

23
204.

A-5050 III

juu. 1992

VALITUD PEATÜKID TEHNOLOOGIAST

M. WITTLICH

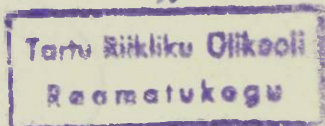


K./Ü. «LOODUS», TARTUS

* 1927 *

TARVITATUD LÜHENDUSED.

Km = kilomeeter	atm. = atmosfäär
kg = kilogramm	reakts = reaktsioon
g = gramm	met = meetod
mg = milligramm	temp. = temperatuur
hl = hektoliiter	sul. t. = sulamistäpp
m = meeter	n. n. = nõndanimetatud
sm = sentimeeter	hj. = hobusejõud
mm = millimeeter	kons. = kontsentratsioon
m ² = ruutmeeter	haril = harilikult
m ³ = kantmeeter	näit. = näiteks
μ = mikron = $\frac{1}{1000}$ mm	t = tonn
l = liiter	



Eessõna ja sissejuhatus.

Käesoleva raamatu kokkuseadmisel olid eeskätt üliõpilaste huvid mõõduandvad. Kavassee on võetud peamiselt need peatükid, millede käsitusviis või ulatus jätab harilikese õpperaamatuis — vaadeldud meie olude seisukohalt — autori arvamise järele üht või teist soovida, ja need alad, kus on uuemate edusammude kohta ainult erikirjanduses asjakohane informatsioon kättesaadav. Tingitud raamatu ulatusest on mõnede osade käsitus osutunud enam-vähem konspektiivseks, joonistest on võetud ainult hädatarvilikud ja tabelite ning statistiliste andmete arv on võimaluse piirini redutseeritud. Ülevaatlikkuse suhtes on püütud läbi viia sisu korraldamine üksikuisse peatükkidesse vastavalt tööviiside ja reaktsioonide füüsikaliskeemilisele loomusele. Erakordseid raskusi põhjustas tabavate oskussõnade puudus, mis võivad muidugi ainult aja jooksul välja kujuneda. Raamatu tarvitamine õpperaamatuna eeldab teatavaid teadmisi üldkeemias ja füüsikas ning tehnoloogialoengute kuulamist.

Raamat on kokku seatud K./Ü. „Looduse“ ettepanekul, üldkuju ning ulatuse suhtes olid siis ka muidugi mõõduandvad K./Ü. „Looduse“ arvamine ja soovid.

Puht-loodusteaduse eesmärk on nähtuste ja sündmuste kirjeldamine ning selgitamine ja kausaalsuse jälgimine, tehnika ülesanne on sihikindel teotsemine. Seatud ülesande lahendamisel kasutab tehnika looduse energiad ja ainelisi tagavarasid, püüdes jõuda seatud eesmärgile võimalikult vähema energia- ja materiakuluga.

Laiemas mõttes oleks siis tehnika ülesanne — teostada inimkonna ideid ja soove ainelisel alal, laiendada tema tegevuste ja talituste piirkonna ulatust ja vähendada pidevalt inimese sõltumist looduslikest oludest. Et tehnika kui teadus pole otsekohe huvitatud tulunduslikest küsimusist, siis omandab ikkagi igasugune tehniline teotsemine sunniviisil osalt tulundusliku ilme, sest energiad ja materjalid pole mitte tasuta kättesaadavad. Tegelikult on siis niisugune vahekord välja kujunenud, kus tehnika aremine on kõige lähemas ühenduses üldtulunduslike ja sotsiaalsete oludega ja esineb omalt poolt praegusel ajal kõige mõjuvama tegurina nende olude edaspidisel kujunemisel.

On aga tehniline teotsemine kohanenud tulunduslikele nõudeile, siis on meil juba tegemist „tehnoloogiaga“, mille ülesanne on eeskätt turu

varustamine kõige selle lõpmata mitmekesise kaubaga, mida tarvitab meie materiaalne kultuurielu.

Et turu nõuded alatasa muutuvad, tulunduslikud ja poliitilised olud loomulikult püsivad ei või olla, uued teooriad ning leiutused ikka jälle töötamisviiside teisendamist nõuavad, siis on tehnoloogia õieti alalises evolutsioonipalavikus.

Möödunud sajandi esimesel poolel oli tehnoloogia loomus puht-deskriptiivne, töötati empiirilisel väljaarenenud viiside järele ja ei küsitud palju, miks siis just niiviisi ja mitte teisiti, arvati tehnoloogia kunstide hulka. Uuemal ajal on seisukord radikaalselt muutunud ja keemia, füüsika, mehaanika ja bioloogia kasutamisel ning kaasabil on loodud peaaegu kõikidele tööstusharudele enam-vähem kindel teaduslik alus. Praktika ja teaduse liitumine intensiivseks koostöötamiseks on andnud neid ettenägemata ja üllatavaid resultaate, mis tembeldavad meie ajajärgu tehnika-ajajärguks.

Üldine tehnoloogia jaotatakse otstarbekohasuse seisukohalt kahte ossa: mehaaniline ja keemiline tehnoloogia. Esimese alla kuuluvad tööstused, milledes materjalide keemilise loomuse teisendamine ei etenda tähtsat osa, näit.: masina-, puu-, paberi-, tekstiil-, jahvatamistööstus jne. Keemilise tehnoloogia alale kuuluvates tööstustes seisavad siis esimesel kohal keemilised reaktsioonid. Sisuliselt pole seesugune jaotus põhjendatud, sest sageli pole võimalik otsustada, kuhu õieti kuuluks üks tööstus, ja kui mehaanilistes tööstustes on ikkagi tegemist ka keemiliste katsete ning abinõudega, siis on keemiatööstustes mehaanilistel sisseademetel sageli otsustav tähendus.

Tehnoloogia alal on olemas ülikirikalik kirjandus, millesse on kogutud määratu hulk kogemusi ja teadmisi. Eeskujulikud entsüklopeediad ja aastaraamatud, väärtuslik erikirjandus, õppe- ja ajakirjandus on ilmunud eriti saksa keeles, häid informatsioone pakub patendikirjeldus ja tähtsaid materjale leidub suurtööstuste arhiivides ning eriteadlaste kabinetides.

Kui nüüd mitmeil aladel võib raamatute abil omandada põhjalikke teadmisi ja saavutada lõplikku ettevalmistust, siis pole see sel määral tehnoloogias mitte võimalik; kirjandus annab hea sissejuhatuse, kuid teda õpetab tegelik tööstus, sest ainult üldtulunduse kompleksi osana omab tehnoloogia otstarvet ja sisu.

Tartus, dets. 1926.

M. Wittlich.

Veetehnoloogia.

Looduses, tööstuses ja igapäevases elus esineb vesi kõige tarvilikuma ainenä. Looduses leiduvad veed pole iialgi keemilises mõttes puhtad, vaid sisaldavad mitmesuguseid olluseid, millede kogust kui ka loomusest olenevad vete omadused ja kõlbavus teatavaiks otstarbeiks. Veetehnoloogia käsitleb tarbevee omaduste parandamise viise, nähtusi vee tarvitamisel ja mustade vete puhastamist ning kasutamist.

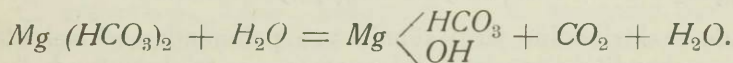
Maakera vee-tagavara vee-auru, vee ja jää kujul pole mitte muutu-matu; oletatakse, et meie planeedile maailma-ruumist ühelt poolt vett juurde tuleb ja teiselt poolt vett väheneb keemiliste lagunemis- ja ühine-nemisreaktsioonide tõttu.

Vees lahustunud ja suspendeerunud ainete hulk ning loomus oleneb vee-ringvoolu etappidest looduses. Vesi aurustub vabalt veepinnalt, maa-pinnalt ja eriti intensiivselt taimestiku vahetalitusel. Meie kliimalistes olu-des aurustab üks hektar lehtmetsa vegetatsioonihooaja vältel umbes 3 milj. kg. Atmosfäärist tuleb vesi sademete kujul maa peale tagasi, tungib maa sisse ja küllastub enam-vähem ainetega, milledega seal kokku puutub.

Sademetevesi on võrdlemisi puhas ja ikka pehme. Mere-, järve-, allika-, jõe- ja kaevuvesi pole keemilises mõttes iialgi puhas ja võib olla — tehniliselt vaadeldud — pehme või kalk, mis on olemas temas lahustunud soolade hulgast ja iseloomust.

Kalkuse tekitajad on Ca -, Mg -, Fe -, SiO_2 -soolad, bikarbonaadid, sulfaadid, kloriidid, silikaadid. Vee kalkuse määramise ühiku suhtes puudub senini rahvusvaheline kokkulepe. On olemas „saksa, prantsuse ja inglise“ kalkusekraadid. Kesk-Euroopas on tarvitusel enamasti saksa kraadid; üks saksa kraad tähendab, et 100 000 veeosas on lahustunud 1 osa CaO ehk ekvivalentne hulk teiste katioonide oksüüde¹⁾.

Tähtsamad veekalkuse tekitajad on Ca - ja Mg -soolad, peamiselt nende bikarbonaadid, mis muutuvad vastavalt tingimustele (keetmisel) kergesti mittelahustuvaiks karbonaatideks:



1) 1 prantsuse kraad = 1 osa $CaCO_3$ 100 000 osas vees,

1 inglise kraad = 1 grain $CaCO_3$ ühes galloonis vees,

1 prantsuse kraad = 0,7 inglise = 0,56 saksa kraadi.

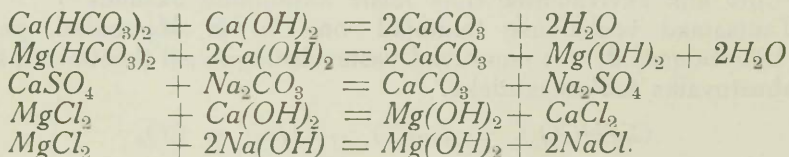
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ja karbonaadid moodustavad tuntud ja kardetud katlakivi, kuna bikarbonaatide hulgast oleneb tarbevee vesiniku eksponent — pH —, millel on mitmeis tööstusis mõõduandev tähtsus. Bikarbonaatide hulk määrab vee bikarbonaadi või karbonaadi kalkuse vastavais kraadides, kuna üldine kalkusemoodustajate hulk annab vee üldkalkuse. Kalkus määratakse Wartha-Pfeifer'i, Lunge, Blacher'i (kiirmeetod) ja teiste viiside järele.

Kui kalkus on allpool	5 kraadi, siis nimetatakse vett	„väga pehmeks“,
„ „ 5—10	„ „ „	„pehmeks“
„ „ 10—20	„ „ „	„keskm. kalgiks“,
„ „ 20—30	„ „ „	„kalgiks“,
„ „ üle 30	„ „ „	„väga kalgiks“.

Peale lahustunud soolade sisaldab puhas tarbevesi harilikult lahustunud orgaanilisi aineid, gaase O , N , CO_2 ja mittekahjulikke baktereid, kuna kahtlases ehk halvas vees leidub mitmesuguseid suspendeerunud olluseid, NO_2 , NO_3 , NH_3 , H_2S ja sageli ka patogeenseid baktereid. Hea joogivesi olgu vaba lämmastikuühendeist ja patogeenseist baktereid, olgu värvita, lõhnata, päris selge ja värske maiguga. Tööstuses tarvitata vesi peab vastama tööstuse omapärastele nõuetele, ja siinkohal olgu tähendatud, et tarvitusel oleva vee loomus võib aasta vältel tunduvalt muutuda.

Tarbevee puhastamine.

Kui vee omadused pole mitte rahuldavad, siis on tarvis vett puhastada. Puhastamine võib olla lihtne mehaaniline kurnamine vastavais filrites, õhustamine — raua- ja mangaani-oksüüdide kõrvaldamiseks või keemiline puhastamine — kalkuse vähendamiseks. Kalkuse vähendamisel ehk vee pehmendamisel on erakorraline tähtsus tööstustes, kus on olemas aurukatlad, sest kalk vesi moodustab katlakivi, mis omalt poolt lühendab katla eluiga, mõjub soojuse ärakasutamisse, takistab korralikku töökäiku ja võib põhjustada katla lõhkemist. Tähtsamad puhastamisvahendid on: Na_2CO_3 , NaOH ja $\text{Ca}(\text{OH})_2$; nende abil on võimalik vee kalkust taandada kuni 2 kraadini. Puhastamist toimetatakse vastavais sisseseadeis, ja tähtsamad keemilised reaktsioonid on järgmised:



Nende reaktsioonide järgi sünnib vee pehmendamine sel korral, kui tarvitatakse vahenditeks soodat ja lubjavett (segus tekib teatav hulk NaOH). Tekkinud sade eemaldatakse filtri abil. 1. joonisel on Reisert'i vee-puhastaja läbilõige. Toores vesi voolab B kaudu (juurdevool on reguleeritav) puhastamisanumasse G ja e kaudu teise nõusse C, milles valmista-

takse lubjavett. Aparaaadi II osas lahustatakse soodat. Lubjavee ja soodalahuse juurdevool tooresveesse on automaatselt reguleeritav vastavalt vee kalkusele. Sade tekib ruumis C, raskemad osad settivad põhja — h, kergemad osad voolavad veega püst-toru s kaudu filtrisse I.

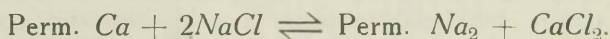
Säärased sisseadad on kallid ja tasuvad end ära ainult suuremais tööstusis. Olgugi et aparaat töötab automaatselt, on alaline keemiline kontroll ometi tarvilik. Tähtis on eriti puhastatud vee ja katlavee katsumine, ka sel korral, kui tooresvee omadused oleksid enam-vähem püsivad.

