17,0	32,0	10,7	18,9
18	300	"	90	235	48	42	"	315	16,5	35,5	11,8	21,0
19	300	Nichts	85	223	52	33	"	200	14,0	31,0	10,3	18,4
20	300	"	90	198	87	3	340—350	230	10,5	4,5	1,5	2,7
21	300	"	85	218	57	28	380—390	300	13,0	26,2	8,7	15,0
22	300	"	92	250	49	43	420—430	245	13,5	39,0	13,0	22,3
23	300	Fe-Stücke	95	260	58	37	400—410	300	13,0	32,4	10,8	18,5
24	300	"	94	250	48	46	440—450	230	12,0	37,5	12,5	21,5
25	300	"	93	260	60	33	400—410	300	13,5	34,9	11,6	20,0
26	300	"	93	243	50	43	"	315	13,5	34,6	11,5	19,8
27	300	Nichts	87	241	55	32	"	300	13,9	33,0 (36,1)	11,0 (12,0)	18,9 (20)
28	300	"	98	260	60	38	"	315	13,5	34,3 (39,5)	11,4 (13,2)	19,7 (22)
29	300	"	93	240	62	31	380—390	315	13,6	26,0 (26,4)	8,7 (8,8)	14,9 (15)
30	300	"	96	260	54	42	420—430	245	13,5	40,4 (42,5)	13,5 (14,2)	23,2 (24)
31	300	"	47	173	38	9	400—410	315	12,0	33,3 (35,0)	11,1 (11,6)	19,1 (20)
32	300	"	52	180	37	15	"	300	12,5	34,8 (38,5)	11,6 (12,8)	19,9 (22)
33	300	"	92	225	75	17	370—380	245	11,3	10,3 (11,7)	3,4 (3,9)	5,9 (6)
34	300	"	0	153	29	-29	400—410	230	13,0	28,5 (31,0)	9,5 (10,3)	16,3 (17)
35	300	"	82	213	73	9	380—390	100	11,0	9,6	3,2	5,5
36	300	"	86	222	51	35	"	500	12,6	26,2 (27,4)	8,7 (9,1)	15,0 (15)
37	300	"	85	235	71	14	400—410	100	12,0	19,5 (27,0)	6,5 (9,0)	11,2 (15)
38	300	"	84	235	51	33	"	500	12,6	34,0 (36,4)	11,3 (12,1)	19,5 (20)

hineingepresst. Weiter wird genau so wie beim Wasserdampfdruckerhitzen verfahren. In wenigen Fällen habe ich mit dem Kukersit in den Autoklaven würfelförmige — etwa 1 cm³ grosse — Eisenstücke hineingetan, um eine bessere Vermengung zu bewirken. Die Eisenstücke scheinen aber keinen grossen Einfluss auf den Prozess gehabt zu haben, und deshalb habe ich sie bei den weiteren Versuchen weggelassen. In drei Versuchen habe ich dem Kukersit 5% Eisenoxyd beigemischt. Das hatte die angenehme Wirkung, dass infolgedessen die Reaktionsgase nicht

l l e 3.

es unter Wasserstoffdruck erhitzten Kukersits.
 von 58,2% organisch, also organisch 174,6 gr.)

Fraktion Kp. 60—170° C/10 mm Hg (Petroleum-Fraktion)			Rückstand (Asphalt)						Sämtliches gewon- nene Bitumen in % bez. auf die organ. Substanz
in gr	Ölprozent, auf den Kukers. be- zogen	Ölprozent, auf die org. Subst. be- zogen	Destilla- tions- grenze	Rückstand in gr	Bitumen- prozent, bezog. auf d. Rückst.	Koks- oder Pyrobitu- menproz., bez. auf d. Rückst.	Mineral- asche in % bez. a. d. Rückst.	CO ₂ in % bez. auf d. Rückst.	
	14,7	26	162° C/10 mm Hg		34,9	3,4	50,1	11,6	
5	10,5	18,7	125° C/10 mm Hg		33,9	3,7	51,1	11,2	
5	13,5	24	130 "		31,4	6,4	49,8	12,4	
3	1,4	2,7	150 "		27,8	32,5	32,6	7,1	
0	12,3	21,2	170 "		38,2	0	46,2	15,6	
1	14,4	24,7	185 "	156	23,8	2,3	55,2	18,7	68,2
9	14,0	24,0	170 "	170	32,8	0	49,3	18,6	74,4
4	2,5	4,2	170 "	—	27,8	6,9	52,2	13,1	
1	17,4	29,9	185 "	158	21,5	8,0	54,7	15,8	69,3
6	16,9	29,0	175 "	159	27,4	4,9	49,3	14,1	73,3
4 (49)	16,4	28,3	175 "	173	35,8	0,8	49,8	13,6	82,4
0 (53)	18,0	31,0	180 "	168	29,4	0	53,5	17,1	79,0
4 (50)	17,1	29,4	185 "	183	31,9	0,2	51,8	16,1	77,7
5 (48,0)	16,8	28,9	170 "	152	20,8	0,7	60,9	17,6	85,5
0 (40)	12 (13,3)	20,6 (22,9)		182					
3 (40)	13,1 (13,3)	22,5 (22,9)	170 "	179	32,3	4,8	49,1	13,7	
8 (19)	5,6 (6,3)	9,6 (10,9)	185 "	243	54,5	4,0	33,1	8,5%	
6	8,5	14,5	170 "	183	15,1	20,4	47,4	17,0	46,6
4	5,1	8,8	170 "	241	51,5	4,8	32,8	10,9	85,3
2 (46)	13,7 (15,3)	23,6 (26,4)	170 "	191	38,6	0,1	45,9	15,4	80,8
7 (33,0)	10,2 (11,0)	17,6 (18,9)	170 "	207	43,1	3,2	40,2	13,5	79,9
2 (47)	15,4 (15,7)	26,5 (27)	170 "	174	35,6	1,3	49,7	13,4	81,2

mehr nach Schwefelwasserstoff rochen. Mich interessierten aber Rückstände ohne Beimischungen, und deshalb ist auch die Anwendung des Eisenoxyds sonst unterlassen worden.

Die Dichtigkeitsprüfung des Autoklaven bestand darin, dass er, nachdem ihm Wasserstoff bis zum gewünschten Druck eingepresst worden war, für 2—3 Stunden sich selbst überlassen wurde. Unmittelbar vor dem Beginn des Versuches wurde kontrolliert, ob der Druck abgenommen hatte. Der Autoklav erwies sich in allen Fällen als dicht.

Tabelle 3 gibt eine Übersicht über die unter Wasserstoffdruck ausgeführten Zersetzungsprozesse.

2. Druckkurven.

Die Druckkurven der thermalen Zersetzung des Kukersits unter Wasserstoffdruck haben einen charakteristischen Verlauf. Arbeitet man bei genügend hoher Temperatur und hat man den Anfangsdruck genügend hoch genommen, so beobachtet man, dass die Drucke allmählich zu sinken beginnen, sobald die Temperatur im Arbeitsgebiet konstant gehalten wird. Und sogar eine schwache Temperaturerhöhung in diesem Gebiete braucht nicht immer eine Drucksteigerung zur Folge zu haben. Diese Erscheinung ist dadurch zu erklären, dass bei einer bestimmten Temperatur und unter einem bestimmten Wasserstoffdruck der Polymerisationsprozess und der Hydrierungsprozess zusammen den Krackprozess überwiegen und die Gasmenge infolgedessen vermindert wird. Dieses Sinken des Druckes im Arbeitsgebiet ist, wie gesagt, von der Arbeitstemperatur und dem Anfangsdruck abhängig und kann in 3 Stunden einen Betrag von 30—40 kg/cm² oder noch mehr erreichen.

Es seien hier einige Beispiele für die Abhängigkeit der Drucke von der Arbeitstemperatur und vom Anfangsdruck gebracht.

Die Temperatur von 340—350° C ist zu tief, um bei Wasserstoffdrucken von etwa 200 kg/cm² (Anfangsdruck 90 kg/cm²) grössere Kukersitmengen zu zersetzen (Versuch 20, Tabelle 3). Die gewonnenen Bitumenmengen sind gering. Hier findet kaum eine Umwandlung statt. Deshalb verläuft die Wasserstoffdruckkurve horizontal, solange die Temperatur im Arbeitsgebiet konstant gehalten wird, wie dies aus der Abbildung 1 B ersichtlich ist.

Bei der Temperatur von 440—450° C ist der Krackprozess so lebhaft (Versuch 24, Tabelle 3), dass der Wasserstoffdruck von etwa 250 kg/cm² (Anfangsdruck 93 kg/cm²) ihn gerade noch im Gleichgewicht halten kann, und die Druckkurve verläuft bei konstanter Temperatur horizontal, wie das die Abbildung 1 C zur Darstellung bringt. Der Versuch ist verhältnismässig ergiebig an Gas, Benzin und Koks.

Wenn man einen Zersetzungsprozess bei 400—410° C unter einem Wasserstoffdruck von etwa 230—240 kg/cm² (Anfangs-

druck 90 kg/cm^2) ausführt, erhält man eine Kurve, die im Arbeitsgebiet, sagen wir in 3 Stunden, um etwa 30 kg/cm^2 sinkt (Abbildung 2 A). Derselbe Prozess unter gleichen Bedingungen, jedoch mit einem Anfangsdruck von 51 kg/cm^2 (anstatt 90 kg/cm^2), so dass im Arbeitsgebiet ein Druck von 170 kg/cm^2 zustande kommt (Versuch 32), ergibt eine horizontale Druckkurve, wie in Abbildung 2 B zu sehen ist.

Die Druckkurve eines Versuches ohne jeglichen Anfangsdruck (Versuch 34, Tabelle 3) steigt andauernd, trotz im Arbeitsgebiet konstant gehaltener Temperatur, wie das die Abbildung 2 C wiedergibt. Diese Kurve hat eine nahe Verwandtschaft mit der Wasserdampfdruckkurve der Abbild. 1 A.

Die Druckkurven der Versuche, die bei $380\text{--}390^\circ \text{C}$ und $400\text{--}410^\circ \text{C}$ (Versuche 36 u. 38), unter sonst gleichen Bedingungen, ausgeführt wurden, haben einen fast parallelen Verlauf: siehe Abb. 3 (A u. B).

Der bei $370\text{--}380^\circ \text{C}$ ausgeführte Versuch hat eine Druckkurve mit einem Maximum (Abb. 4).