Selle klassilise pehmemendamisviisi kõrval on mitmed teised tarvitused.

Permutiidimeetod. Permutiit on üks tehniline tseoliit¹⁾ empiirilise koosseisuga $Si_3O_{12}Al_2Na_2H_43H_2O$. Tema abil on võimalik eemaldada kalgist veest, lihtsas sisseades, Ca-, Mg-, Fe- ja Mn-sooli, kusjuures nim. kationid asendavad permutiiti molekulis Na.

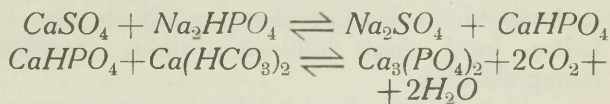


Tekkinud perm. Ca regenereerimine korduvaks tarvitamiseks teostatakse NaCl-lahusega.



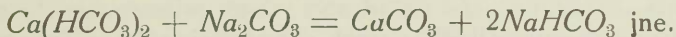
On vesi väga kalk ja eriti kõrge ta bikarbonaadikaredus, siis ei ole permutiidimeetod mitte kohane.

Tartritsiidimeetod. Pehmemendamisvahend on sel korral Na_2HPO_4 , mis reageerub sulfaatidega ja bikarbonaatidega.



1. joonis.
Reisert'i veepuhastamis-aparaat.

Nim. meetodite abil puhastatakse vesi väljaspool aurukatelt; peale selle on tarvitusel ka puhastamisviisid, kus pehmemendamine viiakse läbi otse aurukatlas. Moodustunud sade kõrvaldatakse siis katlast perioodilise väljalaskmise teel, et ära hoida ta kinnipõlemist katla seintele ja katlakivi tekkimist. Sageli tarvitatakse sel korral soodat, mis kõrvaldab CaSO_4 ja toimib ka bikarbonaatidesse.



Na_2CO_3 sisaldas katla sees ei tohi tõusta üle 3 g liitri kohta. Olgu tähendatud, et 160. kraadist peale algab katlavees sooda hüdroolüüs, tekib vaba CO_2 ja NaOH , mis mõjub hävitavalt valgevasest valmistatud katla armatuurisse ja võib mõjuda kõrgemal temp. ka raua vastupidavusse.

A. B. C. meetod, kana-, kespuriidi- j. t. meetodid tarvitavad teatavaid kolloidaaineid, millede olemasolemine katlavees võib takistada sademe settimist ja kivi tekkimist. Arvamised nende viiside kohta on lahkuminevad.

1) Looduslikud tseoliidid esinevad kõige huvitavamate ühenditena maapinnas ja mõõduandvate teguritena taimede toitumisprotsessides.

Vapoor, lupoor ja nende taolised viisid veeretavad kivi sadestamise isesuguste lisaaparaatide peale, mis on asetatud katla aururuumisse ja kust on võimalik kivi perioodiliselt kõrvaldada. Kõrges katla temperatuuris laguneb nimelt $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, langeb välja CaCO_3 ja samuti osalt ka $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ja CaSO_4 .

Mainitud pehmemendamismeetodid on põhimõtteliselt ja tegelikult kõige tähtsamad, kuid on olemas veel palju teisi, eriti ka mitmesuguseid salavahendeid, millede tarvituselevõtmise eest tuleb hoiatada või vähemalt umbusaldust soovitada. Pehmemandamisviiside mitmekesisusest järgneb, et vee pehmemandamise küsimus, olgugi et ta keemiliselt selge on, pole leidnud senini lahendamist, mis oleks ka tulunduslikult täiesti rahuldav.

Karbonaat-katlakivi on võrdlemisi pehme, kipsist tekkinud kivi on kõige kõvem ja hädaohtlikum, vähesed kipsi osad, SiO_2 ja orgaanilised lisandid (õlid, rasvad...) teevad ka karbonaatkivi kõvaks ja äärmiselt kardetavaks.

Erilist tähelepanu väärib O_2 ja CO_2 sisaldus katlavees, sest et need gaasid põhjustavad raua korrosioone — roostetamist jne. NaOH ja Na_2CO_3 takistavad, kui neid teatavas kontsentratsioonis katlavees olemas, rooste tekkimist, soolad ja eriti kloriidid soodustavad hüdroolüüsi puhul roostetamist, näit. $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl}$.

See reakts. algab, kui vee temp. tõuseb üle 150° , ja toimub eriti edukalt katlakivis, kus temp. on kõrgem kui vees. Peale otsekohese mõju toimivad soolad katalüsaatoritena O_2 ja CO_2 mõjustuste suhtes rauasse.

Roostetamise vastu on nüüd ka elektrolüütiline kaitse tarvitusel, ja teataval määral saavutatakse sellega ka kaitse kõva katlakivi tekkimise vastu, sest et katla pleki pinnale ilmuv H_2 (kui plekk on katood) takistab tiheda kivikoorukese moodustumist. Põhimõtteliselt analoogiline kaitse, kuid ainult lühikeseks ajaks, osutub, kui asetatakse katlaveesse tsinkpleki-tükk.

Vee pehmemandamise kõrval on peaaegu samasuguse tähtsusega nim. kardetavate gaaside eemaldamine, ja iga kord tuleb tõsiselt kaaluda, mis-sugune veepuhastamismeetod oleks antud oludel kõige kohasem, sest aurukatlad esinevad väärtuslikumate tööstuse-sisseseadetena ja nende korralikust töötamisest ning elueast oleneb suurel määral ettevõtte tasuvus.

Joogivee puhastamine. Joogivee kõlbavusest oleneb inimeste ja loomade korralik toitumine ja tervis. Joogivesi olgu enam-vähem selge, puhta maiguga, värvita ja lõhnata, temas ei tohi olla NO_2 ega NH_3 , ja bioloogilise puhtuse suhtes olgu ta kahtlemata hea. Lahustunud ainete kohta pole võimalik piiravaid määrusi üles seada, sest et nad olenevad kohalistest geoloogilistest oludest; üldise informatsiooni mõttes on järgmised arvud üles seatud: Üldkalkus $10 - 20^\circ$, üle 50° kõva vett tuleb kahtlaseks lugeda, Cl' sisaldus liitris ei tohi olla rohkem kui 10 mg , SO'_3 mitte üle 30 mg ja NO'_3 olgu vähem kui 20 mg . Vee redutseerumismõime ei tohiks tõusta üle 3° ($1^\circ = 1 \text{ sm}$ n/100 KMnO_4 — 100 sm vee kohta) ja kuivaine sisaldus mitte üle 500 mg

liitri kohta. Iga kord peab ikkagi silmas pidama üldisi kohalikke olusid, mis võiksid mõju avaldada vee omadustesse.

Kahtlase vee puhastamiseks majanduslikul teel on tarvitusel mitmesugused väikesed lihtsad filtrid, milledes leidub filtermaterjalina eraldi valmistatud süsi, asbest, põletatud puhas savi ehk ränihiib (Kieselgur). Tuntud on Chamberland'i ja Berkefeld'i filtrid. Arusaadav, et nad kaotavad lühema aja vältusel puhastamisvõime ja nõuavad õigel ajal filtermassi uuendamist.

Linnade varustamine hea veega nõuab sageli kulukaid puhastamississeseadeid. Vanema tüübina esinevad kruus- ja liiv-filtrid, siis asbesttselluloos-filtrid ja uuemad on n. n. kiirfiltrid (P i e f k e meetod). Filtrimisele eeldub sageli keemiline puhastamine $Al_2(SO_4)_3$ abil: $Al_2(SO_4)_3 + 3CaCO_3 + 3H_2O = Al_2(OH)_6 + 3CaSO_4 + 3CO_2$. Ühe liitri kohta kulub 20–150 mg $Al_2(SO_4)_3$. Suurem hulk vees suspendeerunud aineist sadestub ühiselt $Al_2(OH)_6$ -ga. Samaks otstarbeks tarvitatakse ka lubjavett. Fe- ja Mn-ühendid (oksüdüül-ühend.) rikuvad vee värvi — oksüüdide tekkimise puhul — juba sel korral, kui neid leidub liitris ainult 0,5 mg. Neid eemaldatakse kas keemiliselt või bioloogiliselt rauabakterite abil või — peale eelnevat õhustust spets. filteraparaadis — filtrimise abil.

Filtrimise asemel ehk filtrimiseffekti täiendavalt tarvitatakse ka keemilist puhastamist kas $NaOCl$, vaba kloori või osooniga ja isegi kloorlubjaga¹⁾. Arusaadav, et pärast ei tohi vees olla kloori, mis kõrvaldatakse harilikult H_2O_2 abil. Keemiline viis on kõige parem, kui vesi sisaldab haigusebaktereid, ja selle tõttu kombineeritakse ta sageli filtrimisega.

Püüded, saavutada vee steriliseerimist ultraviolet-kiirtega, pole tänini andnud täiesti rahuldavaid tulemusi. O_2 ja CO_2 sisaldus tarbevees väärib sel korral tähelepanu, kui vees on n. n. agressiivset CO_2 , mis võib mõjuda hävitavalt veevärgi torustikku.

Reovete hävitamine ja parandamine.

Linnadest ja tööstustest välja voolavad mustad veed sisaldavad kõiksuguseid lahustunud ja suspendeerunud olluseid, milledel võib olla ka teatav tulunduslik väärtus.

On naabruses olemas meri või suurem jõgi, siis juhitakse mustad veed otse sinna peale jämedama mustuse kõrvaldamist mehaaniliste abinõudega või sadestamise teel. See lihtne viis on lubatav, kui vees leiduvad ained ei mõju hävitavalt näit. jõe taimestikku ja loomastikku, kui jõgi suudab läbi viia n. n. bioloogilise enesepuhastamise, s. o. orgaaniliste ainete mineraliseerimise. Bioloogilisest (enesepuhastamisest) võtavad osa mitmed pisikute liigid. *Sphaerotilus*, *Beggiatoa*, *Leptomit* hävitavad lämmastiku-ühendeid; vetikad ja diatomeed mineraliseerivad karbohüdraate, andes seejuures CO_2 ja O_2 , mis tarvilikud kõrgematele veetaimedele ja -loomadele.

Kui kohalikud olud seesugust mustuse hävitamise viisi ei võimalda, siis on möödapääsemata suuremate sisseseadete ehitamine, milledes eeskätt

1) NH_3 kaasasolek tõstab tunduvalt Cl -i puhastamisvõimet.

kõrvaldatakse jämedam mustus ja selle järel läbi viiakse tehniline vee bioloogiline puhastamine aeroobsete bakterite abil telliskivi-prügist või koksist ehitatud bioloogilistes filtrites, milledest vesi vahet pidamata või perioodiliselt läbi lastakse. On olemas mitmesugused sisseseadete tüübid, ja kui silmas pida, et kanaliseeritud linnades reovee hulk ühe inimese kohta päevas on 50–150 l, siis selgub, mäherdune peab olema filtrite produktiivsus. Filtritest välja voolav vesi on niivõrt puhas, et teda võib ka väikestesse jõgedesse juhtida.

Raskusi pakub settinud muda, milles umb. 95 % vett. Kolloidse laadi tõttu on vee eemaldamine mudast äärmiselt raskendatud; muda kasutatakse põllurammuna.

Erilist tähelepanu väärrib n. n. „elusa muda“ meetod (activated sludge process), mille põhimõte on järgmine: Jämedamast mustusest puhastatud veed küllastatakse õhuga; õhu läbipuhumine ja segamine on selleks tarvilik, et soodustada aeroobsete pisikute sigimist, hapendamisprotsesside arenemist ja hoiduda mädanemisreakts. tekkimisest. Mustuseosakesed täidavad sel korral koksitükkide aset bioloogilistes filtrites, nad adsorbeerivad värsket, kolloidset mustust, nende pinnal sigivad aeroobsed pisikud ja teostavad mustuse osalise mineraliseerimise. Õhustusele järgneb muda settimine vastavais sisseseadeis ja selge vee äralaskmine. Teatav osa aktiveeritud mudast võetakse ikka jälle tagasi õhustusaparaatidesse, kuna suuremast osast esiti vesi võimalust mööda eemaldatakse filtritest, kuna poolkuiv mass lõpuks kuivatatakse trummel-ahjudes ja kasutatakse põllurammuna. Clark ja Adams ehtasid esimese sisseseade P.-Ameerikas Milwaukee linnas (600 000 elanikku), mis töötas alguses hästi, kuna pärastpoole tekki- sid suured raskused muda kuivatamisel. Saksa eriteadlased on siis viimastel aastail neid meetodeid igapidi parandanud. Selgus, et suur tähendus on vete happesuseastmel (pH), mis peab vastama reovete isoelektrilisele täpile; hap. reakts. pole üldiselt mitte soodus ja takistab ka pisikute sigimist. Kui siis Ameerikas tarvitati ühe m^3 vee kohta $7,5 m^3$ õhku ja kasutati õhu hapnikust ainult 5 %, on nüüd korda läinud toime saada 1 m^3 õhuga 1 m^3 vee kohta ja sellest õhust ära kasutada hapendamiseks umbes 25 %.

Lõpuks olgu veel nimetada niisutamise viis. Sel korral juhitakse kanalisatsiooni reoveed kergemale liivasele maale, kus siis järgneb bioloogiline puhastumine ja otsekohene mustuse ärakasutamine põllurammuks. See on kõige vanem viis, mis end soodsail tingimusil ka ikka hästi ära tasub (Berliini ümbruses niisutatakse umbes 15 000 tiinu).