Beim Arbeiten bei der Temperatur von $400\text{--}410^\circ \text{C}$ beobachtet man im Arbeitsgebiet eine interessante Erscheinung. Man mag das Erhitzen des Autoklaven mit grosser Sorgfalt regulieren, um die Temperatur zwischen $400\text{--}410^\circ \text{C}$ zu halten, das Thermometer macht doch einen plötzlichen Sprung: in 5—7 Minuten steigt die Temperatur um etwa 30° (Abb. 2 A, Abb. 3 B). Diese Erscheinung lässt sich durch die Annahme einer exothermischen Reaktion erklären. Nach McKee und Goodwin¹⁾ haben Ölschiefer bei der Zersetzung ihre exothermischen Gebiete auf verschiedenen Temperaturstufen. So hat der Ölschiefer von Grand Valley, Colorado, eine endothermische Reaktion von 350°C bis ungefähr 400°C ; von etwa 395°C bis 420°C ist die Reaktion exothermisch. Meistens erfolgen beim Zersetzungsprozess die Reaktionen abwechselnd mehrere Male hintereinander. Die nötige Temperatur, um die oben erwähnte exothermische Reaktion einzuleiten, scheint für den Kukersit in der Nähe von 400°C zu liegen. Auf diese Frage ist nicht weiter eingegangen worden.

Kogerman hat die Abhängigkeit der Schwelgasmenge von der Arbeitstemperatur zahlenmässig in einer Kurve²⁾ ausge-

1) McKee and Goodwin: A chemical examination of the organic matter in oil shales. Quarterly of the Colorado School of Mines, January 1923.

2) Kogerman: „The chemical composition etc.“

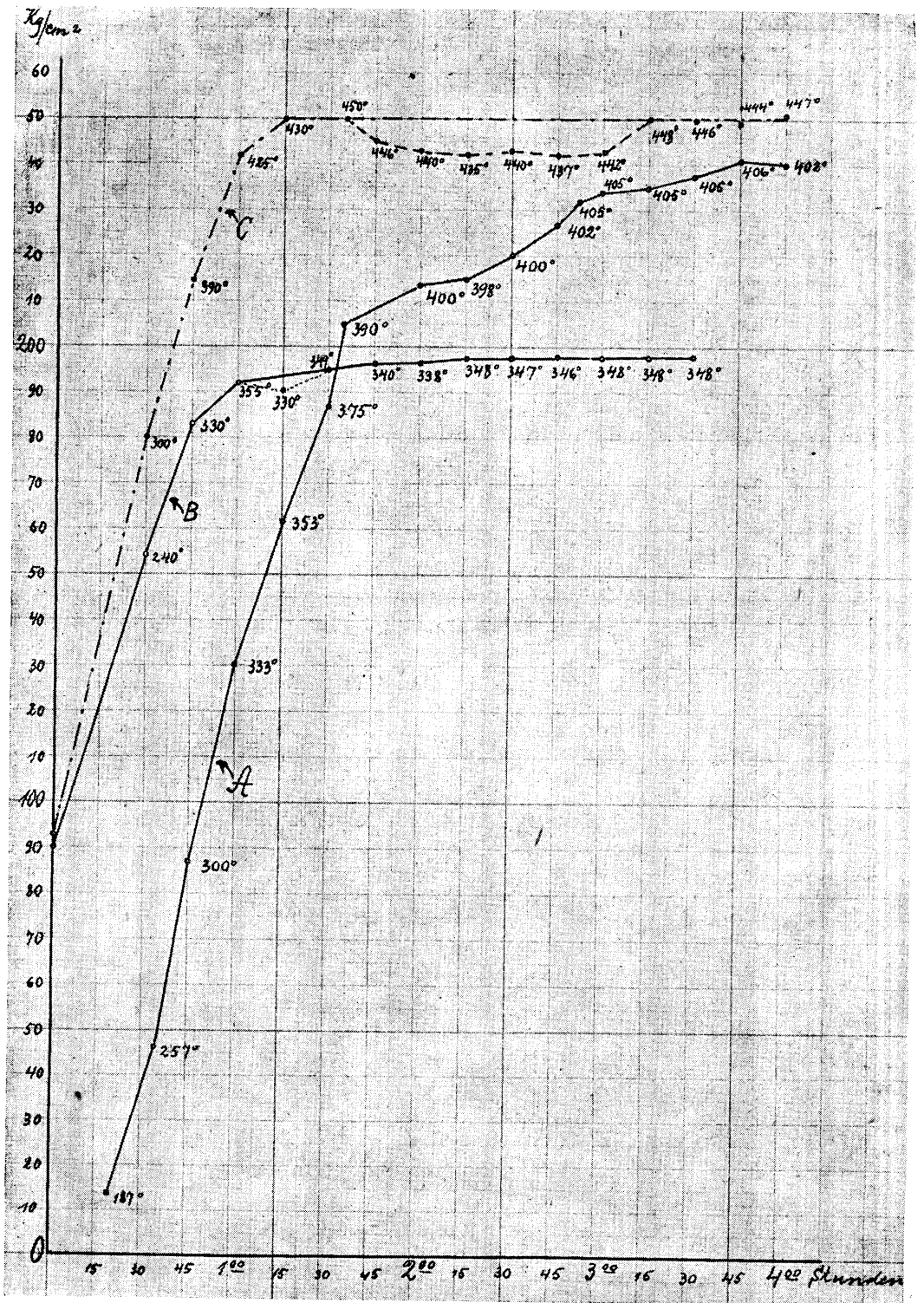


Abb. 1.

- A. Wasserdampfdruckkurve bei 400–405° C (Vers. 8).
 B. Wasserstoffdruckkurve " 340–350° C (Vers. 20).
 C. " " " 440–450° C (Vers. 24).

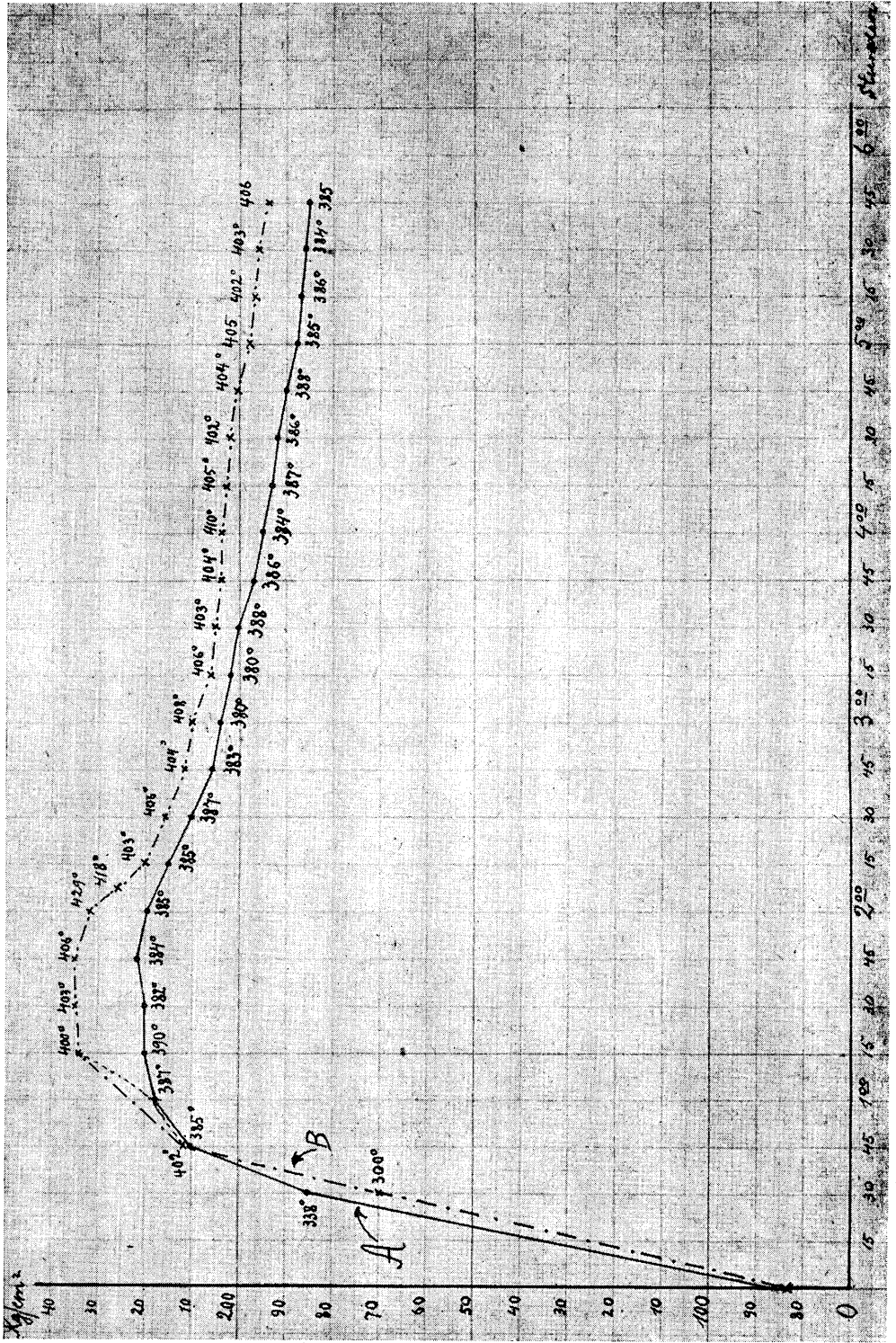


Abb. 3.
 A. Wasserstoffdruckkurve bei 380—390° C (Vers. 36).
 B. " " " " 400—410° C (Vers. 38).

drückt. Es sei hier eine weitere Kurve gebracht, um den Einfluss des Anfangsdruckes des Wasserstoffs auf die Menge der Zersetzungsgase zu veranschaulichen.