Vaatamata mitmesuguste puhastamisviiside peale võib arvata reovete puhastamise küsimust täna veel mitte lõplikult lahendatud probleemide hulka.

Kirjandus: F. Fischer, Das Wasser. J. Tillmanns, Wasserreinigung u. Abwasserbeseitigung. C. Blacher, Das Wasser in der Dampf- u. Wärme-Technik.

Soojus ja põletusained.

Soojuse-energia suvereenne käsitlemine on igasuguse kultuurielu ja tehnika alus ning eeldus. Et senini pole veel korda läinud päikese soojuse, atmosfäärilise elektri ega maapõue soojusetagavara otsekohene kasutamine, siis on mitmesugused põletusained peaaegu meie ainukesed soojuse allikad. Praegustes kultuurmaades kättesaadavate tähtsamate põletusainete tagavarad pole enam kuigi suured ja teaduse ülesanne on hoolitseda selle eest, et järgnevail põlvedel ei puuduks kohased põletusained või muud soojuseallikad kultuurielu jätkamiseks.

Soojusehulga määramise ühik tegelikus elus on tehniline $kalor = kal.$, misugune soojuse hulk on vajalik ühe kg vee soendamiseks ühe kraadi võrra temp. intervallis $15-20^{\circ} C$. Igal põletusaine-liigil on omapärane ja teatavais piirides kõikuv soojutusvõime $= sw$, millega ära tähendatakse see soojusehulk kalorites, mis on kättesaadav ühe kg põletusaine ärapõletamisest optimaalseil põlemistingimustel. Soojutusvõime määratakse makro- ja mikro-kalorimeetrite abil, milledest on kõige tuttavamad Berthelot-Mahler'i, Junkers'i ja Wartenberg'i kalorimeetrid. Põletusaine tegelikku väärtust hinnatakse peaaesjalikult ta soojutusvõime alusel, kuid peale selle on veel mõõduandvad: tuhasisaldus, füsikaalsus ja põlemise puhul saavutatav maks. temp., millest oleneb kütte kasulik tegur. Soojutusvõimel on enam-vähem ainult teoreetiline tähtsus, kuna teatava põletusaine kütteväärtus $= kw$ tähendab soojusehulka, mis on tegelikult kasutatav. Kütteväärtus määratakse soojutusvõime arvu alusel, maha arvates viimasest kalorid, mis vajalikud põletusaine põlemisel tekkiva vee äraaurustamiseks. (1 kg vee aurustamine nõuab sel korral ~ 600 kal.¹).

Tegelikus elus huvitab kütteväärtuse kõrval veel maks. temp., mis on kättesaadav põlemisel, ja kõrgemate temp. määramiseks on tarvilikul muu seas järgmised viisid: Elektropüromeetriga (Le Chatelier), Wanner'i optilise püromeetriga, Holborn-Kurlbaum'i püromeetriga ja n. n. ardomeetriga. Mõnedes tööstustes on üsna kohased Seger'i koonused ja kui pole olemas mingisuguseid mõõtjaid, siis võimaldab veel tuleleegi ja koldeseinte karv kogenud isikuile umbkaudse temp. määramise.

1) Ligikaudne sw määramine on veel võimalik elementaarse koosseisu põhjal lihtsustatud „Dulong'i“ valemi abil:

$$Sw = 81C + 342(H - \frac{1}{8}O) + 25S - 6H_2O \text{ kal / kg } C, H, O \text{ jne.}$$

tähendavad vastavate ainete % sisaldust, kuid tulemus on ainult vabade elementide põlemisel päris õige. Harilikes põletusainetes on ikkagi tegemist orgaaniliste ühenditega ja nende jaoks soovitatakse tarvitamiseks uut valemit, mis annab kalorimeetrilisele määramisele lähenevaid resultate:

$$Sw = 81(C - \frac{3}{8}O) + 57 \cdot \frac{3}{8}O + 345(H - \frac{1}{16}) + 25S.$$

$$Kw = 81(C - \frac{3}{8}O) + 57 \cdot \frac{3}{8}O + 345(H - \frac{1}{16}) + 25S - 6(W + 9H).$$

Algav	hõõgumine	525 ⁰ , punakas	hõõgumine	600 ⁰ ,
punane	"	700 ⁰ , kirsikarvane	"	800 ⁰ ,
hele-kirsipunane	"	900 ⁰ , oranž	"	1000 ⁰ ,
valge	"	1300 ⁰ , helevalge	"	1400 ⁰ .

Elektri abil kättesaadav kõrgeim temp. on 6000⁰. On olemas ka valemid põlemistemp. teoreetiliseks määramiseks, kuid tegelikult nad ei huvita. Mida kõrgem on põlemistemp., seda parem on kütte kasulik efekt, ja soojutustulunduslikust seisukohast tunnistatakse kõik tegurid, mis põlemistemp. taandavad, kahjulikuks.

Põletusained, nende loomus ja kasutamine.

Looduslikes ja tehniliselt põletusainetes leiduv soojus on lõpuks ikkagi assimilatsiooniprotsessi kaudu taimedesse koondunud kiirgav päikese-energia. Kivisüsi, pruunsüsi, õlikivi, turvas ja nafta on tekkinud taimedest ja loomadest nende kehade olluse — karbohüdraatide, ligniinide, proteiinide, rasv- ja vaha-ainete termilise lagunemise ja bitumeniseerumise tulemustena vastaval temp. ja rõhumisel rõskes keskkonnas, pikkade ajajärgude vältel. Neid aineid nimetatakse „fossiilseiks põletusaineteks“; küttepuid, piiritus, teatavas mõttes ka turvas j. m. t. n. n. retsentsed (meieaegsed) põletusained. Tehnilised põletusained saavutatakse looduslike ümbertöötamisest tahkes, vedelas või gaasilises kujus.

Kivisüsi esineb tänapäev veel kõige tähtsama põletusainena; 1925. a. ulatus üldine toodang üle 1200 milj. t. Tähtsamad tuntud laded on olemas A.-Ühendriikides, Kesk-Euroopas, Siberis, Hiinas, Ida-Indias ja Teravmägede saartel. Moodustumise algus langeb karboni—triase—kriidi-ajastusse ja algmaterjaliks olid subtroopilised taimed, peamiselt okaspuulised, mis kasvasid ookeanikliimas. Taimede ainese söestumine algas arvatavasti suurema osa tselluloosi lagunemisega õhu käes ja bakterite toimel, CH_4 , CH_3COOH ja CO_2 tekkimisel, kuna kivisüsi humiinhapped ja humiinained on peamiselt taimede ligniinolluste söestumise tulemused. Võrdlemise stabiilseist vaha- ja vaikainetest on tekkinud kivisüsi bituminoossed osad.

F. Bergius tõestas mõne aasta eest eksperimentaalselt puusubstanti ülemineku kivisüsi 5000 atm. rõhu all 240—340⁰ temp., ja see katse lubab teha järeldusi kivisüsi vanaduse kohta. Kivisüsi sisaldab ikka mineraalaineid, millede hulgas huvitab FeS_2 (püriidi ehk markasiidi näol), mille S on pärit peaaesjalikult taimede ja loomade valkainetest. On olemas mitmesuguseid kivisüsi liike, kuid kõikides võib mikroskoopilisel uurimisel vähemalt nelja osist kindlaks teha: duriit on tume katkarva ja sisaldab rikkalikult tolmuteri, klariit on tema taoline ollu, fusiit on puusüsi sarnane ja kõige tuharikkam osa, kuna vitriit on läikiv süsi ja kõige väärtuslikum osis. Üksikuis kivisüsi liikides leiduvad nim. ained vahelduvas kvantitatiivses vahekorras ja vahekorrast olenevad süsi väärtus ning omadused. Kivisüsi sortide täpsam liigitamine põhjeneb erikaalu, C ja H sisalduse, hügroskoopsuse, tuleleegi ja koksi loomuse kui ka koksismisel saadud koksihulga peal. Praegu tarvitatakse veel Gruner'i poolt

üllesseatud rühmituse skeemi, olgugi et ta pole enam päris ajakohane¹⁾. Olgu tähendatud, et senini pole korda läinud tõestada kindlat vahekorda kivisöe keemilise koosseisu vahel ühelt poolt ja soojutusvõime ja koksihulga ning omaduste vahel teiselt poolt.

Tarvitamise järele tehakse vahet gaasi-, sepa- ja koks-söe vahel.

Loomuse järele võib kivisüsi olla rasvane või lahja, võib põleda pika või lühikese leegiga ja küttekoldes kokku sulada või mitte kokku sulada. Kõige vanem kivisüsi on antratsiit, temas on söestumisprotsess peaaegu lõppenud. Üldine kivisöe-toodang on peale ilmasõda tunduvalt langenud; selle tähtsamad põhjused olid muu seas — kütteõlide tarvitamine, edusammud soojutusmajanduse alal ning Saksamaa üleminek pruunsöe tarvitamisele.

Pruunsüsi on kivisöest noorem moodustis; teda leidub tertsiaar-ajastikus peamiselt Kesk-Euroopas; ta etendab nüüd Saksamaal tähtsat osa kivisöe puuduse tõttu. Pruunsöe-olluses esinevad tähtsamate ainetena „humiinhapped“ — furaanistruktuuriga ühendid — ja ebastabiilsed kõrgemal temp.; kuival kujul algab nende lagunemine 80° temp.

Pruunsütt liigitatakse järgmistesse sortidesse:

1. läik- ehk pigisüsi,
2. harilik mullataoline süsi,
3. kollakas utmissüsi, millest utmisel saadakse võrdlemisi rohkesti parafiini.

Turvas on kõige noorem fossiilne põletusaine, — esimesed moodustised ulatuvad glatsiaalajastikku — ja ta tekib ka praegustel kliimalistel oludel mitmesuguste surnud taimede turvastumise saadusena. Taimelaanese lagunemine hapniku puudusel rõskes keskkonnas võib areneda kolmes suunas, olenedes välistest teguritest:

1. Mudastumine, vee sees, täielikul õhupuudusel.

2. Mädanemine, vee sees, täielikul õhupuudusel; on ka loomade jäätiseid olemas, siis tekib n. n. sapropeel.

1)

Rühmitus Gruner'i järele.

K o o s s e i s

Söeliigid	C ⁰ / ₀	H ⁰ / ₀	O + N ⁰ / ₀	Koksi ⁰ / ₀	Koksi loomus	Erikaal
I. kuivsüsi, pikk leek	75—80	5.5—4.5	19.5—15.0	55—60	pulbrina	1.25
II. rasvane süsi, pikk leek	80—85	5.8—5.0	14.2—10.0	60—68	sulanud, mitte tihe	1.28—1.3
III. rasvane süsi,	84—89	5.0—5.5	11.0— 5.2	68—74	suian., tihedam	1.3
IV. rasvane süsi lühike leek	88—91	5.5—4.5	6.5— 5.5	74—82	sulanud, väga tihe	1.3—1.35
V. lahja süsi, antratsiit	90—93	4.5—4.0	5.5— 3.0	82—90	pehkinud ehk pulbrina	1.35—1.4

3. Turvastumine (ulmifikatsioon) algab õhu juuresolekul ja jõuab lõpuni vee sees õhupuudusel. Turbaks nimetame moodustist, mis õhu käes kokku kuivab enam-vähem kõvaks massiks ja pärastpoole enam vees ei paisu. Turvastumine on oma peafaasis eeskätt puhtkeemiline protsess. Turba loomus on taimestikust, millest ta tekkinud, ja kliimalistest oludest. Teisiti valminud turvas on peaaegu struktuurita mass, rikkaliku humiinhapete sisaldusega. Turbarabasid leidub kõige suuremas ulatuses keskmises ja subarktilises kliimas, ja neid võib tekkida igal pool, kuhu korjub vesi, kus mingisugusel põhjusel põhi on muutunud veekindlaks. Raba loomus võib olla väga mitmesugune; peatüübid on järgmised: 1. Madal- ehk rohuraba; taimestikus domineeruvad „*Carex*’i, *Scirpus*’e, *Eriophorum*’i liigid ja sammaldest *Hypnum* ja *Mnium*“. 2. Metsrabad ehk ülemineku-rabad on tekkinud peamiselt metsapuude turvastumisest. 3. Kõrg-rabad ehk samblasood koosnevad peaaesjalikult turbasambla (*Sphagnum*’i) liikidest. Vana turvas võib head kütteainet anda, kuid tulunduslikult pole turbarabade ekspluateerimine mitte veel täiesti rahuldavalt lahendatud. Kui turbaollus sisaldab tuhka üle 40%, siis ei loeta teda tehniliselt mitte turbaks.

Kivisüsi, pruunsüsi ja turvas sisaldavad küllastamatuid ühendeid, mis õhu käes oksüdeeruvad, ja soodsail tingimusil võib siis temp. niivõrt tõusta, et suuremad põletusaine tagavarad iseenesest põlema lähevad. Hapendumise kiirus on reaktsoonipinna relatiivsest suurusest ja kõik tegurid, mis võivad soodustada pinna suurenemist, on selles mõttes hädaohtlikud (muu seas S ; FeS_2).

Mainitud põletusained seisavad teatavas geneetilises vahekorras ja neid võib paigutada ritta: turvas—pruunsüsi—kivisüsi—antratsiit. On olemas ülemineku-lülid, ja iga kord pole võimalik otsustada ainult välimuse järele, mis liiki kuulub käesolev aine. Keemilist uurimist toimetatakse järgmiselt:

Kuuma KOH -ga	kivisüsi ei värvib,	pruun süsi värvib pruuniks,
lahja HNO_3 -ga	„ värvib vähe	„ punakaks,
destillaat:	„ aluseline	„ happeline,
hügroskoopsus:	„ < 7%	„ > 20%,
kriips	„ must	„ pruun.