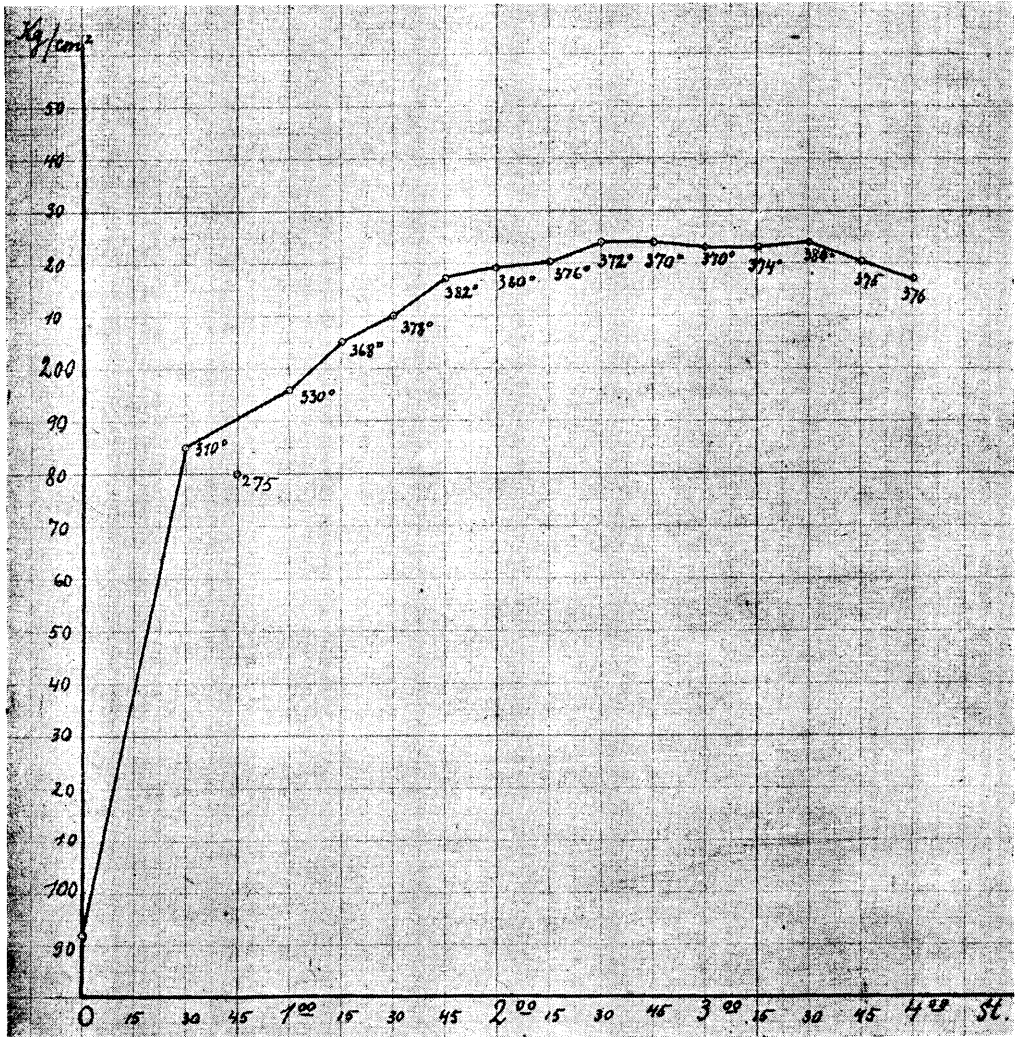


Abb. 4.

Wasserstoffdruckkurve bei 370—380° C (Vers. 33).

Wollen wir bei den in Tabelle 4 wiedergegebenen Versuchen, die sich nur durch die Anfangsdrucke unterscheiden, den Anfangs- und den Enddruck (nach dem Abkühlen) in Betracht ziehen

und die Druckdifferenzen beachten. Beim Versuch 34 — ohne Anfangsdruck — haben sich ungefähr 20 Liter Schwelgas gebildet, der Druck ist um 29 kg/cm^2 gestiegen; bei den Versuchen 31, 32 und 27 ist der Druck gefallen und hat die Gasmenge, je nach dem Anfangsdruck, um 7 bis 20 Liter abgenommen.

Tabelle 4.

Einfluss des Anfangsdruckes des Wasserstoffs auf die Menge der Schwelgase.

Versuch Nr.	Verwendete Kükersitmenge in gr	Arbeits-temperatur	Arbeits-dauer in Stunden	Anfangs-druck kg/cm^2	Enddruck nach Abk. kg/cm^2	Differ. in kg/cm^2
34	300	400—410° C	2½ St.	0	29	+29
31	300	400—410°	3¼ „	47	38	-9
32	300	400—410°	3 „	52	37	-15
27	300	400—410°	3 „	87	55	-32

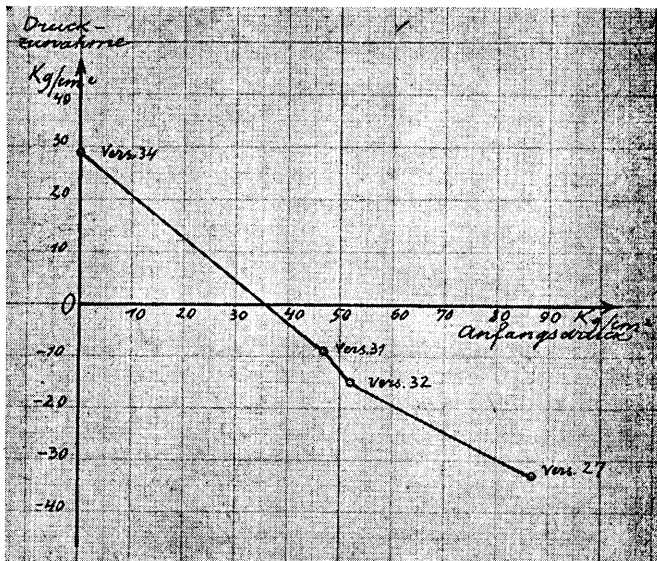


Abb. 5. Einfluss der angewandten Anfangsdrucke auf die Menge der während des Prozesses gebildeten Gase.

Trägt man die Druckdifferenzen mit entsprechenden Vorzeichen auf die Ordinate, die Anfangsdrucke auf die Abszisse ab, so erhält man eine Kurve, die in Abb. 5 wiedergegeben ist.

3. Gasanalysen.

Die Gase weisen keine grossen Unterschiede in der Zusammensetzung auf, gleichviel ob sie beim Wasserstoffdruckerhitzungsprozess bei 370—380°C oder bei 400—410°C entstanden sind. Einen beträchtlichen Unterschied von den eben erwähnten Gasen zeigen diejenigen, die beim Versuch Nr. 34 gewonnen wurden, wobei kein Anfangsdruck in Anwendung kam. Sie zeichnen sich durch einen grösseren $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ -Gehalt, ebenso wie durch einen beträchtlichen Gehalt an gesättigten Kohlenwasserstoffen (etwa 50%) aus. Ausserdem hat sich beim Prozess über 8% Wasserstoff gebildet. Also auch die Gasanalysen zeigen, dass der Prozess ohne Anfangsdruck Ähnlichkeit mit dem Wasserdampfdruckprozess hat. Die Gasanalysen der Versuche 33 und 34 sind in Tabelle 5 wiedergegeben.

Tabelle 5.

Ergebnisse der Analysen der Zersetzungsgase von Kukersit, gewonnen durch Wasserstoffdruckerhitzen (Versuch 33) und durch Erhitzen ohne jeglichen Anfangsdruck (Versuch 34).

Gase	Versuch 33 (300 gr Kukersit + H ₂) % %	Versuch 34 (300 gr Kukersit ohne Anfangs- druck) % %
CO ₂ + H ₂ S	5,4	27,7
C _n H _{2n}	0,2	1,5
O ₂	0,2	0,0
CO	0,1	1,5
H ₂	85,8	8,4
C ₂ H ₆	2,7	24,9
CH ₄	0,1	26,4
N ₂	5,1	9,6
	2,8	51,3

4. Die flüssigen Produkte.

Die Scheidung der Öle von den Mineralbestandteilen und von dem pechartigen Rückstände des Wasserstoffdruckerhitzungs-

produktes wurde durch Destillieren ausgeführt. Dazu wurde ein Kupfergefäß von etwa 2 Liter Inhalt benutzt. Bis 170° C wurde unter gewöhnlichem Druck destilliert. Dabei ging mit den leichten Ölen das ganze Wasser über. Diese Öle bezeichnen wir als Naphtha-Fraktion. Um die folgende Fraktion und die hochmolekularen Bestandteile im Rückstande zu schonen, destillierte ich weiter unter vermindertem Druck von 10 mm kg.

Tabelle 3 gibt die Destillationsergebnisse wieder. Es ist daraus auch ersichtlich, dass mit der Vakuumdestillation meistens bis 170° C/10 mm kg gegangen worden ist. Diese Vakuum-Fraktion bezeichnen wir der Kürze halber als Petroleum-Fraktion. Zur Erzeugung des Vakuums benutzte ich eine Öl-Vakuumpumpe, die ich mittels eines kleinen elektrischen Motors in Aktion brachte. Die Grösse der Fraktion bestimmte ich durch Wägung der Vorlage ohne und mit der Fraktion und verglich den Wert mit der Differenz des Destillierkolbengewichts vor und nach dem Übergang der Fraktion. In Tafel 3 sind deshalb zwei Werte für die Fraktionen angegeben: der eine — die tatsächlich gewonnene Menge des Öls und der andere (in Klammern) — die aus der Differenz der Wägungen des Destillierkolbens vor und nach dem Überlauf der Fraktion berechnete Menge. Das Wassergewicht der Naphtha-Fraktion bestimmte ich dem Volumen nach, wobei ich 1 ccm Wasser als 1 gr annahm. Das Gesamtgewicht der Fraktion minus Wassergewicht gab die Naphthamenge an.

Zur Berechnung des bei einem jeden Versuch auf die organische Substanz kommenden Bitumens wurde die aus dem Versuch gewonnene Bitumenmenge durch 174,6 dividiert, weil zu jedem Versuch $\frac{300 \cdot 58,2}{100} = 174,6$ gr organische Substanz verwendet wurde.

a) Die Naphtha-Fraktion (mit Kp. bis 170° C/atm).

a) Ausbeuten. Das bei 400—410° C in 2—3 Stunden unter Wasserstoffdruck dargestellte Produkt ergibt im Mittel (für 14 Versuche) 10,6% an Öl der Naphtha-Fraktion, die Prozente auf den Kukersit bezogen. Wenn man die Ausbeuten aus den Differenzen der Wägungen des Destillierkolbens berechnet, kommt man zu einem Mittelwert von 12%.

Niedrigere Arbeitstemperaturen ergeben kleinere Ausbeuten. Das durch Wasserstoffdruckerhitzen auf 340—350° C im Laufe von 2½ Stunden gewonnene Produkt ergab nur 1,5% an Naphtha-

Fraktion. Die Ausbeute an Petroleumfraktion ist ebenfalls gering — nur 1,4% des Kukersits. Dagegen ist der Prozentsatz des unzersetzten Kukersits ungeheuer gross. Er macht 32,5% aus (Versuch 20, Tabelle 3). In diesem Falle ist die Temperatur zu niedrig gewesen, um die Zersetzung des Pyrobitumens in genügendem Masse zustande kommen zu lassen.

Nicht viel ergiebiger an Naphtha-Fraktion ist das bei 370—380° C unter Wasserstoffdruck in 2³/₄ Stunden dargestellte Produkt. Die Destillation bis 170° C ergibt nur 3,4% Öl, berechnet auf den Kukersit (Versuch 33, Tabelle 3).

Beträchtlich andere Resultate liefert eine Arbeitstemperatur von 380—390° C. Hier scheint ein Wendepunkt zutage zu treten. Kukersit, bei dieser Temperatur unter Wasserstoffdruck 3 Stunden lang erhitzt, ergab 8,7% an Naphtha-Fraktion. Ein längeres Erhitzen (5 Stunden) erhöhte die Ausbeute nicht (Versuche 21, 29 und 36, Tabelle 3), ein kürzeres Erhitzen (1 Stunde) verminderte aber diese auf 3,2% (Versuch 35).