Turvas annab üldiselt samad reaktsioonid mis pruunsüsi, kuid kuna pruunsüsi annab KOH -ga määrdesarnase, plastilise massi, paisub turvas ja temas leidub palju rohkem taimekudesid ja tolmuteri.

Õlikivi (Eestis: põlevkivi ehk kukersiit) on põletusaine, mille kasutamise küsimus vast viimaseil aastail tõsiselt on päevakorrale võetud. Teda esineb mitmel pool ja mitmesuguse loomuga. Kuulub kõige vanemate fossiilsete ainete hulka ja on tekkinud arvatavasti veeloomakestest ning vetikaist ja viimastest on Eesti põlevkivis kõige tähtsam *Gloeocapsa morphia prisca* Zalesky. Õlikivis leidub ikka rohkesti mitmesuguseid kivistisi (*Trilobitae*, *Brachiopoda*, *Bryozoa*), anorgaaniliste ainete hulk on suur ja nad on väga tihedalt seotud orgaanilise osaga, värvus on kollakas-pruun. Eesti põlevkivi, mida leidub kesk-ordoviitsiumis, lasub seal ehhiinosfäriit-lubjakivi peal; tähtsamad ekspluateerimiskohad on Kohtla, Püssi ja Rakvere läheduses, kus kihid tõusevad maapinnale, et lan-

geda siis edelasuunas 11'—13' kallakuga. Põlevkivi kuulub sette kivimite liiki; üksikute kihtide paksus ulatub 100 sm-ni, ta iseloom ja tegelik väärtus on mitmekesine ja orgaanilise ainese sisaldus tõuseb mõnedes kihtides üle 50 %. Kihte võib jaotada kahte rühma — allpool on vahelduvas järjekorras põlevkivi- ja lubjakivi-kihid ja pealpool bituminoossed lubjakivi-kihid õhemate põlevkivi-kihtidega (I—XII ja XIII—H. Bekker'i järele). Põlevkivi-lademed esinevad Eesti tähtsama loodusvarana, üldise tagavara hindamise arvud kõiguvad 1000 ja 2000 milj. t vahel.

Nafta ehk maaõli on kõrgeväärtuslik vedel põletusaine, mille tarvitamine kasvab iga päevaga. Üldine toodang oli 1925 — 159 milj. t; tuntud tagavarasid maapõues hinnatakse 6000 milj. t peale. Naftarikkad maad on A.-Ühendriigid, Mehhiko, Venetsueela, Kaukasus, Väike-Asia, Galiitsia, Rumeenia, Hiina, Pärsia ja Ida-India. Nafta on mariinne moodustis ja tekkinud peaaesjalikult mere sapropeelist ning mikroplanktonist. Võimalik, et ka metallkarbiidid on nafta tekkimisega seotud. On olemas kaks peatüüpi: Ameerika ja Vene nafta. Ameerika nafta sisaldab peamiselt CH_4 homolooge, Vene omas sisaldub CH_4 homoloogide kõrval olefiine, nafteene, naftenhappeid ja C_nH_{2n-x} süsivesikuid. Esimesest saadakse ümbertöötamisel palju bensiini ja parafiini, kuna Vene nafta annab ümbertöötamise kõrvalainena väärtuslikke määreõlisid. Et nafta-tagavarad kohutavalt vähenevad, siis on viimasel ajal paremad kättesaamis-viisid tarvitusele võetud, et kadu võimaluspiirini redutseerida. Nafta on omapärase lõhnaga, kollaka kuni pruuni karvaga vedel või paks vedelik; iga üksik leiukoht pakub isesugust õli. Mõnedes nafta-piirkondades (A.-Ü-des) saavutatakse ja kasutatakse laiemas ulatuses maa-gaasi, millest enne ärapõletamist eraldatakse kõige kergemad bensiinid.

Metsasaadusi — küttepuid, kände, hagusid — tarvitatakse veel mitmel mail suures ulatuses põletusaineiks, kuid arvesse võttes, et puu-substantsi, nimelt puidu (Holz) ja puundi (Holzstoff) keemiline ümbertöötamine kõrgehinnaliseks kaubaks edeneb kiires tempos, võiks oletada, et tulevikus ei suuda parem puumaterjal põletusainena püsida põletusainete turul oma kõrge hinna tõttu.

Kütteinena tarvitatakse meil kase-, männi-, kuuse-, lepa- ja haava-puud. Okaspuu põleb pikema leegiga. Puusortide soojutusvõime on peaaegu üks ja sama, kuid meil muutatakse küttepuid kant- või jooksva sülla viisi, nii et siis raskema puu — näit. kase — hind on turul kõrgem. Hea küttepuid kantsüllal kaalutis liigub mainitud sortide korral 200 ja 250 puuda vahel ja oleneb teataval määral muidugi veesisaldusest.

Tegelikus tööstuses on meil harilikult tarvitusel põletusained suurema või vähema vee- ja tuhasisaldusega ja täpsa kütteväärtuse annab ainult kalorimeetriline katse; et iga kord võimalik pole kulukaid katseid teha lasta, siis võib kütteineline ligikaudseks hindamiseks järgmist tabelit tarvitada:

Keskmine orgaanilise osa koostis:

	C%	H%	O+N%	S%	Kütteväärtus kalorites:
Turvas	58	5.5	36	0.5	4890
Kivisüsi	82	5.0	11	2.0	7685
Pruunsüsi	70	5.0	22	3.0	6250

Ülevaade mõnede põletusainete puhtorgaanilise osa loomusest¹⁾.

Põletusained	Element. koostis				Lend- ained	Soojusvõime kal.
	% C	% H	% O + N	% S		
Antratsiit	95	3	1.4	0.6	4%	8730
Kivisüsi	79—91	4.9—5.5	2.4—14	0.6—2.8	12—39	7500—9060
Pruunsüsi	60—72	5.4—5.9	22—34	0.3—4.8	51—58	5370—6880
Põlevkivi	70—72	8.2—8.6	20—21	2—3.7	60—74	7800—8800
Turvas	52—66	6—7.7	25—41	0.1	65—75	5000—5500
Kasepuu	49	6.9	45.6	—	87.8	4400
Männipuu	50	6	44	—	89	4500
Nafta	85—86	12—14	0.5—1	< 1	—	10—11 000
Piiritus	—	—	—	—	—	6300
Kütteõli	87	13	—	—	—	—
Generaatori- gaas	25—30%	CO	65—70	—	—	10 500
Segugaas	20—30%	CO	10—15%	H—50% N	—	800—1000 m ³ 1200—1500 „

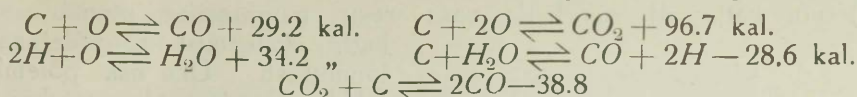
Kui näit. kivisüsi sisaldab 5.7% H_2O ja 11.2% tuhka, siis arvestatakse kütteväärtust järgmiselt: $100 - (5.7 + 11.2) = 83.1$; $0.831 \times 7685 = 6352$ kal.

On valida mitmete põletusainete vahel, siis on üldiselt kasulikum see, mis annab odavamalt näit. 100 000 kal., kuid lõplikul otsustamisel nõuavad veel teised momendid kaalumist, mille üle pärastpoole.

Põlemine ja küttesüsteemid. Põlemine on võrdlemisi keeruline reaktsioon ja igas küttekoldes ehk tulilas levivad kõrvuti vähemalt kolm protsessi: 1) aine osaline gaasistumine H tekkimisel, mis põleb kergesti; 2) õlide ja teiste gaaside tekkimine ning põlemine, 3) koksi põlemine. Tarviliku hapniku juuresolekul on põlemise lõppained CO_2 , H_2O , SO_2 . Kuid tegelikult pole põlemine iialgi täielik, mida tõestab eeskätt suitsu tekkimine. Suitsuga lähevad kaduma põlevad ollused, suitsu osised mõjuvad ka vegetatsioonisse ning inimese tervisesse kahjulikult ja aasta vältel sünnitatud kahju hinnatakse mitme miljardi peale. Suitsu hävitamine on üks tähtsamaist soojustulunduslikest probleemidest.

1) Paremate kivisöe-sortide tuhasisaldus kõigub 1 ja 5.2% vahel, hügrokoopilise niiskuse sisaldus 1 ja 10% vahel. Pruunsöe kohta on vastavad andmed: 10—20% ja 23—33%.

Küttekoldes võimalikud reaktsioonid on peamiselt järgmised:



Oleneb iga kord temperatuurist, missugused reakts. on ülekaalus. Tegelikus tööstuses on soovitatav põlemisprotsess läbi viia võimalikult kõrgel temp., sest et siis on põlemine täielikum. Teatav osa mineraalaineid soodustab põlemist ja eriti kivisöe omadustest oleneb osalt kättesaadav kõrgem temp. Harilikku ainet põlemine algab umb. 300° temp. ja ainult siis, kui põlemisel on õhu hulk ning temp. parajad ja kütmise käsitlemine korralik, on ka põlemisprotsessi käik normaalne; vastasel korral sisaldab suits põlevaid gaase, õlisid ja tahma, mis põhjustab suu-remat või vähemat materjalset kahju.

Teoreetiliselt tarvilik õhu hulk on iga üksiku põletusaine kohta enam-vähem kindel, — olenedes ta koostisest —, kuid tegelikult vajab täielik ärापõlemine vähemalt 50% rohkem õhku ja ainult gaasiliste või vedelate põletusainete tarvitamisel on võimalik peaaegu teoreetilise hulga läbi saada. Et õhus on olemas 23% O, siis lubab CO_2 määramine suitsus otsustada, missuguse õhuhulgaga on töötatud, ja temp. ning CO_2 määramine suitsus on kõige tähtsamad määramised kütte kontrollimisel. On olemas automaadid (Ados j. t.) seesuguste määramiste jaoks. Õhu juurdevool küttekoldesse sünnib korstna või ekshaustori abil ja ta hulk on võrdlemisi suur, sest teoreetiliselt vajab

1 kg kivisütt	keskmiselt 8,6 kg õhku
„ „ turvast	kuni 6,0 „
„ „ puid	„ 4,2 „
„ „ põlevkivi	„ 4,8 „

Suitsugaaside temp. on vähemalt 250° , nii et suure gaasihulgaga ka kõige paremal korral suur hulk soojust õhku läheb. Kadu kasvab kiiresti, kui suitsus leidub põlevaid osi. On suitsus näit. veel 1% CO, siis tähendab see 30 kal. kadu igas m^3 ja $1 m^3$ on peale selle olemas 1—5 g nõge, mis omalt poolt soojust kadu tõstab.

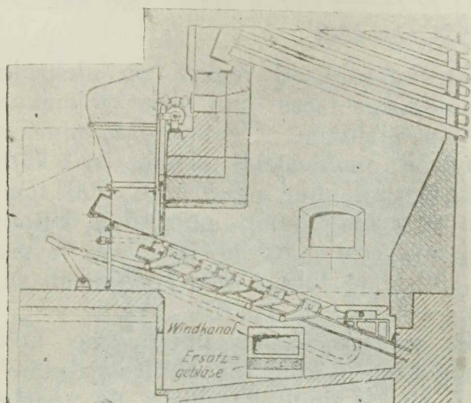
Küttesüsteemisse voolav õhk astub küttekoldesse resti kaudu, läbistades resti peal lasuva põletusaine kihi. Rest moodustab põlemisruumi põranda ja iga üksik põletusaine liik või isegi tüüp vajab ise-sugust resti korralikuks ärापõlemiseks. Plaani-, kaldu-, astmeline ja mehaaniline rest esinevad peatüüpidenä. Gaasilised ja vedelad põletusained ei nõua resti.

$1 m^2$ restipinna peal võib tunni jooksul kasulikel tingimustel ära põletada:

kivisütt	—	70—400 kg (kui tõmme kunstlik)
küttepuid	—	120—180 „
turvast	—	120—200 „

2. ja 3. joon. esinevad kaks mehaanilist resti. 2. joon. sarnane on ka põlevkiviga kütmisel tarvitusel.

Aurukatelde küttekolle ehk tulila võib olla kas sisemine (leek-torus) või katla all või katla ees; resti paigutamine oleneb auru-katla süsteemist ja põletusaine loomusest. Üks osa põlemisel tekkinud soojusest kasutatakse ära kiirgava soojusena, teine osa lei-dub põlemisgaasides, mis ta edasi annavad soendatavale keskkon-nale kas otsesel puutel või kütte-pinna kaudu.



2. joon. Mehaaniline rest I.

mis peavad vastama süsteemile. Harilikel küttingimisel on suitsu erikaal umbes 25% õhu omast. Tõmbesse avaldavad tunduvat mõju gaaside

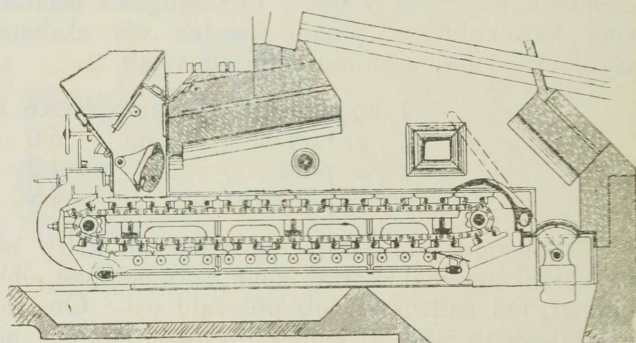
ja välisõhu temp. vahe muutmine, tuul ja vihm. Kõige odavamad on raudkorstnad, kuid nende eluiga on lühike; kallimad, kuid igapidi paremad on telliskivi- või betoonkorstnad. Ekshaustorid on häda-abinõud, nõuavad erikulusid, kuna korst-na looduslik tõmme midagi ei maksa peale

amortisatsioonikulude. Igas kütte-sisseseadus on teatav soojusekadu mööda-pääsmata; selle peapõhjused on järgmised:

Kadu põlemisgaasides	keskm. 20%
„ süsteemi seinte kaudu	„ 5%
„ tuhaga	„ 3% = 28%

Suhe 100 $\frac{\text{ärakasutatud soojus}}{\text{kütteväärtus}}$ — see on käesoleva sisseseade kasulik tegur.