Bei einer Temperatur von 440—450° C während 2¹/₂ Stunden wurde ein Produkt mit 12,5% Naphtha-Fraktion gewonnen (Versuch 24). Die höchste Ausbeute an Öl dieser Fraktion mit Kp. bis 170° C/atm. lieferte das bei 420—430° C während 2³/₄ Stunden dargestellte Produkt, und zwar ergab es 13—13,5% an Naphtha-Fraktion. Es ist bemerkenswert, dass dabei keine besonders beträchtliche Koksbildung eintrat. (Versuche 22, 30).

β) Eigenschaften der Öle. Die frische Naphtha-Fraktion, wie man sie in der Vorlage bekommt, ist meistens wasserhell, selten schwach gelb, nimmt aber mit der Zeit eine schwache rosa Färbung an. Merkliche Mengen der Fraktion lösen sich weder in 20%-iger Sodalösung noch in 10%-iger NaOH-Lösung. Die Reagenzien färben sich aber beim Schütteln oft schwach rosa. Das Öl, mit Alkalilösung — der eben erwähnten Konzentration — gewaschen, mit sehr verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, dann mehrere Male mit Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und refraktioniert, hat beim Stehen seine Farbe in 5 Monaten nicht verändert.

Die auf die eben geschilderte Weise behandelte Naphtha-Fraktion ergab bei der Engler-Destillation folgendes:

	Vorlauf bis 60° C	—	2,5	ccm
Fraktion mit Kp.	60—120°	—	44,5	„
„	„	„	120—150°	— 26,5 „
„	„	„	150—200°	— 18,5 „

Fraktion 95—170°. Für die Fraktion mit Kp. 95—170°C/atm. wurde bei einigen Versuchen das spezifische Gewicht und der Refraktionskoeffizient bestimmt. Es stellte sich heraus, dass die beiden Konstanten mit der Darstellungstemperatur etwas stiegen, wie dies aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich ist:

Versuch	Arbeitstemperat.	Spez. Gew.	n_D^{22}
15	400—410° C	0,7426	1,4122
30	420—430°	0,7507	1,4196
24	440—450°	0,7592	1,4259

Die Fraktion Kp. 95—170° C vom Versuch 24 enthielt 10,8% ungesättigte und 7,3% aromatische Verbindungen.

Anmerkung. Der Prozentgehalt an ungesättigten und aromatischen Bestandteilen in diesem und in den weiteren Fällen ist nach R. Kattwinkel¹⁾ bestimmt worden.

Zur Bestimmung der ungesättigten + aromatischen Bestandteile benutzte ich eine Lösung von 30 gr Phosphorperoxyd in 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure ($D = 1,840$). Dazu diente ein Benzinanalysator, der aus einem in $\frac{1}{10}$ ccm geteilten, ungefähr 15 cm langem Messrohr bestand, das sich unten zu einer ca 30 ccm und oben zu einer ca 50 ccm fassenden Kugel erweiterte. Die untere Kugel war mit einem Hahn versehen, und die obere Erweiterung konnte man mit einem Glasstöpsel gut schliessen.

Es werden 30 ccm von der Phosphorperoxydlösung in den Benzinanalysator gebracht und mit einer Genauigkeit bis 0,01 ccm abgelesen. Die Säure wird mit 10 ccm Öl überschichtet und dann wieder abgelesen. Um eine gute Vermengung zu erzielen, wird der ganze Inhalt des Benzinanalysators in die grössere Kugel gebracht und 5 Minuten lang kräftig geschüttelt. Die Ablesung wird nach zwei Stunden vorgenommen.

Zur Bestimmung der ungesättigten Bestandteile benutzte ich eine Lösung von 5 gr Borsäure in 100 ccm konz. Schwefelsäure ($D = 1,840$). Die Ausführung des Versuches geschah genau wie eben angegeben. In einer Probe wurde der Prozentgehalt der ungesättigten + aromatischen Bestandteile, in einer anderen Probe der Prozentgehalt der ungesättigten bestimmt. Die Differenz gab den Prozentgehalt der aromatischen Bestandteile an.

Die Eigenschaften der phenolfreien Naphtha-Fraktion, die mit sehr verdünnter Schwefelsäure und viel Wasser gewaschen, nachher getrocknet und in drei Fraktionen geteilt wurde, sind aus folgender Tabelle zu ersehen.

1) Brennstoffchemie, Bd. 8, Heft 22, 15. Nov. 1927.

	Fraktion mit Kp. 60—120° C	Fraktion mit Kp. 120—150° C	Fraktion mit Kp. 150—200° C
Spez. Gew.	0,7045	0,7599	0,7880
n _D ₂₀	1,3975	1,4206	1,4369
Ungesättigt	9,3%	9,2%	12,7%
Aromatisch	3,8%	7,4%	8,4%

Die Behandlung nach Edeleanu.

Der grösste Teil der phenolfreien Naphtha-Fraktion der Versuche 15—29 wurde mit flüssigem Schwefeldioxyd nach Edeleanu in seinem Apparate behandelt. Wollen wir der Kürze halber den in Schwefeldioxyd unlöslichen Teil als aliphatisch, den darin löslichen Teil als aromatisch bezeichnen.

Den aliphatischen Teil habe ich zur Entfernung des SO₂ mit Sodalösung und mit Wasser mehrere Male gewaschen, dann getrocknet, refraktioniert und für die Hexan-, Heptan- und Oktanfraktion die spezifischen Gewichte und Refraktionskoeffizienten bestimmt. Die Konstanten findet man in folgender Tabelle.

	Kochpunkt		Spez. Gewicht		Brechungskoeffizient	
	Gefunden für die Fraktion	Die reine Substanz hat	Gefunden für die Fraktion	Die reine Substanz hat	Gefunden für die Fraktion	Die reine Substanz hat
Hexanfraktion	65—75° C	68,9° C	0,6742	0,6603	n _D ₁₅ = 1,3969	n _D ₂₀ = 1,3780
Heptanfraktion	94—102°	98,4°	0,7115	0,7018	n _D ₁₆ = 1,4006	
Okтанfraktion	123—128°	125,8°	0,7404	0,7188	n _D ₁₇ = 1,4130	n _D ₂₀ = 1,4007

Die hier angeführten Konstanten für das nach Edeleanu gereinigte Produkt stimmen sehr gut mit denen überein, die ich für die entsprechenden, mit rauchender Schwefelsäure gereinigten Fraktionen schon früher gefunden habe und die in Tabelle 21, Seite 44 meiner Dissertation „Beitrag zur Untersuchung usw.“ zu finden sind.

Der vom SO₂ befreite aromatische Teil der Naphtha-Fraktion zeigte, mit dem gleichen Volumen konz. Schwefelsäure

geschüttelt, eine Löslichkeit von 20%. Den Rest habe ich nach dem Neutralisieren, Waschen und Trocknen refraktioniert und die Benzol-Fraktion, mit Kp. 70—90° C, und die Toluolfraktion, mit Kp. 102—112° C, aufgefangen. Die spez. Gewichte dieser Fraktionen waren aber von denjenigen des Benzols und Toluols sehr weit entfernt, wie dies aus Folgendem zu ersehen ist:

	Kochpunkt		Spez. Gewicht		Brechungskoeffizient	
	Gefunden für die Fraktion	Die reine Substanz hat	Gefunden für die Fraktion	Die reine Substanz hat	Gefunden für die Fraktion	Gefunden für d. Kahlbaumsche Präparat
Benzolfraktion	70—90°C	80,4 ⁰ C	0,6977	0,8785	$n_{19}^D = 1,3929$	$n_{18}^D = 1,5021$
Toluolfraktion	102—112 ⁰	110,3 ⁰	0,7352	0,869	$n_{18}^D = 1,5021$	$n_{18}^D = 1,4119$

Die geringen Substanzmengen, die zur Verfügung standen, erlaubten kein weiteres Fraktionieren, um zu einem einheitlichen Körper zu gelangen und diesen zu identifizieren.

b) Die Petroleum-Fraktion (Kp. 60—170° C/10 mm Hg).

a. Die Ausbeute. Die Grösse der Ausbeute an Petroleum-Fraktion ist ebenfalls abhängig von der Temperatur, der Zeit und dem Wasserstoffdruck, bei welchen die Zersetzung des Pyrobitumens vor sich geht. Am ergiebigsten sind diejenigen Versuche gewesen, die bei einem Anfangsdruck von etwa 90 kg/cm² und bei einer Temperatur von 400 bis 410° C in 3—3¹/₄ Stunden ausgeführt wurden.

Die folgenden vier Versuche haben die grössten Ausbeuten an Petroleum-Fraktion ergeben.

Versuch	Anfangsdruck	Arbeits-temperatur	Arbeitsdauer	Petroleum-Fraktion in % des Kukersits
25	93 Kg/cm ²	400—410° C	3 ⁰⁰ Stund.	17,4%
26	93	400—410°	3 ¹⁵ „	16,9%
27	87	400—410°	3 ⁰⁰ „	16,4%
28	98	400—410°	3 ¹⁵ „	18,0%

Etwas höhere und etwas tiefere Temperaturen, wie 420—430° C und 380—390° C, ergeben praktisch gleich grosse

Ausbeuten an Petroleum-Fraktion. Temperaturen aber, die ausserhalb dieser Grenzen liegen, ergeben bedeutend kleinere Ausbeuten, wie das die Versuche mit den Temperaturen von 340—350° C, 370—380° C und 440—450° C deutlich zeigen. Die folgende Tabelle gibt die gefundenen Werte wieder:

Versuch	Anfangsdruck kg/cm ²	Arbeits- temperatur	Arbeitsdauer	Ausbeute an Petr.- Fraktion in % % des Kukersits
24	94	440—450° C	2 ³⁰ Stund.	2,5
30	92	420—430°	2 ⁴⁵ „	16,8
29	93	380—390°	3 ¹⁵ „	17,1
33	92	370—380°	2 ⁴⁵ „	5,6
20	90	340—350°	2 ³⁰ „	1,4

Beim Versuch 24 ist die Zersetzung zu weit gegangen und hat eine reichliche Koksbildung zur Folge gehabt, während bei den Versuchen 20 und 33 der Zersetzungsprozess zu schwach gewesen ist, um die Petroleum-Fraktion zu bilden.

Was die Zeitfunktion betrifft, so hat eine einstündige Arbeitsdauer bei sonst gleichen Bedingungen eine merklich schwächere Ausbeute zur Folge, als eine dreistündige. Ein längeres Erhitzen (5 Stunden) verschlechtert die Ausbeute an Petroleum-Fraktion; offenbar infolge der Krackung.