Selle teguri tõstmine on kütteinseneri peaülesandeks. Aurukatelde toitmiseks tarvitatakse tööstusest saadavat sooja vett, ja korstnasse minevate gaaside soojust kasutatakse katlavee eelsoendamiseks, n. n. ekonomeiseri abil. Viimane tasub ennast ära, kui suitsu temp. on vähemalt 320°; vee eel-soendamine 6° võrra tähendab 1% põletusaine kokkuhoidmist.



3. joon. Mehaaniline rest II.

Võib konstateerida, et viimaste aastate vältel on saavutatud soojus-
tulunduslikul alal suured edusammud; iseäralise tähtsuse on omandanud
kütmine vedelate põletusainetega ja kuiva pulbri näolisega.

Kirjandus: G. Keppeler, Brennstoffe und ihre Verwendung.
Rich Kissling, Chem. Technologie des Erdöls. G. de Grahl,
Wirtschaftliche Verwendung d. Brennstoffe. Fr. Wirth, Brennstoffchemie.
L. Litinsky, Wärmewirtschaftsfragen. W. Tafel, Wärme und Wärme-
wirtschaft d. Kraft- und Feuerungsanlagen. E. Donath und A. Gröger
Die Treibmittel d. Kraftfahrzeuge. A. Dosch, Die Rauchplage, d. Brenn-
stoffverschwendung und deren Verhütung. F. Seufert, Verbrennungs-
lehre und Feuerungstechnik. H. v. Höfer, Das Erdöl und seine Ver-
wandten.

Põletusainete tehnoloogia.

Et looduslikud põletusained ei suuda enam rahuldada turu nõudeid
ei kogu ega loomuse suhtes, siis on uuemal ajal välja kujunenud uus
suurtööstuse-haru — tehniliste põletusainete tööstus.

Kivi-, pruunsöe, puude ja turba destillerimine.

Looduslike põletusainete destruktiivsel destilleeri-
misel saadakse: 1) koksi ehk sütt, 2) vedelat osa
— tõrva ja tõrvavett, 3) gaase. Saavutatud
ainete kvantitatiivne vahekord ja loomus olenevad alg-
ainetest, destilleerimise temperatuurist ning kiirusest.

Kui temp. hoitakse allpool 550°, siis koostub lenduv osa peamiselt
paraafiinidest, olefiinidest, naftenidest, hapetest, fenoolidest, kresoolidest
jne. (seesugust destilleerimist nimetatakse utmiseks). Tarvitatakse kõrg.
temp. — kuni 1400°, siis järgnevad mitmesugused keerulised reaktsioo-
nid; madalama temp. moodustised lagunevad, tekib vaba H, alifaati-
listest tekivad kompleks-aromaatsed ühendid, mis lagunevad lihtsamaiks
aromaatseiks kehadeks ehk polümeriseeruvad pigiollusteks. Kõrg. temp.
tõrva iseloomustavad ühendid on benseen¹⁾ ja naftaliin, kuna madal. temp.
tõrvas (algtõrvas) leidub rohkesti asendatud fenoole.

Kivisöe koksimine algas suuremas ulatuses 1850. a. ümber,
praegune produktsioon on aastas umb. 120 milj. t; koksi tarvitajad on
peamiselt: metallurgia-, klaasi-, tsemendi-, keraamika- ja tehniliste gaaside
tööstused ning mõned teised, kus on nõutav kõva ja suitsuta põlev põle-
tusaine.

Parima koksi annab n. n. koksisüsi, uuemal ajal on korda läinud
head koksi ka teistest söesortidest saada. Koksimine teostatakse nüüd
väljastpoolt köetavas regeneratiiv-kamberahjus, mille konstruktsiooni
isa on H. Koppers. Kivisütt tarvitatakse peenendatud ja pestud,

1) Bensooli asemel soovitatakse tarvitusele võtta nimetus „benseen“.

tarbekorral ka pressitud kujul; destilleerimise vältus kõigub 16 ja 30 tunni vahel, temp. = 750—850° ja ühe kambri sisaldis ulatub kuni 15 t; tööviis on enam-vähem automaatne.

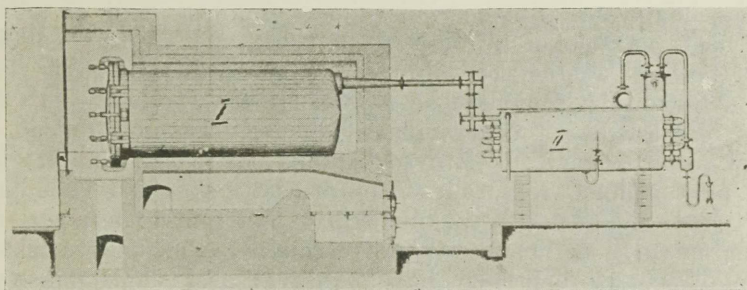
Hea koks on hallikat karva, kõva (rõhule vastupidavus 100—180 kg □ sm), suuremais tükkides, mitte purunev ja peenebeline; ta ei sisalda üle 8% tuhka, üle 3% H_2O , 15% S (peamiselt ühenduses C-ga) ja soojusvõime on 7900—8000 kal. Koksitoodang on 75—80%, kõrvalainetena saadakse 2—3% tõrva ja keskmise soojusvõimega koksimisgaasi 4000 kal., millest ära tarvitatakse 40—50% koksimiskambrite kütmiseks, kuna teine osa kasutatakse valgustamis-, kütte- või jõugaasina. Gaasist eraldatakse enne ärapõletamist peamiselt NH_3 , mis koha peal ümber töötatakse $(NH_4)_2SO_4$ -ks, ja benseeni, välja pestes benseeni n. n. raskeõlidega, saadud tõrva destilleerimisest. Kivisöe peale arvatult saadakse 1.2—1.5% ammooniumsulfaati (umbes 20% söes olevast N-st) ja 0.5—0.8% benseeni. Koksimitööstus seisab täie arenemise ajajärgus, kuid loetakse praegu ikkagi kõige ratsionaalsemaks kivisöe kasutamiseviisiks.

Pruunsöe utmine. Pruunsöe utmine vajab isesuguseid sisse-seadeid ja viimasel ajal on endise Rolle retordi kõrval pöörlev retort hea tagajärgjega tarvitusele võetud. Pruunsöe koks on kerge ning pulbriline, mille tõttu ta otsene kasutamine on raskendatud; põletatakse n. n. Grunde tulilais või briketitud kujul; toodang ~ 30%. — Tõrva toodang on sortide järele 5—10%, ta loomus läheb lahku kivisöe kui ka puutõrva omast ja peamiselt valmistatakse tast kõva parafiini. Ennemalt destilleeriti tõrvast solaarõli, mida tarvitati lambiõlina, kui veel polnud turul petrooleumi saada.

Turba utmine. On olemas käsitsi lõigatud turvas ja masinaturvas; esimesel on ainult kohalik tähtsus, kuna teine esineb turukaubana; ta on rohkem kontsentritud ja enam-vähem homogeenne — masinas läbiviidud segamise ja peenendamise tõttu, kuid rõskus on võrdlemisi kõrge (>25%) ning kõikuv ja veo puhul muutub kuni 20% väärtuseta pulbriks. Arusaadav, et on püütud neid puudusi ületada ja saavutada turbarabadest igapidi rahuldavat põletusainet. Masinaturba koksimine annab hea ja väävlist vaba koksi, mida tarvitavad mõned metallurgia-tööstuse harud, kuid tulunduslikult on raske saada rahuldavat tasuvust; töötavad ainult mõned üksikud ettevõtted. Utmisretordid on kas välise või sisemise küttega otseses kontaktis kuuma O-vaba gaasiga. Keskmine toodang on: koksi — 30%, tõrva 5% ja NH_3 , milleks sel korral võib üle viia kuni 50% turbas leiduvast lämmastikust.

Turba brikettimine on tehniliselt mitmete viiside järele teostatav, kuid saavutatud kõrgeväärtusliku põletusaine omahind tõuseb senini liiga kõrgeks. Teatava huviga jälitakse praegu „Madruck'i“ meetodi väljaarendamist, kuna „Eklund'i“ viisi järele saadud kuivatatud turba-pulber Rootsis mõnedel raudteedel kuuldavasti rahuldab. Turbarabade ekspluateerimine väärtusliku põletusaine saavutamiseks on küsimus, mis lahendamata ühendatud odava masinaturba valmistamisega ning kuivatamisega. Teatavaid edusammusid selles suunas tähendavad Wieland'i ja Strenge masinad ning n. n. hüdroturba meetod.

Metsasaaduste utmine. Puusubstantsi — puundi — pürogeensel lagunemisel osutuvad peaproduktideks: süsi, tõrv, äädikhape ja metanool (= puupiiritus). See tööstusharu on osalt kaotanud oma endise tähtsuse sest ajast peale, kui puusõe asemele astusid kivisüsi ning koks ja tarvitusele tulid sünteetilised meetodid äädikhappe ja metanooli (CH_3OH) valmistamiseks; kuid vaatamata selle peale etendab metsasaaduste utmine veel tähtsat osa, ja võib oletada, et just raskendatud tulunduslik seisukord annab tõuke tööstuse paremaks tehniliseks väljaarendamiseks. Utmisel tarvitatakse mitmetüübilisi raudretorte välise kütmisega, utmise temp. liigub 280 ja 400—500° vahel ja toimuvad reaktsioonid on osalt eksotermilised, kõrge O-sisalduse tõttu puuainetes.



4. joon. Puudestillereimise sissesead.

4. joon. on I — sissemüritud raudretort haril. 3 m³ mahutavusega ja II — torujuhataja kondenseeruvate ainete eraldamiseks. Mittekondenseeruvaid gaase kasutatakse retordi kütmiseks. Utmisproduktide kogu ja loomus oleneb kord temperatuurist = $f(t)$; CH_3COOH ja CH_3OH vahetamine on peaaegu konstantne ja nende hulk osutub kõige suuremaks aeglase ning madalama temp. destilleerimisel; teinekord oleneb toodang puusordist ja retortide mahutavusest. Peareaktsioonid toimuvad 280 ja 500° vahel.

Ained:	Süsi	Tõrv	CH_3COOH	CH_3OH
Lehtpuud	21—34%	3—6%	3.4—10%	2—2.5%
Okaspuud	21—35%	5—20%	2.5—3.6%	0.4—0.8%

Süsi tekib kõigist puundi osistest, CH_3COOH peamiselt tselluloosist ning pentosaanidest ja CH_3OH eeskätt ligniinidest, milledest on olemas OCH_3 rühmad. Okaspuu-tõrv esineb turukaubana, ta on kergem kui tõrvavesi, väga keerulise koosseisuga, näppude vahel kleepuv, ja vaadeldud õhukese kihina — kollakas. Okaspuude ja eriti okaspuu-kändude utmisel saavutatakse kõrvalainena n. n. toores tõrvaõli, mis annab vastava ümbertöötamise järel tärpentiinõli aine¹⁾.

1) Päril tärpentiinõli destilleeritakse puuvaigust; tõrvaõli on see, mis saadakse okaspuu destilleerimisel, ja n. n. puutärpentiin on kaup, mis on saavutatud puu destilleerimisel kuuma veeauru abil.

Lehtpuu-tõrv on harilikult raskem kui tõrvavesi, loomus enam rasvane kui kleepuv ja karv tume. Üldiselt on raske talle turgu leida, välja arvatud kase- ja pöökpuu-tõrv. Esimese vedelat osa tarvitatakse juhtnaha apreteerimiseks, kuna pöökpuu-tõrvast isoleeritakse arstirohud guajakool ($C_6H_4OHOCH_3$) ja kreosool ($C_6H_3CH_3OHOCH_3$). Tähtsam utmis-toode on puusüsi, ja ettevõtte tasuvus loetakse ainult siis kindlustatuks, kui söemüügist saadud tulu kannab puuostu kulud. Hea süsi on sinikas-musta karva, kõlab kui metall, on lõhnata ja maitseta. Kõige parema söe — 90% C-ga — annavad söestamismiilid, retortide süsi sisaldab umbes 81% C. Sütt tarvitatakse teatavaiks otstarbeiks metallurgias, filtrimismaterjaliks ja majapidamises põletusaineks.

Aktiivne süsi, see tähtis keemiatööstuse vahend, väärib tähelepanu oma üllatavate adsorbeerimisvõimete poolest, sest ta adsorbeerib niisama hästi gaase kui värvaineid ja teisi, mis olemas kolloidolekus. Ennemalt tarvitati analoogseil juhtudel sageli võrdlemisi kallist kondisütt. Nüüdne aktiivne süsi saavutatakse mitmesuguste viiside järele, kas puusöest või otse vastavaist vegetabiilseist aineist. Ta on äärmiselt urbeline aine ja aktiivsus oleneb: relatiivsest pinna suuruselt, kapillaaride läbimõõdust ning mahust, söe-osakeste suuruselt ja söepinna keemilisest loomusest. Just viimane fakt pakub erilist huvi; arvatakse, et söepinnas leidub umbes 10% aatomeid vabade valentsidega, mis põhjustaksid suure ning selektiivse adsorbeerimisvõime. Aktiivne süsi valmistatakse puusöest kuumutamisel umb. 1000° temp., veeauru keskkonnas või otse puust, mis immutatud soodaga või $ZnCl_2$, teda söestades umb. 500° temp.; peale selle on olemas vist mitmed salameetodid. Tuntud preparaat on karboraffiin, mis valmistatud viimase viisi järele.