Die folgenden Versuchsergebnisse erläutern das Gesagte.

Versuch	Anfangs- druck	Arbeits- temperatur	Arbeitsdauer	Petroleum-Fraktion in % % d. Kuker- sits
37	85 Kg/cm ²	400—410° C	1 Stunde	10,2 %
28	98 „	400—410°	3 ¹⁵ „	18 %
38	84 „	400—410°	5 „	15,4 %
35	82 „	380—390°	1 „	5,1 %
29	93 „	380—390°	3 ¹⁵ „	17,1 %
36	86 „	380—390°	5 „	13,7 % (15,3%)

Der Einfluss des Anfangsdruckes des Wasser-
stoffs auf die Ergiebigkeit des Prozesses an Petroleum-Fraktion
ist aus dem Folgenden ersichtlich:

Versuch	Anfangsdruck	Arbeits-temperatur	Arbeitsdauer	Petrol.-Frakt. in % % des Kukersits
34	0	400—410° C	2 ³⁰ St.	8,5%
31	47 kg/cm ²	"	3 ¹⁵ "	12,0%
32	52 kg/cm ²	"	3 ⁰⁰ "	13,1%
28	98 kg/cm ²	"	3 ¹⁵ "	18,0%

β. Eigenschaften der Petroleumfraktion. Die frische Petroleum-Fraktion ist ein honiggelbes Öl, dunkelt bald nach und wird undurchsichtig. Sie hat folgende Konstanten:

Sp. Gew. (Mohr-Westphal) 0,898/19°
 Viskosität (m. Vogel-Ossag-Viskosimeter) 1,37E/16°

$$n_{20}^D = 1,4952$$

In 10⁰/₀-iger Natronlauge lösen sich im Mittel 13⁰/₀ der Fraktion.

Die mehrere Male mit 10⁰/₀-iger Natriumhydroxydlösung geschüttelte, mit ganz verdünnter Schwefelsäure und viel Wasser gewaschene, getrocknete und refraktionierte Petroleum-Fraktion ist ein gelbliches Öl, das mit der Zeit nachdunkelt und hellbraun wird. Es hat folgende Konstanten:

Spez. Gew. (Mohr-Westphal u. pyknometrisch) 0,8615
 Viskosität (m. Vogel-Ossag-Apparat) 1,21E/16°

$$n_{19}^D = 1,4783$$

Ungesättigt (nach Kattwinkel) zu 32⁰/₀
 Aromatisch (" ") " 8,5⁰/₀

Die Engler-Destillation der phenolfreien Fraktion ergab:

Fraktion Kp.	170—210° C/atm.	27 ccm.
" "	210—240° " "	31 "
" "	240—270° " "	28 "
" "	270—300° " "	11 "
		97 ccm

Bei 301° C füllte sich der Destillierkolben plötzlich mit weissen Dämpfen.

c. Der Rückstand.

Der Rückstand besteht aus dem mineralischen Anteil des Kukersits und dem nach Vakuumdestillation im Kolben ver-

bleibenden Bitumen, dem eventuel unzersetzten Pyrobitumen und dem während des Prozesses sich bildenden Koks. Der gewonnene Rückstand betrug von 152 bis 243 gr (aus 300 gr Kukersit), ermittelt durch die Differenz der Wägungen des leeren Destillierkolbens und des Kolbens nebst Rückstand nach der Destillation (siehe Rückstand, Tabelle 3). Der Rückstand des bei 400—410° C dargestellten Produkts machte 50—60% des Kukersits aus. Bei niedrigeren Temperaturen gelangte man zu höheren Werten, bis 81% des Kukersits.

Um die Bitumenmengen der Rückstände vergleichen zu können, habe ich sie in Prozenten ausgedrückt, die Prozente a) auf den Kukersit und b) auf die organische Substanz des verwendeten Kukersits bezogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zu finden.

Für diese Berechnung brauchte ich nur den Rückstand in Grammen, den Bitumengehalt des Rückstands in Prozenten und den Prozentgehalt der organischen Substanz im Kukersit zu wissen.

Alle diese Werte sind ermittelt worden. Die beiden ersten sind in Tabelle 3 zu finden, der dritte beträgt 58,2.

Es sei hier auf die Methoden hingewiesen, wie die in Tabelle 3 unter „Rückstand“ stehenden Werte gefunden worden sind.

Die Spalte „Destillationsgrenze“ gibt die Temperaturen an, bis zu welchen mit dem Destillieren gegangen worden ist. Die bei diesen Temperaturen im Destillierkolben verbleibende Substanz bildet den Rückstand.

„Rückstand in Grammen“ ist einfach die Differenz der Wägungen des Destillierkolbens mit dem Rückstand und desselben ohne ihn.

Der „Bitumengehalt“ ist durch Benzolextraktion ermittelt worden. Zum Extrahieren wurden Rückstandsmengen von 3—4 gr genommen und dazu Extraktionshülsen mit Einlage verwendet. Zur Extraktion wurde der Graefe-Apparat benutzt, und die Prozedur dauerte wenigstens 16 Stunden (bis die Hülse völlig weiss wurde).

Das „Kohlendioxyd“ wurde im Baur-Apparate bestimmt. Für jede Bestimmung wurde 1—1,5 gr Rückstand genommen. Die Ablesungen hat man an einer Bürette gemacht, die in 0,1 ccm

Tabelle 6.
Bitumengehalt der Rückstände.

Versuch	Arbeits- temperatur in °C	Arbeits- dauer in Stunden	Anfangs- druck von H ₂ in kg/cm ²	Destillations- grenze	Rück- stand in gr	Bitumen in % des Rückstands	Bitumen im Rückstande in gr	Bitumen in % des Kokerstes	Bitumen in % d. org. Substanz
22	420—430	245	92	185° C/10 mm	156	23,8	37,1	12,4	21,2
23	400—410	300	95	170	170	32,8	55,7	18,6	31,9
25	400—410	300	93	185	158	21,5	34,0	11,0	19,4
26	400—410	315	93	175	159	27,4	43,5	14,5	24,9
27	400—410	300	87	175	173	35,8	62,0	20,3	35,2
28	400—410	315	98	180	168	29,4	49,3	16,4	28,3
29	380—390	315	93	185	183	31,9	58,3	19,4	33,4
30	420—430	245	96	170	152	20,8	31,6	10,5	18,1
32	400—410	300	52	170	179	—	—	—	—
33	370—380	245	92	185	243	—	—	—	—
34	400—410	230	0	170	183	15,1	27,6	9,2	15,8
35	380—390	100	82	170	241	51,5	124,0	41,4	71,0
36	380—390	500	86	170	191	38,6	73,6	24,6	42,2
37	400—410	100	85	170	207	43,1	89,2	29,7	51,1
38	400—410	500	84	170	174	35,6	61,8	20,6	35,2

eingeteilt war. Vor jeder CO_2 -Bestimmung ist die Feuchtigkeit des Rückstands ermittelt worden.

Die Bestimmungen der „Mineralasche“ führte man in einem elektrischen Tiegelofen aus. Für jede Bestimmung ist 1 gr Rückstand verwendet worden.

Der „Koks- oder Pyrobitumengehalt“ wurde als Differenz ermittelt. Wenn ein Rückstand a gr organische Substanz enthält und davon b gr mit Benzol extrahierbar sind, so ist der Koksgehalt = $a - b$ gr.

In bezug auf die Temperatur zeigt Tabelle 6, dass die bitumenreichsten Rückstände denjenigen Versuchen entstammen, die bei niedrigeren Temperaturen ausgeführt worden sind. Man braucht nur die Ergebnisse der Versuche 35 und 37, oder 36 und 38 miteinander zu vergleichen, um zu sehen, dass der bei $380-390^\circ\text{C}$ gewonnene Rückstand viel bitumenreicher ist, als der bei $400-410^\circ\text{C}$ hergestellte. Hier findet man eine weitere Stütze für die Annahme, dass die pyrogen-entstandene Ursubstanz ein halbester hochmolekularer Körper ist und dass der Urteer und verschiedene Öle daraus durch Cracken herstellbar sind.

Die Wirkung der Zeit auf die Bitumenmenge des Rückstandes ist aus dem Vergleich der Versuche 35 und 36, oder 37 und 38 ersichtlich. Die Rückstände der Versuche, die bei kürzerer Arbeitsdauer vorgenommen wurden, sind bitumenreicher als diejenigen, die den Versuchen mit einer langen Arbeitsdauer entstammen. Natürlich darf die Reaktionsdauer nicht zu kurz sein.

Was den Anfangsdruck anbetrifft, so gehört der bitumenärmste Rückstand dem Versuch mit einem Anfangsdruck von 0 kg/cm^2 an.

Die Koksmenge im Rückstande ist ebenso abhängig von der Temperatur, dem Wasserstoffdruck und der Dauer des Zersetzungsprozesses. Die stärkste Koksbildung ($20,4\%$ des Rückstandes) ist beim Versuch 34 eingetreten, bei dem ohne Wasserstoffdruck gearbeitet wurde. Weiter haben sich bedeutende Koksmengen ($6,9\%$ des Rückstandes) bei dem bei $440-450^\circ\text{C}$ ausgeführten Versuch 24 gebildet. Die Ergebnisse über die Koksbildung sind in Tabelle 3 zu finden. Die in dieser Tabelle für die Versuche 20, 35 und 37 angegebenen Prozentsätze an Koks und

Pyrobitumen geben natürlich den Prozentsatz des unzersetzten Pyrobitumens an.

Man sieht, bei einer Reihe von Versuchen hat keine Koks-bildung stattgefunden (Versuche 21, 23, 28). Bei anderen hat sich nur sehr wenig — unter 1% — Koks gebildet (Versuche 27, 29, 30).

Es ist also gelungen, unter bestimmten Bedingungen die organische Substanz des Kukersits restlos in Bitumen zu verwandeln.

Was die Eigenschaften des unter Wasserstoffdruck hergestellten Kukersitbitumens angeht, so sind sie nicht näher untersucht worden. Im Rückstande des Versuches 38 wurde der Paraffingehalt nach gewöhnlicher technischer Methode bestimmt und 2,2%, auf das reine Bitumen bezogen, gefunden. Zum Vergleich sei hier erwähnt, dass das Pech der staatlichen Kohtla-Werke einen Paraffingehalt von 0,02% hat.

Die vollständige pyrogenetische Verflüssigung des Kukersits unter hohen Wasserstoffdrucken und die dabei auftretende Paraffinbildung im hochmolekularen Rückstandsbitumen liefern eine weitere Stütze für die Annahme, dass bei diesem Verfahren der molekulare Wasserstoff hydrierend wirkt.

Für einige Rückstandsproben sind Penetrationsbestimmungen gemacht worden. Weil der für die Versuche verwendete Kukersit nicht gleichmässig fein gemahlen war, ergaben die Bestimmungen schlecht übereinstimmende Werte. Für den Rückstand des Versuches 21 wurde bei 25° C als Penetration gefunden: 139, 101, 228, 94, 246.

Dem Bitumen sind nur die bis 170° C/10 mm Hg übergehenden Bestandteile entnommen worden. Es ist sehr weich, und der Rückstand kann nicht ohne weiteres als Asphalt Verwendung finden.

Der Rückstand des Versuches 33 ergab bei 25° C:

128, 134, 125, 128, 118, 118.

Der Rückstand des Versuches 25 ergab:

94, 35, 127, 77.

Den beiden letztgenannten Rückständen ist das Bitumen bis 185° C/10 mm Hg abdestilliert worden.

IV. Zusammenfassung.

1. Es ist gelungen, das Kukersitpyrobitumen durch thermale Zersetzung restlos in in Benzol lösliches Bitumen umzuwandeln. Dabei haben sich verhältnismässig gesättigte Verflüssigungsprodukte gebildet. Das Verhältnis der Kohlenstoffmenge zur Wasserstoffmenge im Kukersit ist gleich 8,3. Deshalb kann der Kukersit nur zur Bildung von stark ungesättigten Körpern den Anlass geben. Die Tatsache, dass bei Wasserstoffdruckerhitzung des Kukersits im Asphalt sich Paraffine gebildet haben, und die Möglichkeit, dass das Pyrobitumen sich restlos in Bitumen umwandelt, dienen zusammen mit den Ergebnissen der Druckkurven des Prozesses als Stützen für die Annahme, dass bei diesem Verfahren der molekulare Wasserstoff hydrierend wirkt.

2. Um durch Wasserstoffdruckerhitzung zu einem koks- und pyrobitumenfreien Bitumen zu gelangen, müssen beim Prozess in bezug auf Temperatur, Erhitzungsdauer und Wasserstoffdruck, unter welchem gearbeitet wird, bestimmte Bedingungen eingehalten werden. Die Erhitzung des Kukersits auf 380—410° C während 2—3 Stunden unter einem Wasserstoffdruck von 250 kg/cm² wandelt das Pyrobitumen des Kukersits restlos in in Benzol lösliche Produkte um. Die Temperatur von 440—450° C ruft, unter sonst gleichen Bedingungen, eine starke Koksbildung hervor; bei einer Temperatur von 340—350° C aber geht die Bitumenbildung sehr langsam vor sich. Die thermale Zersetzung des Kukersits unter Wasserstoffdrucken, die unter 180 kg/cm² liegen, liefert bei 400—410° C in 3 Stunden ein koksreiches Verflüssigungsprodukt.

Die thermale Zersetzung des Pyrobitumens bei Temperaturen von 380—410° C unter einem Wasserstoffdruck von etwa 240 kg/cm² ist in 3 Stunden praktisch zu Ende. Eine einstündige Arbeitsdauer hat sich aber unter diesen Bedingungen als zu kurz herausgestellt.

Zwischen den Temperaturgebieten von 370—380° C und 380—390° C befindet sich ein Wendepunkt, bei welchem ein lebhaftes Kracken der Ursubstanz eintritt. Diejenigen Verflüssigungsprodukte, die bei einer Temperatur dargestellt sind, welche unter dieser Grenze liegt, sind benzinarm und asphaltreich, die bei einer höheren Arbeitstemperatur hergestellten

Produkte aber zeichnen sich durch eine gute Benzinergebigkeit aus.

3. Das bei 400—410° C in drei Stunden unter einem Wasserstoffdruck von 250 kg/cm² hergestellte Verflüssigungsprodukt des Kukersits ergibt:

etwa 12% phenolfreie Naphtha-Fraktion (Kp. bis 170° C/atm.),
 „ 17% Petroleum-Fraktion (Kp. 60—170° C/10 mm Hg) und
 „ 20% Asphalt-Bitumen, die Prozente alle auf den Kukersit bezogen.

Fast die Hälfte der Naphtha-Fraktion (44,5%) geht nach Engler bei 60—120° C über, welche letztere Fraktion

9,3% ungesättigte Bestandteile und
 3,8% aromatische Anteile enthält.

Die Petroleum-Fraktion enthält 13% Phenole,
 ist zu 32% ungesättigt und
 „ 8,5% aromatisch.

Die Engler-Destillation der phenolfreien Petroleum-Fraktion ergibt:

Fraktion mit Kp. 170—210° C	27 ccm
„ 210—240°	31 „
„ 240—270°	28 „
„ 270—300°	11 „

4. In technischer Hinsicht ist es von grösster Wichtigkeit, eine vollständige Umwandlung des Kukersitpyrobitumens in Bitumen zu erreichen. Jede beträchtliche Koksbildung im Kukersitverflüssigungsprodukt bedeutet einen Verlust, weil es wegen des grossen Aschengehalts des Kukersits unmöglich ist, den gebildeten Koks auszunützen. Das koksfreie, hochmolekulare Kukersitbitumen aber kann, ungetrennt von den mineralischen Anteilen des Kukersits, als Asphalt Verwendung finden.

Die vorliegende Arbeit wurde im Ölschieferforschungslaboratorium der Universität Tartu (Dorpat) ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Direktor des Laboratoriums Herrn Prof. M. Wittlich und der Universitätsverwaltung für das freundliche Entgegenkommen und die kostenlose Überlassung des Laboratoriums und der Reagenzien meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Die Extraktionen und Analysen der Asphalte, ebenso wie die Gasanalysen sind im Laboratorium der Staatlichen Schwelanlage in Kohtla-Järve ausgeführt worden, wofür ich dem Direktor Herrn K. Luts sehr verpflichtet bin.

Herrn N. Masing möchte ich für seine wertvolle Hilfe beim Temperaturregulieren bei den Zersetzungsversuchen bestens danken.

Der Direktion der Estländischen Staatlichen Brennschieferindustrie danke ich für die kostenlose Lieferung des Ausgangsmaterials.

Literaturangaben.

1. H. Abraham: Asphalts and allied substances. 1920.
2. Ralph H. McKee: Shale Oil 1925, S. 27.
3. P. N. Kogerman: The chemical composition of the Esthonian M.-Ordovician oil-bearing mineral „Kukersite“. Acta et Comm. Univ. Dorpatensis A III 6.
4. H. W. Klever und K. Mauch: Über den estländischen Ölschiefer „Kukersit“. 1927.
5. McKee and Lyder: The thermal decomposition of shales. Ind. & Eng. Chemistry 13 (1921).
6. J. B. Robertson: A chemical examination of the organic matter in oil shales. Proc. Royal Soc. Edinburgh 34, 190—201 (1914).
7. J. Kopwille: Beitrag zur Untersuchung der estländischen Schieferöle.
8. Ralph H. McKee and Ralph T. Goodwin: A chemical examination of the organic matter in oil shales. Quarterly of the Colorado School of Mines, January, 1923.
9. M. Wittlich: Beitrag zur Untersuchung des Öles aus estländischem Ölschiefer. Acta et Comm. Universit. Dorpat. A VI 9. Dorpat 1924.
10. M. Wittlich und S. Weshnjakow: Beitrag zur Kenntnis des estländischen Ölschiefers, genannt Kukersit. Acta et Comm. Universitat. Dorpatensis A III 7. Dorpat 1922.
11. K. Kattwinkel: Neue Schwefelsäuremethoden für die Bestimmung der aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffe im Benzin. Brennstoff-Chemie, Heft 22, 15. Nov. 1927.

Eelmiste köidete sisu. — Contenu des volumes précédents.

A I (1921). 1. A. Paldrock. Ein Beitrag zur Statistik der Geschlechtskrankheiten in Dorpat während der Jahre 1909—1918. — 2. K. Väisälä. Verallgemeinerung des Begriffes der Dirichletschen Reihen. — 3. C. Schlossmann. Hapete mõju kolloidide peale ja selle tähtsus patoloogias. (L'action des acides sur les colloïdes et son rôle dans la pathologie.) — 4. K. Regel. Statistische und physiognomische Studien an Wiesen. Ein Beitrag zur Methodik der Wiesenuntersuchung. — 5. H. Reichenbach. Notes sur les microorganismes trouvés dans les pêches planctoniques des environs de Couda (gouv. d'Archangel) en été 1917. — **Misc.** F. Bucholtz. Der gegenwärtige Zustand des Botanischen Gartens zu Dorpat und Richtlinien für die Zukunft.

A II (1921). 1. H. Bekker. The Kuckers stage of the ordovician rocks of NE Estonia. — 2. C. Schlossmann. Über die Darmspirochäten beim Menschen. — 3. J. Letzmann. Die Höhe der Schneedecke im Ostbaltischen Gebiet. — 4. H. Kaho. Neutraalsoolade mõjust ultramaksimum-temperatuuri peale *Tradescantia zebrina* juures. (Über den Einfluss der Neutralsalze auf die Temperatur des Ultramaximums bei *Tradescantia zebrina*.)

A III (1922). 1. J. Narbutt. Von den Kurven für die freie und die innere Energie bei Schmelz- und Umwandlungsvorgängen. — 2. A. Томсонъ (A. Thomson). Значение аммонійныхъ солей для питанія высихъ культурныхъ растений. (Der Wert der Ammonsalze für die Ernährung der höheren Kulturpflanzen.) — 3. E. Blessig. Ophthalmologische Bibliographie Russlands 1870—1920. I. Hälfte (S. I—VII und 1—96). — 4. A. Lüüs. Ein Beitrag zum Studium der Wirkung künstlicher Wildunger Helenenquellensalze auf die Diurese nierenkranker Kinder. — 5. E. Öpik. A statistical method of counting shooting stars and its application to the Perseid shower of 1920. — 6. P. N. Kogerman. The chemical composition of the Esthonian M.-Ordovician oil-bearing mineral „Kukersite“. — 7. M. Wittlich und S. Weshnjakow. Beitrag zur Kenntnis des estländischen Ölschiefers, genannt Kukersit. — **Misc.** J. Letzmann. Die Trombe von Odenpäh am 10. Mai 1920.

A IV (1922). 1. E. Blessig. Ophthalmologische Bibliographie Russlands 1870—1920. II. Hälfte (S. 97—188). — 2. A. Valdes. Glükogeeni hulka vähendavate tegurite mõju üle südame spetsiifilise lihassüsteemi glükogeeni peale. (Über den Einfluss der die Glykogenmenge vermindernden Faktoren auf das Glykogen des spezifischen Muskelsystems des Herzens.) — 3. E. Öpik. Notes on stellar statistics and stellar evolution. — 4. H. Kaho. Raskemetallsoolade kihvtisusest taimeplasma kohta. (Über die Schwermetallgiftwirkung in bezug auf das Pflanzenplasma.) — 5. J. Piiper und M. Härms. Der Kiefernkreuzschnabel der Insel Ösel *Loxia pityopsittacus estiae* subsp. nov. — 6. L. Poska-Teiss. Zur Frage über die vielkernigen Zellen des einschichtigen Plattenepithels.