Aktiivset sütt tarvitatakse: lahuste valastamiseks, teatavate gaaside ja aurude adsorbeerimiseks, katalüsaatorina, arstimisvahendina ja gaasimaskides.

Äädikhape keedetakse välja tõrvaveest ühiselt teiste lenduvate ainetega vask-distilleerimiskatlas, aurud juhitakse lubjavesse, kus CH_3COOH fikseeritakse äädikhapu lubjana, kuna teised osad kinni püütakse eriparaatuuris, peamiselt metanool (puupiiritus) ja atsetoon. $(CH_3COO)_2Ca$ -lahuse kontsentrimine pöörlevate kuumade valtside peal annab n. n. halli lubja (80—82%-line), millest vabastatakse hape H_2SO_4 abil spets. evakueeritud sisseseadus. Et ära hoida SO_2 tekkimist, lisatakse lubjale esmalt juurde CH_3COOH ja alles peale seda H_2SO_4 . Niiviisi saadud toore happe puhastamine nõuab võrdlemisi keerulist aparatuuri. Lõpp-produkt peab olema keemiliselt puhas ja läheb kolmel kujul müügile: 1) Jäädikhape, 2) farmakopöähape ja 3) 80% äädikaessents, mida tarvitatakse majapidamises, vastavalt lahjendatud kujul. Puu-äädikhappega võistlevad sünteetiline ja käärimis-äädikhape, nii et selle paljunõutud kauba hind püsib võrdlemisi madalana.

Hall lubi laguneb 400° temp., andes atsetooni (CH_3COCH_3) ja n. n. ketoonõlised. 100 osa 80% lupja annavad ainult 18% puhast atsetooni, mida tarvitavad „tselluloidi-, nitrotselluloosi-, laki-, suitsuta püssirohu, jodoformi-, kloroformi- ja mitmed teised tööstused. Ka sel korral võistlevad puust saadud atsetooniga käärimis- ja sünteetiline atsetoon. Meta-

nooli — puupiiritus — tarvitatakse keemiatööstustes, kuid suurim osa oksüdeeritakse formaldehüüdiks, millel on hea turg ilmas desinfitseeriva aina ja vahendina kunstainete tööstuses.

Puu-utmise kõrvalainete väljatöötamise tasuvus oleneb peamiselt aparaatuurist ja soojustulunduslikkude küsimuste korraldamisest. Kui paari aasta eest korda läks lahendada tulunduslikult täiesti rahuldavalt ka metanooli sünteesi probleem, siis oldi arvamisel, et see tähendab puu-utmise tööstuse lõppu, kuid nõudmine atsetooni, metanooli ja formaldehüüdi järele näitab hiiglatõusu, nii et turu rahuldamine teeb isegi raskusi. Vanad tööstused parandavad endi tööviise ja praegu pole veel karta, et üks meie vanemaist tööstusharudest peaks olema sunnitud lõplikult likvideeruma.

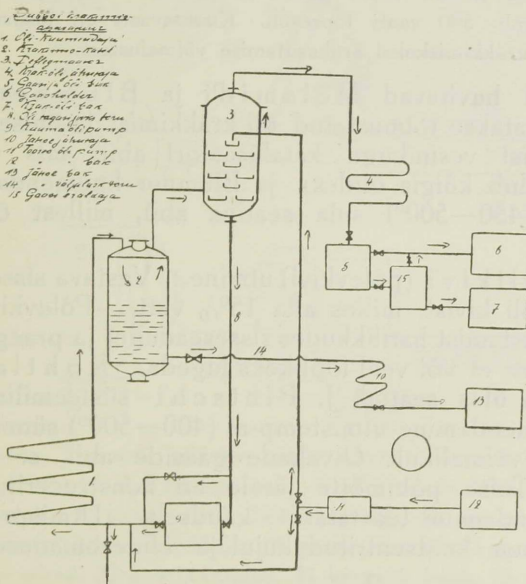
Vedelate põletusainete tehniline saavutamine.

Nafta on ainuke looduslik vedel põletusaine; ta tagavarad kahanevad iga päevaga, kuna vedelate põletusainete ja määreõlide tarvitamine tõuseb hiiglakirusega; näit. oli põletusõlide tarvitamine — arvatud ühe elaniku kohta — paar aastat tagasi ja aastast:

A. Ühendriikides 840 l, Inglismaal 120 l,
Prantsusmaal 26 l ja Saksamaal 10 l.

1925 oli see arv Ameerikas tõusnud üle 1000 ja vastavalt ka teistes riikides. Vedelate põletusainete küsimus on tänapäev üks tähtsamaist tegureist rahvaste tulunduslikus kui ka poliitilises elus ja nende tehniline

valmistamine üks kõige huvitavaimaist ning põnevamaist probleemidest. Teatav hulk õlisid saadi enamalt destilleerimistõrvast, kuid mootorite suhtes olid nad hulga ning omaduste poolest peaaegu tähtsusetu. Hiljemini andis madala temp. utmine küll umb. kahekordse tõrvatoodangu, kuid temast saadavad õlid olid ainult osalt otsekohe pruugitavad, kuna suurem osa vajab vastavat ümbertöötamist. Raskemate õlide ümbertöötamisel kergemateks on tähtsam meetod n. n. krakimismeetod (ingl. k. — to crack = lõhkuma, murdma), mis on suures mõõtkavas tarvitusel just ka raske ning paksu nafta kasutamisel. Krakiprotsessi põhimõte on raskete õlide



5. joon. Dubbs'i aparaadi skeem.

molekulide lõhkumine kõrge temp. mõjul ja kergete õlide moodusta-

mine lõhkumise tulemustest, võimalikult vähema hulga gaasi ja koksi tekkimisel.

Krakkimine on läbiviidav; 1) gaseeritud õliga, kuid sel korral saadakse ainult 20—25% bensiini. Paremaks krakkimisviisiks gaaskeskkonnas loetakse tänapäev Rittmann'i oma; 2) katalüsaatorite abil ($AlCl_3$), milleks kõlbab ainult päris veevaba õli, kättesaadavad bensiiniõlid on head, kuid omahind liiga kõrge; 3) gaseeritud ja vedela õli segamisega siis, kui krakkimisel on spetsiaal-õlid, mis moodustavad vähe koksi, ja 4) Dubbs'i viisiga, mis on tänapäev vahest kõige otstarbekohasem. 5. joon. on Dubbs'i aparatuuri skeem, milles 1. on õli kuumendamise sisseade, 2. reaktsioonikatel, 3. deflegmaator, 4. jahutaja bensiini kondenseerimiseks, 5. bensiini ja gaasi hoidja, 6. gaasholder, 7. bensiinireservuaar, 8. toru, mille kaudu mittekrahitud õli tagasi jookseb kuumendamistorustikku, 9. kuuma õli pump, 10. õlijahuti, 11. tooresõli-pump, 12. tooresõli tagavara. Kogu aparaatur seisab 18-atm. rõhu all. Kuumendamistorustikus, mille üldine pikkus on norm. sisseseades umb. 450 m ja torude $d = 100$ mm, soendatakse õli — kaudselt — kuni 460° -ini, ja selles temp. toimub õieti krakkimine. Reaktsioonikatlas eralduvad gaasid, mittekrahitud õli ja koks; gaasid voolavad deflegmaatorisse, milles osa kondenseerub kontaktis tooresõliga, mittekrahitud õli voolab tagasi torustikku või eemaldatakse teisteks otstarveteks, näit. kütmiseks, ja koks kõrvaldatakse perioodiliselt¹⁾.

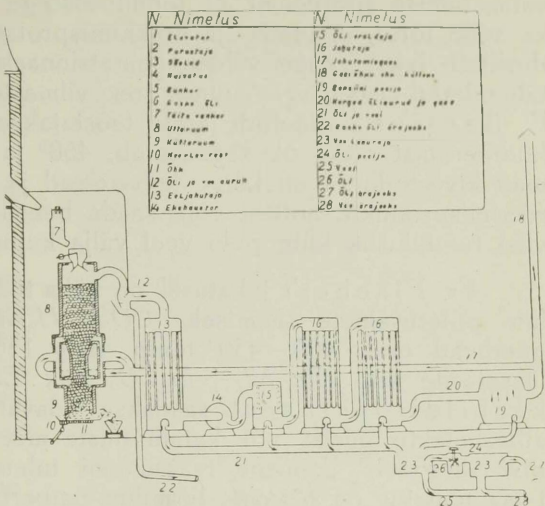
Tarviliku rõhumise annavad krakkimisel tekkinud mittekontseeruvad gaasid, mida kasutatakse osalt kuumendaja kütmiseks. Raske nafta krakkimisel on umb. 60% toorest bensiini saadud, ja madala temp. tõrvast kuni 30%. Sissesead töötab vahet pidamata ja normaalne aparatuur laseb päevas läbi umb. 500 vaati tooresõli. Kuuldavasti on tasuvus rahuldav ja on olemas osalt krakkimiskoksi ära kasutamise võimalustest.

Printsiibi poolest on veel huvitavad Melamid'i ja Blümner'i meetodid. Esimese puhul teostatakse tolmustatud õli krakkimist ja ühiselt krakkimisproduktide hüdreerimist vesinikuga katalüsaatori abil, mis ei inaktiveeru väävli toimel (S leidub kõigis õlides), ja Blümner kuumendab krakitava õli tarviliku temp.-ni (450 — 500°) sula seatina abil, millest õli läbi pressitakse.

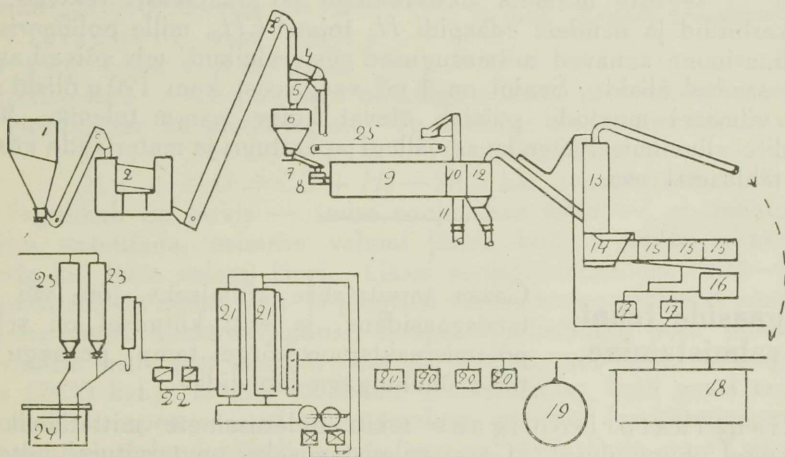
Erilist huvi pakub Eestis õlikivi (põlevkivi) utmine. Vastava sisseaduga võib toota kuni 20% õli kivist, milles alla 15% vett. Põlevkivi omadused raskendavad utmise teostamist harilikkudes sisseseadudes ja praegu tarvitusel olevaid utmisaparatuure ei või veel lõplikeks lugeda. Kohila-Järve riiklikus õlitööstuses on üles seatud J. Pintsch'i süsteemiline aparaatur, milles põlevkivi kuumendamine utmistemp.-ni (400 — 500°) sünnib koksigeneraatorist tulevate ja võimalikult O -vabade gaaside abil, s. o. soendamine sünnib otseselt. Teise põhimõtte järele on konstrueeritud pöörlev toruahi, milles kivi soendamine teostatakse kaudselt. Utmisproduktid saadakse sel korral rohkem kontsentritud kujul ja õlide omadused

1) Dubbs'i ap. väärib üksikasjalist kirjeldust, sest et tema abil tuleb ümber töötada võib-olla ka põlevkivi-tõrv.

on jälle omapärased. 6. joon. on Pintsch'i ahju ja 7. joon. pöörleva ahju skeem. Põlevkivi tooresõli on paks, prunnikasmust vedelik, ta erikaal 0.93—1.10, kerge roheka fluorestsentsiga, halva lõhnaga ja soojutusvõimega 9500—9800 kal. Ta sisaldab analoogselt teistele utmistõrvadele: küllastatud, küllastamatuid õlisid, asendatud fenoole, happeid, aluseid, nahteene, aromaatsid ühendeid, S-ühendeid jne. Küllastamatute ja asendatud fenoolide % on võrdlemisi kõrge, millega on raskendatud ta otsene tarvitamine teatavaiks otstarbeiks. Vastavalt prepareeritud tooresõli ja tooresõlist ekstraheeritud asendatud fenoolide lahus esinevad väärtuslikkude immutamisainetena puu konservimiseks. Kohtla õlivabrik produtseerib 24 tunni jooksul kuue retordiga umb. 35 t tooresõli, mida tarvitatakse põletusaineks, immutamiseks, pukside määrdena, maanteede ehitamisel jne.



6. joon. Pintschi sissesead.



7. joon. Thyssen'i pöörleva ahju skeem. 1 bunker, 2 kuivataja, 3 elevaator, 4 sõel, 5, 6 bunkerid, 7, 8 transporterid, 9 pöörlev ahi, 10 koksikõrvaldaja, 11 koksisõel, 12 gaasipuhastaja, 13 gaasipesijad, 14 tõrvapüüdja, 15 pesemisõli bakk, 16 tooresõli bakk, 17 õlipumbad, 18 bensiinipüüdja, 19 gaasholder, 20, 21 gaasipuhastajad (Ca(OH)_2 -ga), 22 gaasipumbad, 23 gaasijahutajad, 24 kergeõli bakk, 25 jämeda kivi ja koksi transporter.