A V (1924). 1. E. Öpik. Photographic observations of the brightness of Neptune. Method and preliminary results. — 2. A. Lüü.s. Ergebnisse der Krüppelkinder-Statistik in Eesti. — 3. C. Schlossmann. Culture in vitro des protozoaires de l'intestin humain. — 4. H. Kaho. Über die physiologische Wirkung der Neutralsalze auf das Pflanzenplasma. — 5. Y. Kauko. Beiträge zur Kenntnis der Torfzersetzung und Vertorfung. — 6. A. Tammekan. Eesti diktiõneema-kihi uurimine tema tekkimise, vanaduse ja levimise kohta. (Untersuchung des Dictyonema-Schiefers in Estland nach Entstehung, Alter und Verbreitung.) — 7. Y. Kauko. Zur Bestimmung des Vertorfungsgrades. — 8. N. Weiderpass. Eesti piparmündi-õli (*Oleum menthae esthicum*). (Das estnische Pfefferminzöl.)

A VI (1924). 1. H. Bekker. Mõned uued andmed Kukruse lademe stratigraafiast ja faunast. (Stratigraphical and paleontological supplements on the Kukruse stage of the ordovician rocks of Eesti (Estonia).) — 2. J. Wilip. Experimentelle Studien über die Bestimmung von Isothermen und kritischen Konstanten. — 3. J. Letzmann. Das Bewegungsfeld im Fuss einer fortschreitenden Wind- oder Wasserhose. — 4. H. Scupin. Die Grundlagen paläogeographischer Karten. — 5. E. Öpik. Photometric measures on the moon and the earth-shine. — 6. Y. Kauko. Über die Vertorfungswärme. — 7. Y. Kauko. Eigentümlichkeiten der H_2O - und CO_2 -Gehalte bei der unvollständigen Verbrennung. — 8. M. Tilzen und Y. Kauko. Die wirtschaftlichen Möglichkeiten der Anwendung von Spiritus als Brennstoff. — 9. M. Wittlich. Beitrag zur Untersuchung des Öles aus estländischem Ölschiefer. — 10. J. Wilip. Emergenzwinkel, Unstetigkeitsflächen, Laufzeit. — 11. H. Scupin. Zur Petroleumfrage in den baltischen Ländern. — 12. H. Richter. Zwei Grundgesetze (Funktion- und Strukturprinzip) der lebendigen Masse.

A VII (1925). 1. J. Vilms. Köhreglükogeeni püsivusest mõnesuguste glükogeeni vähendavate tegurite puhul. (Über die Stabilität des Knorpelglykogens unter verschiedenen das Glykogen zum Verschwinden bringenden Umständen.) — 2. E. Blessig. Ophthalmologische Bibliographie Russlands 1870—1920. Nachtrag. — 3. O. Kuriks. Trachoma Estis (eriti Tartus) möödunud ajal ja praegu. (Das Trachom in Estland (insbesondere in Dorpat) einst und jetzt.) — 4. A. Brandt. Sexualität. Eine biologische Studie. — 5. M. Haltenberger. Gehört das Baltikum zu Ost-, Nord- oder zu Mitteleuropa? — 6. M. Haltenberger. Recent geographical work in Estonia.

A VIII (1925). 1. H. Jaakson. Sur certains types de systèmes d'équations linéaires à une infinité d'inconnues. Sur l'interpolation. — 2. K. Frisch. Die Temperaturabweichungen in Tartu (Dorpat) und ihre Bedeutung für die Witterungsprognose. — 3. O. Kuriks. Muutused leeprahaigete silmas Eesti leprosooriumide haigete läbivaatamise põhjal. (Die Lepra des Auges.) — 4. A. Paldrock. Die Senkungsreaktion und ihr praktischer Wert. — 5. A. Öpik. Beiträge zur Kenntnis der Kukruse- (C_2 -) Stufe in Eesti. I. — 6. M. Wittlich. Einiges über den Schwefel im estländischen Ölschiefer (Kukersit)

und dessen Verschmelungsprodukten. — 7. H. Kaho. Orientierende Versuche über die stimulierende Wirkung einiger Salze auf das Wachstum der Getreidepflanzen. I.

A IX (1926). 1. E. Krahn. Über Minimaleigenschaften der Kugel in drei und mehr Dimensionen. — 2. A. Mieler. Ein Beitrag zur Frage des Vorrückens des Peipus an der Embachmündung und auf der Peipusinsel Pirisaar in dem Zeitraum von 1682 bis 1900. — 3. M. Haltenberger. Der wirtschaftsgeographische Charakter der Städte der Republik Eesti. — 4. J. Rumma. Die Heimatforschung in Eesti. — 5. M. Haltenberger. Der Stand des Aufnahme- und Kartenwesens in Eesti. — 6. M. Haltenberger. Landeskunde von Eesti. I. — 7. A. Tammekann. Die Oberflächengestaltung des nordostestländischen Küstentafellandes. — 8. K. Frisch. Ein Versuch das Embachhochwasser im Frühling für Tartu (Dorpat) vorherzubestimmen.

A X (1926). 1. M. Haltenberger. Landeskunde von Eesti. II—III. — 2. H. Scupin. Alter und Herkunft der ostbaltischen Solquellen und ihre Bedeutung für die Frage nach dem Vorkommen von Steinsalz im baltischen Obersilur. — 3. Th. Lippmaa. Floristische Notizen aus dem Nord-Altai nebst Beschreibung einer neuen *Cardamine*-Art aus der Sektion *Dentaria*. — 4. Th. Lippmaa. Pigmenttypen bei Pteridophyta und Anthophyta. I. Allgemeiner Teil. — 5. E. Pipenberg. Eine städtemorphographische Skizze der estländischen Hafenstadt Pärnu (Pernau). — 6. E. Spohr. Über das Vorkommen von *Sium erectum* Huds. und *Lemna gibba* L. in Estland und über deren nordöstliche Verbreitungsgrenzen in Europa. — 7. J. Wilip. On new precision-seismographs.

A XI (1927). 1. Th. Lippmaa. Pigmenttypen bei Pteridophyta und Anthophyta. II. Spezieller Teil. — 2. M. Haltenberger. Landeskunde von Eesti. IV—V. — 3. H. Scupin. Epirogenese und Orogenese im Ostbaltikum. — 4. K. Schlossmann. Mikroorganismide kui bioloogiliste reaktiivide tähtsusest keemias. (Le rôle des ferments microbiens dans la chimie.) — 5. J. Sarv. Ahmese geomeetriselised joonised. (Die geometrischen Figuren des Ahmes.) — 6. K. Jaanson-Orviku. Beiträge zur Kenntnis der Aseri- und der Tallinna-Stufe in Eesti. I.

A XII (1927). 1. E. Reinwaldt. Beiträge zur Muriden-Fauna Estlands mit Berücksichtigung der Nachbargebiete. — 2. A. Öpik. Die Inseln Odensholm und Rogö. Ein Beitrag zur Geologie von NW-Estland. — 3. A. Öpik. Beiträge zur Kenntnis der Kukruse-(C₂-)Stufe in Eesti. II. — 4. Th. Lippmaa. Beobachtungen über durch Pilzinfektion verursachte Anthocyaninbildung. — 5. A. Laur. Die Titration des Ammoniumhydrosulfides mit Ferricyankalium. — 6. N. King. Über die rhythmischen Niederschläge von PbJ₂, Ag₂CrO₄ und AgCl im kapillaren Raume. — 7. P. N. Kogerman and J. Kranig. Physical constants of some alkyl carbonates. — 8. E. Spohr. Über brunsterzeugende Stoffe im Pflanzenreich. Vorläufige Mitteilung.

A XIII (1928). 1. J. Sarv. Zum Beweis des Vierfarbensatzes. — 2. H. Scupin. Die stratigraphische Stellung der Devonschichten im Südosten Estlands. — 3. H. Perlit. On the parallelism between

the rate of change in electric resistance at fusion and the degree of closeness of packing of metallic atoms in crystals. — 4. K. Frisch. Zur Frage der Luftdruckperioden. — 5. J. Port. Untersuchungen über die Plasmakoagulation von *Paramaecium caudatum*. — 6. J. Sarw. Direkte Herleitung der Lichtgeschwindigkeitsformeln. — 7. K. Frisch. Zur Frage des Temperaturanstiegens im Winter. — 8. E. Spöhr. Über die Verbreitung einiger bemerkenswerter und schutzbedürftiger Pflanzen im Ostbaltischen Gebiet. — 9. N. Rägo. Beiträge zur Kenntnis des estländischen Dictyonemaschiefers. — 10. C. Schlossmann. Études sur le rôle de la barrière hémato-encéphalique dans la genèse et le traitement des maladies infectieuses. — 11. A. Öpik. Beiträge zur Kenntnis der Kukuruse- (C_2-C_3) Stufe in Eesti. III.

A XIV (1929). 1. J. Rives. Über die histopathologischen Veränderungen im Zentralnervensystem bei experimenteller Nebenniereninsuffizienz. — 2. W. Wadi. Kopsutuberkuloosi areng ja kliinilised vormid. (Der Entwicklungsgang und die klinischen Formen der Lungentuberkulose.) — 3. E. Markus. Die Grenzverschiebung des Waldes und des Moores in Alatskivi. — 4. K. Frisch. Zur Frage über die Beziehung zwischen der Getreideernte und einigen meteorologischen Faktoren in Eesti.

A XV (1929). 1. A. Nõmmik. The influence of ground limestone on acid soils and on the availability of nitrogen from several mineral nitrogenous fertilizers. — 2. A. Öpik. Studien über das estnische Unterkambrium (Estonium). I—IV. — 3. J. Nuut. Über die Anzahl der Lösungen der Vierfarbenaufgabe. — 4. J. Nuut. Über die Vierfarbenformel. — 5. J. Nuut. Topologische Grundlagen des Zahlbegriffs. — 6. Th. Lippmaa. Pflanzenökologische Untersuchungen aus Norwegisch- und Finnisch-Lappland unter besonderer Berücksichtigung der Lichtfrage.

A XVI (1930). 1. A. Paris. Über die Hydratation der Terpene des Terpentins zu Terpinhydrat durch Einwirkung von Mineralsäuren. — 2. A. Laur. Die Anwendung der Umschlagselektroden bei der potentiometrischen Massanalyse. Die potentiometrische Bestimmung des Kaliums. — 3. A. Paris. Zur Theorie der Strömungsdoppelbrechung. — 4. O. Kuriks. Pisarate toimest silma mikrofloorasse. (Über die Wirkung der Tränen auf die Mikroflora des Auges.) — 5. K. Orviku. Keskkdevoni põhikihid Eestis. (Die untersten Schichten des Mitteldevons in Eesti.) — 6. J. Kopwille. Über die thermale Zersetzung von estländischem Ölschiefer Kukersit.

A XVII (1930). 1. A. Öpik. Brachiopoda Protremata der estländischen ordovizischen Kukuruse-Stufe. — 2. P. W. Thomson. Die regionale Entwicklungsgeschichte der Wälder Estlands.

B I (1921). 1. M. Vasmer. Studien zur albanesischen Wortforschung. I. — 2. A. v. Bulmerincq. Einleitung in das Buch des Propheten Maleachi. 1. — 3. M. Vasmer. Osteuropäische Ortsnamen. — 4. W. Anderson. Der Schwank von Kaiser und Abt bei den Minsker Juden. — 5. J. Bergman. Quaestiunculae Horatianae.

B II (1922). 1. J. Bergman. Aurelius Prudentius Clemens, der grösste christliche Dichter des Altertums. I. — 2. L. Kettunen. Lõunavepsa häälik-ajalugu. I. Konsonandid. (Südwepsische Lautgeschichte. I. Konsonantismus.) — 3. W. Wiget. Altgermanische Lautuntersuchungen.

B III (1922). 1. A. v. Bulmerincq. Einleitung in das Buch des Propheten Maleachi. 2. — 2. M. A. Курчинский (M. A. Kurtschinsky). Социальный законъ, случай и свобода. (Das soziale Gesetz, Zufall und Freiheit.) — 3. A. R. Cederberg. Die Erstlinge der estländischen Zeitungsliteratur. — 4. L. Kettunen. Lõunavepsa häälik-ajalugu. II. Vokaalid. (Südwepsische Lautgeschichte. II. Vokalismus.) — 5. E. Kieckers. Sprachwissenschaftliche Miscellen. [I.] — 6. A. M. Tallgren. Zur Archäologie Eestis. I.

B IV (1923). 1. E. Kieckers. Sprachwissenschaftliche Miscellen. II. — 2. A. v. Bulmerincq. Einleitung in das Buch des Propheten Maleachi. 3. — 3. W. Anderson. Nordasiatische Flutsagen. — 4. A. M. Tallgren. L'ethnographie préhistorique de la Russie du nord et des États Baltiques du nord. — 5. R. Gutmann. Eine unklare Stelle in der Oxforder Handschrift des Rolandsliedes.

B V (1924). 1. H. Mutschmann. Milton's eyesight and the chronology of his works. — 2. A. Pridik. Mut-em-wija, die Mutter Amenhotep's (Amenophis') III. — 3. A. Pridik. Der Mitregent des Königs Ptolemaios II Philadelphos. — 4. G. Suess. De Graecorum fabulis satyricis. — 5. A. Berendts und K. Grass. Flavius Josephus: Vom jüdischen Kriege, Buch I—IV, nach der slavischen Übersetzung deutsch herausgegeben und mit dem griechischen Text verglichen. I. Teil (S. 1—160). — 6. H. Mutschmann. Studies concerning the origin of „Paradise Lost“.

B VI (1925). 1. A. Saareste. Leksikaalseist vahekordadest eesti murretes. I. Analüüs. (Du sectionnement lexicologique dans les patois estoniens. I. Analyse.) — 2. A. Bjerre. Zur Psychologie des Mordes.

B VII (1926). 1. A. v. Bulmerincq. Einleitung in das Buch des Propheten Maleachi. 4. — 2. W. Anderson. Der Chalifenmünzfund von Kochtel. (Mit Beiträgen von R. Vasmer.) — 3. J. Mägiste. Rosona (Eesti Ingeri) murde pääjooned. (Die Hauptzüge der Mundart von Rosona). — 4. M. A. Курчинский (M. A. Kurtschinsky). Европейский хаосъ. Экономическія послѣдствія великой войны. (Das europäische Chaos.)

B VIII (1926). 1. A. M. Tallgren. Zur Archäologie Eestis. II. — 2. H. Mutschmann. The secret of John Milton. — 3. L. Kettunen. Untersuchung über die livische Sprache. I. Phonetische Einführung. Sprachproben.

B IX (1926). 1. N. Maim. Parlamentarismist Prantsuse restauratsiooniajal (1814—1830). (Du parlementarisme en France pendant la Restauration.) — 2. S. v. Csekey. Die Quellen des estnischen Verwaltungsrechts. I. Teil (S. 1—102). — 3. A. Berendts und K. Grass. Flavius Josephus: Vom jüdischen Kriege, Buch I—IV, nach

der slavischen Übersetzung deutsch herausgegeben und mit dem griechischen Text verglichen. II. Teil (S. 161—288). — 4. G. Suess. De eo quem dicunt inesse Trimalchionis cenae sermone vulgari. — 5. E. Kieckers. Sprachwissenschaftliche Miscellen. III. — 6. C. Vilhelmson. De ostraco quod Revaliae in museo provinciali servatur.

B X (1927). 1. H. B. Rahamägi. Eesti Evangeeliumi Luteri usu vaba rahvakirik vabas Eestis. (Die evangelisch-lutherische freie Volkskirche im freien Eesti. Anhang: Das Gesetz betreffend die religiösen Gemeinschaften und ihre Verbände.) — 2. E. Kieckers. Sprachwissenschaftliche Miscellen. IV. — 3. A. Berendts und K. Grass. Flavius Josephus: Vom jüdischen Kriege, Buch I—IV, nach der slavischen Übersetzung deutsch herausgegeben und mit dem griechischen Text verglichen. III. Teil (S. 289—416). — 4. W. Schmied-Kowarzik. Die Objektivation des Geistigen. (Der objektive Geist und seine Formen.) — 5. W. Anderson. Novelline popolari sammarinesi. I.

B XI (1927). 1. O. Loorits. Liivi rahva usund. (Der Volksglaube der Liven.) I. — 2. A. Berendts und K. Grass. Flavius Josephus: Vom jüdischen Kriege, Buch I—IV, nach der slavischen Übersetzung deutsch herausgegeben und mit dem griechischen Text verglichen. IV. Teil (S. 417—512). — 3. E. Kieckers. Sprachwissenschaftliche Miscellen. V.

B XII (1928). 1. O. Loorits. Liivi rahva usund. (Der Volksglaube der Liven.) II. — 2. J. Mägiste. *oi-*, *ei-*deminutiivid läänemesoome keelis. (Die *oi-*, *ei-*Deminutiva der ostseefinnischen Sprachen).

B XIII (1928). 1. G. Suess. Petronii imitatio sermonis plebei qua necessitate coniungatur cum grammatica illius aetatis doctrina. — 2. С. Штейн (S. v. Stein). Пушкин и Гофман. (Puschkin und E. T. A. Hoffmann.) — 3. A. V. Kõrv. Värsimõõt Veske „Eesti rahvalauludes“. (Le mètre des „Chansons populaires estoniennes“ de Veske.)

B XIV (1929). 1. Н. Майм (N. Maim). Парламентаризм и суверенное государство. (Der Parlamentarismus und der souveräne Staat.) — 2. S. v. Csekey. Die Quellen des estnischen Verwaltungsrechts. II. Teil (S. 103—134). — 3. E. Virányi. Thalès Bernard, littérateur français, et ses relations avec la poésie populaire estonienne et finnoise.

B XV (1929). 1. A. v. Bulmerincq. Kommentar zum Buche des Propheten Maleachi. 1 (1, 2—11). — 2. W. E. Peters. Benito Mussolini und Leo Tolstoi. Eine Studie über europäische Menschheitstypen. — 3. W. E. Peters. Die stimmanalytische Methode. — 4. W. Freymann. Platons Suchen nach einer Grundlegung aller Philosophie.

B XVI (1929). 1. O. Loorits. Liivi rahva usund. (Der Volksglaube der Liven.) III. — 2. W. Süß. Karl Morgenstern (1770—1852). I. Teil (S. 1—160).

C I—III (1929). **I 1.** Ettelugemiste kava 1921. aasta I poolaastal. — **I 2.** Ettelugemiste kava 1921 aasta II poolaastal. — **I 3.** Dante pidu 14. IX. 1921. (Dantefeier 14. IX. 1921.) R. Gutmann. Dante Alighieri. W. Schmied-Kowarzik. Dantes Weltanschauung. — **II 1.** Ettelugemiste kava 1922. aasta I poolaastal. — **II 2.** Ettelugemiste kava 1922. aasta II poolaastal. — **III 1.** Ettelugemiste kava 1923. aasta I poolaastal. — **III 2.** Ettelugemiste kava 1923. aasta II poolaastal.

C IV—VI (1929). **IV 1.** Ettelugemiste kava 1924. aasta I poolaastal. — **IV 2.** Ettelugemiste kava 1924. aasta II poolaastal. — **V 1.** Ettelugemiste kava 1925. aasta I poolaastal. — **V 2.** Ettelugemiste kava 1925. aasta II. poolaastal. — **VI 1.** Ettelugemiste kava 1926. aasta I poolaastal. — **VI 2.** Ettelugemiste kava 1926. aasta II poolaastal.

C VII—IX (1929). **VII 1.** Ettelugemiste kava 1927. aasta I poolaastal. — **VII 2.** Ettelugemiste kava 1927. aasta II poolaastal. — **VIII 1.** Ettelugemiste kava 1928. aasta I poolaastal. — **VIII 2.** Ettelugemiste kava 1928. aasta II poolaastal. — **IX 1.** Ettelugemiste kava 1929. aasta I poolaastal. — **IX 2.** Ettelugemiste kava 1929. aasta II poolaastal. — **IX 3.** Eesti Vabariigi Tartu Ülikooli isiklik koosseis 1. detsembril 1929.

C X (1929). Eesti Vabariigi Tartu Ülikool 1919—1929.

TARTU ÜLIKOOLI TOIMETUSED ilmuvad kolmes seerias:

A: Mathematica, physica, medica. (Matemaatika-loodusteaduskonna, arstiteaduskonna, loomaarstiteaduskonna ja põllumajandusteaduskonna tööd.)

B: Humaniora. (Usuteaduskonna, filosoofiateaduskonna ja õigusteaduskonna tööd.)

C: Annales. (Aastaruanded.)

Ladu: Ülikooli Raamatukogus, Tartus.

LES PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITÉ DE TARTU (DORPAT) se font en trois séries:

A: Mathematica, physica, medica. (Mathématiques, sciences naturelles, médecine, sciences vétérinaires, agronomie.)

B: Humaniora. (Théologie, philosophie, philologie, histoire, jurisprudence.)

C: Annales.

Dépôt: La Bibliothèque de l'Université de Tartu, Estonie.