Tooresõli ümbertöötamisel saadakse: bensiine, mootorinaftat, määreõli, pigi, gudrooni, asfalti jne.

Olgugi, et krakkimismeetodid võimaldavad kergete õlide saamist rasketest, ei või sellega veel lahendatuks tunnistada vedelate põletusainete valmistamise probleemi ei tehniliselt ega tulunduslikult seisukohalt, eriti ka selle tõttu, et utmis- ja krakkimisprotsessi kombinatsioon osutub tulunduslikult ikkagi enam-vähem ebaratsionaalseks. Väga tähtsad edusammud tähendatud eesmärgi suunas on viimaste aastate vältel korda läinud. F. Bergius'e meetodi järele teostatakse otsest ja katalüsaatorita kivisöe hüdreerimist raske õli segus umb. 450° ja ~ 200 atm. rõhu all. Nooremad kivisöe-liigid on kõige kohasemad ja annavad 45–75% vedelat hüdreerimisprodukti, millest võib saada bensini, diisli- ja määreõlisid. Uue viisi tulunduslik külg pole veel välja kujunenud.

Fr. Fischer'i juhatusel on välja töötatud sünteetiline meetod vedelate põletusainete saamiseks CO ja H_2 -st, mis omavahel vastavalt reageeruvad umb. $400-450^{\circ}$ temp. ning 150 atm. rõhu all ja kohaste katalüsaatorite abil ($Fe, Ni, + Li_2CO_3$ ehk CaO). Kõrgahju gaasidest ehk karbiiditööstusest saadakse odavat CO ja vesinikku kõrvalainena alkaalielektrolüüsist või katalüütiliste meetodite abil. Võib tarvitada ka otse veegaasi. Esimene reaktsiooni tulemus sisaldab vähe süsivesinikke, tema nimetus on *süntool*; termiline ümbertöötamine annab süntiini, mis palju rikkam pärisõlide suhtes.

Fr. Fischer ja H. Tropsch on siis lõpuks 1926 korda saatnud süsivesinikkude sünteesi CO ja H_2 -st harilikku rõhumise juures, temp. intervallis $160-300^{\circ}$. Katalüsaatoritena tarvitatakse sel korral Co, Ni, Fe segusid mitmete oksüüdidega ja arvatavasti tekivad esialgu metallkarbiidid ja nendest edaspidi H_2 toimel CH_4 , mille polümerisatsioon ja hüdreerimine annavad mitmesugused süsivesinikud, mis võivad asendada naftast saadud õlisid. Senini on $1 m^3$ veegaasist kuni 190 g õlisid saadud, nii et viimasel meetodil paistab olevat kõige parem tulevik. Viimaste meetodite elluviimisel etendavad jällegi aparatuuri ja materjalide küsimused kõige tähtsat osa.

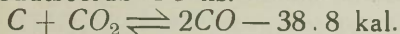
Põlevgaaside tehniline valmistamine.

Gaase tarvitatakse kütmiseks, jõu- või valgustamisgaasidena, ja eriti kütmisel on sel korral põlemisreaktsioon kõrgel temp. peaaegu teoreetilise õhuhulgaga läbiviidav.

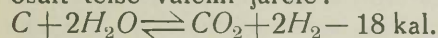
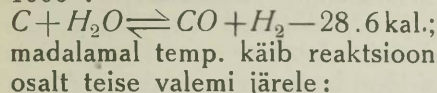
Generaatori-õhugaas tekib põletusainete mittetäieliku põlemise puhul õhupuudusel. Gaasi valmistamiseks on tarvitusel mitmesugused generaatorid, sest iga üksik põletusaine nõuab õieti isesugust generaatori konstruktsiooni. 8. joon. on näit. Kerpely pöörleva restiga varustatud generaator. 1 — gaseerimisruum, 2 — täitmislehter, 3 — vee-punn hüdrauliseks sulgemiseks, 4 — avaus gaasi väljaminekuks, 5 — toru õhu sissepuhumiseks ja 6 — pöörlev rest tuha kõrvaldamiseks.

Reaktsioon käib peaaesjalikult järgmise valemi järele: $C + O = CO + 29.2 \text{ kal.}$ Et õhuga palju lämmastikku generaatorisse satub, siis on

gaasi soojutusvõime võrdlemisi madal — 800—1000 kal.¹⁾. Tegelikult oksüdeerub osa C kuni CO_2 -ni, mis siis, kokku puutudes kuuma söega, redutseerub CO -ks.



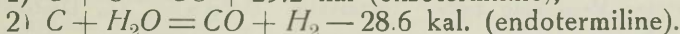
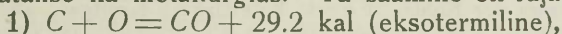
Vesigaas tekib kuuma söe ja veeauru omavahelisest reaktsioonist, kui temp. on üle 1000°:



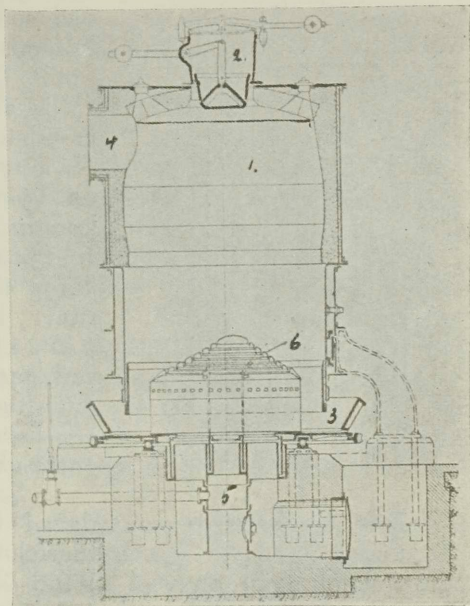
Selle gaasi valmistamine vajab koksi või antratsiiti, ta on kallim kui esimene, annab põlemisel kõrgema temp. kui valgustamisgaas ja ta soojutusvõime on ~ 2800 kal.

Töö käik on perioodiline; üks kord aetakse süsi õhu läbipuhumisel kuumaks (1—2 min) = kuum käik, millele järgneb 6—8-minutiline ülekummendatud auru läbipuhumine = külm käik = gaseerimisperiood. Uuema Dellwik-Fleischer'i viisi järele annab 1 kg koksi 1.8 m³ gaasi.

Jõugaas = segugaas on kõige odavam plahvatusmootorite gaas, mida tarvitatakse ka metallurgias. Ta saamine on rajatud kahele valemile:

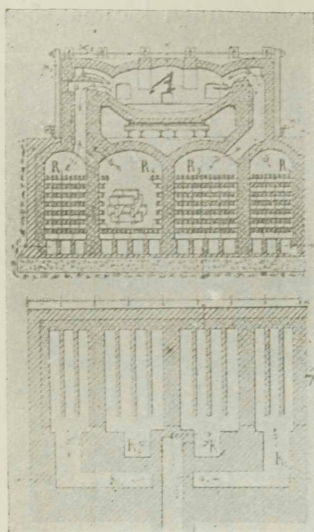


Tegelikult on tarvis — suure soojusekao tõttu —, et vahetpidamata töökäiku saavutada, esimese valemi järele kuni 5 korda rohkem C ära põletada kui teise valemi järgi. Gaasi soojutusvõime on 1200—1300 kal. Iseenesest mõista nõuab vesi- ja jõugaasi valmistamine vastavalt modifitseeritud generaatori konstruktsiooni. Soojustulunduslikult pole põletusainete gaseerimine mitte just kasulik, sest et soojus, mis tekib C ärapõlemisel CO -ks (2435 kal.), ei ole täielikult ära kasutatav, kuid gaasi tarvitamise mõnused kompenseerivad selle puuduse eriti siis, kui kütmine on kombineeritud soojustulunduslikult — ja see on väga tähtis — regeneraatoriga või rekuperaatoriga (W. Siemens). Nende küttesüsteemi-täienduste põhimõte on põlemisgaasi ja õhu eelsoendamine selle soojuse arvel, mis leidub korstnasse voolavais gaasides. 9. joon. näitab lihtsamat regeneraatorit, mis tarvitusel Siemens-Marteni terasesulatatamis-ahju juures.



8. joon. Kerpely generaator.

1) Et generaatorigaas sisaldab harilikult ka vesigaasi, siis võib soojutusvõime tõusta >1000.



9. joon. Regeneraator.

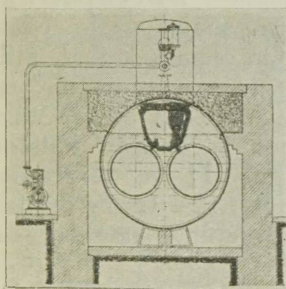
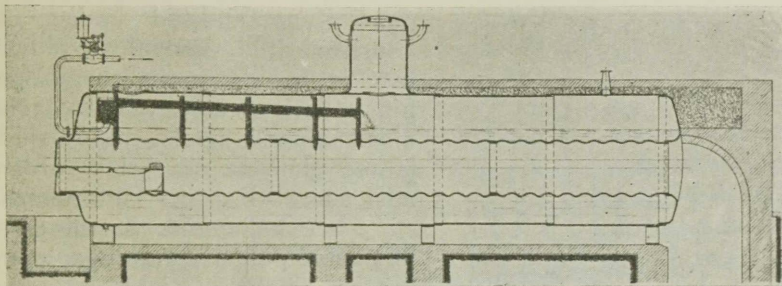
ainete tehnoloogial on veel suured ülesanded lahendada. Viimaseil aastail on saavutatud tulemused, mis igapidi väärivad kõige tõsisemat tähelepanu teoreetiliselt ning tegelikult ja iga päev võib tuua uusi üllatusi.

Kirjandus: Ferd. Fischer, Die chem. Technologie d. Brennstoffe. H. v. Jüptner, Die Heizgase d. Technik. M. Klar, Die Technologie d. Holzverkohlung. Franz Fischer, Gesammelte Abhandlungen zur Kenntniss der Kohle. Ferd. Fischer, Kraftgas. Theorie u. Praxis der Vergasung fester Brennstoffe. Dupont, G., Destillation du bois. A. Hausding, Torfgewinnung u. Torfverwertung. Ajakiri: Brennstoffchemie.

Aurukatlad ja jõumasinad.

Aurukatlad. Igasuguse töö mehaniseerimine, inimese ja looma füüsilise tööjõu asendamine odavama mehaanilise tööjõuga, edeneb üllatava kiirusega ja lõpmata arv kõiksuguseid spets. masinaid vajab ikka rohkem ja rohkem mehaanilist jõudu. Aurumootorid on praegu veel kõige tähtsamad jõuhankijad, nemad transformeerivad veeauru soojuse- ja pinge-energia mehaanil. energiaks ja auruga varustavad neid aurukatlad. Viimased on lihtsa või keerulise konstruktsiooniga, raudplekist ehitatud, sisse-müüritud aggregaadid. Katla tüüp vastaku iga kord kohalikkudele nõuetele. Katla valiku juures on eeskätt järgmised momendid tähtsad:

1. Toitmisvee omadused. Kalgima ja mitte päris puhta vee korral tuleb valida lihtne katla tüüp, mis lubab hästi teostada katla puhastamist kivist ja mudast.



10. joon. Leektoru-katel.

gutatud mehaanilise kiviõrvaldajaga „Lupor“, sisemise küttega, suurema veetagavaraga, kohane keemiatööstuses. 11. joon. esitab kombineeritud leek- ja suitsutoru-katla ja kuulub ka lihtsamate konstruktsioonide hulka, võrdlemisi suure veetagavaraga.

12. joon. on n. n. veetoru-katel, väikese veetagavaraga, nõuab puhast toitmisvett, annab kiiresti kätte auru, on varustatud mehaanilise restiga ja auru ülekuumendajaga.

13. joon. esitab intensiivselt töötava püsttoru-katla, eriti kõrgema pinge korral parim tüüp, nõuab puhast vett ja head järelevalvet, ja aurutab kuni 50 kg m^2 küttepinnaga kohta, põlemisõhk on kuni 200° -ni eelsoendatud. Moodsate suurte katelde küttepinnaga on jõutud

2. Põletusaine loomus. Mõned põletained põlevad hästi sisemises küttekoldes — teised mitte.

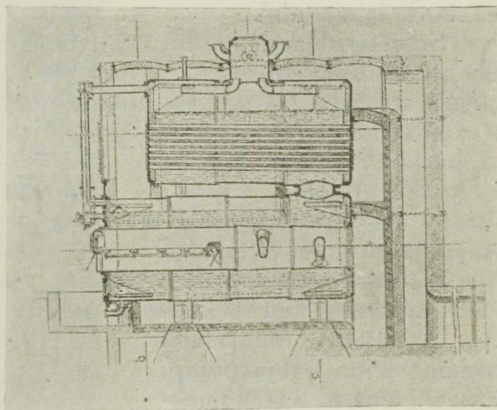
3. Auru tarvitamise

viis. On auru tarvitamine töö vältel ühetaoline, siis võib veetagavara katlas olla väike, vastaval korral olgu ta suurem.

4. Töötamise takistamatus. Lihtsama katlakonstruktsiooni korral on takistuste riisiko väiksem.

5. Katla käimapanek. Katel, milles vee tagavara on relatiivselt väiksem, annab kiirelt auru kätte.

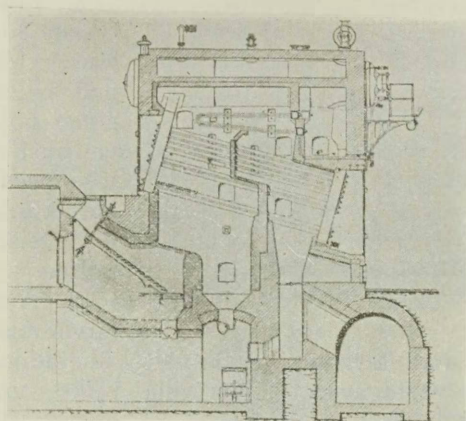
On olemas suur katla tüüpide mitmekesisus, joon. 4, 5, 6, 7 näit. mõned tähtsamad tüübid. 10. joon. on n. n. leektoru-katel, sissepai-



11. joon. Kombineeritud katel.

kuni 3000 m^2 . Ülekuumendaja kütte-

pind on 50% katla omast ja auru temp. $\sim 420^\circ$. Päris uus tüüp on viimastel aastatel esile tulnud — n. n. kõrgepinge- (kuni 100 atm.)



12 joon. Veetoru-katel.

tõuseb moodsate katelde juures 50 kg-ni ja kõrgepinge-kateldes on kätte saadud 300 kg. Produktioon oleneb, muu seas, — suurel määral küttepinna puhtusest — katlakivi seespool ja tahm väljaspool takistavad soojuse edasiandmist —, temp. vahest kütteruumis ja katla vees ja katla-vee tsirkulatsioonist.

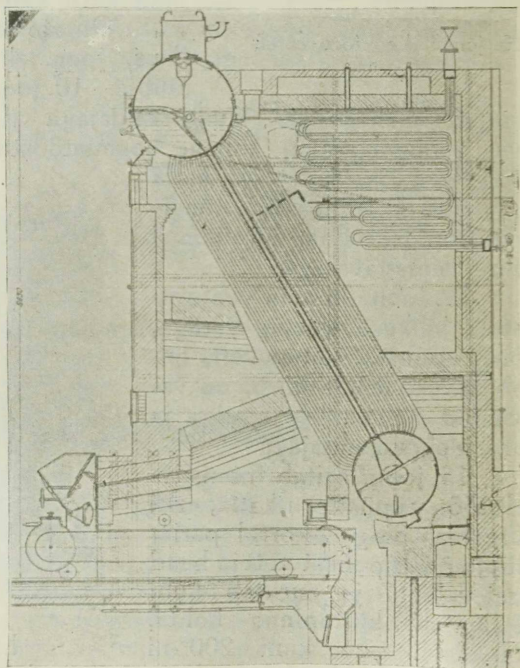
Soojuse üleandmise lühendatud valem on

$Ka l. = K. u (t_1 - t_2)$
 K = küttepinna; $(t_1 - t_2)$ = keskm. põlemis-gaaside ja katlavee temp. vahe;
 $K = 1 \text{ m}^2$ küttepinna soojusejuhtivus tunni vältel, kui $(t_1 - t_2) = 1$.

Aurukatla juurde kuuluva armatuuri olulisemad osad on: katla toitmispump, veeseisu-klaasid, manomeeter ja kaitseventiil. Toitmisinžektor pole mitte otstarbeline, sest et sel korral ühiselt vee-ga ka õhku katlasse aetakse.

aurukatlad, tüüp, mis seisab praegu veel oma väljakujunemis-ajajärgus. Kuna endised katlad on konstrueeritud katlapleki tahvlistest ja torudest, siis on kõrgepinge katla peaosaks välja töötatud ühest ainsast spets. raudplokist ja see olulisem osa tiirleb võrdlemisi suure kiirusega kütteruumis.

See katlapinna osa, mis kokku puutub põlemisgaasidega, moodustab katla küttepinna, mille kaudu soojuse veele edasi antakse. On olemas katlad, millele küttepind on mõni tuhat m^2 . Küttepinna suurusest oleneb auru produktioon ja lihtsate katelde korral kõigub 1 m^2 aurutamise võime tunnis 12–18 kg vahel,



13. joon. Püsttoru-katel.

Lihtne aurukatel annab küllastatud auru, millest osa veeks kondenseerub auru temp. langemisel ja see osa on kaotus. Et säärasest kaost hoiduda, selleks on tarvitusel auru-ülekuumendaja — katlasüsteemisse ehitatud torustik — milles aur üle kuumendatakse kõrgemate temp-ni, isegi 480°-ni, nii et siis isegi jahtumine mitmekümne kraadi võrra ei põhjusta auru kondenseerumist. Ülekuumendajas aurustub ka see vee osa, mis katlast väljavoolava auru ühes kisub. Kõrgema rõhumise korral on ülekuumendaja ka veel selle tõttu tingimata tarvilik, et auras leiduv vesi võib põhjustada raskeid korrosioone masinates ja torustikus.

Tähelepanu väärib üksikute põletusainete aurustamisvõime. 1 kg vee aurustamise soojuse lühend. valem on: $S = 606.5 + 0.305 t$. Et nüüd põletusainete kütteväärtus on teada, siis on teoreetilist aurustamisvõimet selle järele kerge määrata, kuid tegelikult osutuvad tulemused teiseks, põhjuste mõjul, mis peituvad kütte-sisseseadus ja põletusaine loomuses.

1 kg kivisütt	aurustab	5.6—9.3 kg
1 „ küttepuid	„	2.0—3.2 „
1 „ turvast	„	1.6—4.1 „
1 „ põlevkivi	„	2.5—3.0 „
1 „ kütteõlisid	„	10.0—15.0 „
1 „ generaatorigaasi	„	0.85—1.2 „
1 „ saepuru	„	~2.0 „

Suurt huvi pakuvad uuemal ajal tarvitusele võetud n. n. soojuse-akkumulaatorid — süsteem „Ruth“ ja teised, mis on seal kohased, kus kõigub aurutarvitamine. Teatavasti töötab aurukatel kõige kasulikumalt siis, kui ta töötab ühetaoliselt; soojuse-akkumulaator võimaldab ühetaolist käiku, üle võttes auru rohkuse, kui tarvitus on väiksem, ja välja andes auru siis, kui järsku vajadus kasvab. Soojuse-akkumulaatorid on hästi isoleeritud katlad, millede üleskuumendatud vesi moodustab auru tagavara.

Kõrgrõhumise aurukatlad.

Vaatamata esialgsete kahtluste peale läheb uue tüübi arendamine jõudsasti edasi, sest et kõrgepingelise auru tarvitamine tehniliselt ja tulunduslikult hästi on põhjendatud. Keskmise rõhumise juures tarvitab üks

hj. (= hobusejõud) 4 kg auru ehk ca 3000 kal.

Kõrgrõhumise puhul aga $2\frac{1}{2}$ „ „ „ „ 2000 „

Põhimõtteliselt on sellega küsimus otsustatud ja ehitusmaterjalid tarviliku vastupidavusega on olemas, kuid tõsiselt tuleb iga kord kaaluda, kas siis auru kokkuhoidmine ka kindlasti ära tasub säärase sisseseade suuremad kulud. Kuulsamad konstruktsioonid on praegu Blomquist'i atmosfäärilise aurukatla Löffler-Benson'i oma.

Elektri-aurukatlad.

Veejõust saadud odav elekter võib teatavail tingimustel lubada elektrikasutamist vee aurustamiseks eriti siis, kui — näit. öösi — osa leektrienergiast teist tarvitust ei leia. Elektri muutumisel soojuseks on

käsitusel kolm viisi: 1) takistajad, mis asetatakse otsekohe vette, 2) Volta kaare takistaja on vesi ise, 3) induktsoon-sisseseaded. Alalise vooluga töötades võib tarvitada ainult takistajaid, mis soendavad vett kaudselt, sest teisiti võib tekkida paukgaas; ka vahelduv vool annab veidi seda gaasi, kuid ta hulk ei või tõusta hädaohtlikuks. Mõjuva tähtsusega on vee omadused, keemil. pehmendatud vesi ei kõlha, kõige parem on kondensaat. Elektri ümbermuutmisel soojuseks on seni saavutatud kasulik tegur $= 93\%$, ehk 1 KW tund $= 1.25$ kg auru (1 KW $= 845$ kal.). On konstrueeritud uued, omapärased katlad ja on olemas aggregaadid 7500 kg auru produktiivsusega tunnis.

Jõumasinad. Aurumootorid.

Aurumasin on kõige vanem soojusemootor, ta on põhjalikult konstrueeritud ja tänapäev vist veel kõige laiemas ulatuses tarvitusel. Ta head küljed on: usaldatav töötamine, võrdl. lihtne järelevalve ja madal või keskmine tiirude arv (kui see just tähtis on). Ta puudused oleksid: kannu edasi tagasi liikumise teisendamine tiirlevaks liikumiseks põhjustab energia kadu ja masinaosade rikkimineku, nõuab palju määreaineid, pruugitud aur ei ole puhas ja masin nõuab võrdl. palju ehitusmaterjali, arvatud hj. peale. Peatüübid: kondensatsioonita töötavad lihtsad ja compoundmasinad, — lihtsad ja compoundmasinad kondensatsiooniga. Auru tarvitus ühe ind. hj. t. jaoks liigub 4 ja 12 kg vahel, saavutatud maks. kasulik tegur on 18% , harilikult on ta märksa madalam. 800 hob. jõulite masin loetakse tänapäev äärmiseks suuruseks; on suuremat jõuühikut vaja, siis on otstarbelisem auruturbiin.

Auruturbiinid. Kui aurumasinas muutub auru pinge (ekspansioon) liikumisenergiaks, siis paneb turbiinis eeskätt auruvoolu elavenergia suure kiirusega tiirlema auruturbiini rattad. Tiirude arv minutis kõigub 1500—6000 vahel ja see asjaolu nõuab sageli isesuguseid tiirude arvu vähendamise sisseseadusid. Turbiin on palju tundlikum mehhanism kui aurumasin, eriti ka roostetamise suhtes, ja aur peab olema veevaba ja puhas; ülekoormatuse vastu on turbiin tundlikum kui aurumasin. Üldse on turbiinid odavamad kui aurumasinad, vajavad vähem ruumi ja pruugitud aur on peaaegu õlist vaba, käimapanemine nõuab ca 30 min. On olemas aktsioon- ja reaktsiooniturbiinid, kondensatsiooniga ja ilma selleta. Termodünaamiline tegur on suurte turbiinide korral parem kui aurumasinate oma. Ühes ühikus on seni koondatud 60 000 hj.

Aurumasinad ja turbiinid on soojustulunduslikult kõige paremad jõumasinad, kui on olemas võimalus pruugitud aurust peituvat soojuse ära kasutamiseks, mis eriti keemilistes tööstustes on sageli teostatav.

Plahvatus- ja põlemismootorid.

Need mootorid võimaldavad otsesemat põletusainetes leiduva soojusenergia teisendamist mehaaniliseks energiaks. Plahvatusmootorites plahvatab kergesti lenduvate põletusainete ja õhu segu elektrilisel süütumisel ja tekkivate gaaside kõrgepinge ajab mootori

1) Kätte saadud suure lokomobiili katsumisel.

käima. Põletusainetena tarvitatakse: põlevaid gaase, bensiine, petrooleumi, piiritust, benseeni, tetraliini j. m. t. Põlemismootorid. Tähtsam tüüp on diislimootor. Põletusainetena kõlbavad siin mitmesugused mitte kerg. lenduvad õlid. Mootor komprimeerib põlemisõhu kuni 35 atm., millega temp. tõuseb 600–700°-ni, kuuma õhku pritsitakse tolmustatud kujul tarvilik portsjon põlemisõli rõhumisega 60–70 atm., mis siis isenesest põlema hakkab. Osutub, et ekspandeerivad gaasid panevad masina käima. Diislimootoril on kõige kõrgem kasulik tegur.

Selle rühma mootorid on n. n. nelja- ehk kahetaktilised. Väljavoolavates gaasides peituva soojust kasutamine on nende madala erisoojust tõttu raske. Tänapäev on gaasiturbiinide küsimus päevakorral. Suure huviga jälitakse elavhõbe-turbiini arendamist, milles veeauru asemel on tarvitusel elavhõbeda aur. Plahvatusmootorid on võimaldanud eeskätt lennukite ja autode suurepärase arenemise, kuna diisel on toonud pöörde laevandusse, kust ta välja tõrjub aurumasinad.

Järgm. ülevaade pakub mõned andmed soojusmootorite kohta; tabelis tähendab: A. tulunduslikult kasulikku tegurit, B. põletusaine tarvitust

1 hj. t. kohta kg ehk m³-es,

C. auru hulka

D. määreõli tarvitust ühe hj. kohta tunni vältel.

	A.	B.	C.	D.
Aurumasinad	8–16.6	0.91–0.51 ¹⁾	4.65–12.6	
„ turbiinid	18	0.46 ¹⁾	3.88	
Bensiinimootorid	20–25	0.23–0.32 ²⁾	—	9–3.2 g
Diisli- „	33.5	0.20–0.24	—	—
Piirituse - „	23–26	0.43–0.48	—	—
Gaasi- „	25	0.40–0.52 m ³	—	—
Jõu- „	19–24	2.1–2.7 „	—	—
Generaatori- „	24–25	2.6–2.8 „	—	—

Andmeil on muidugi ainult informatiivne väärtus, kõrgemad arvud on n. n. paraadikatsel saadud.

Veeturbiniid ja tuulemootorid.

Veeturbiniid annavad mehaanilise jõu kõige odavamalt kätte sel korral, kui üldised sisseseadmise ja ülespidamise kulud on vähemad teisetüübilise jõu jaama kuludest. On olemas vesirattad ja veeturbiniid, viimased töötavad parema kasuliku teguriga — ca 80–85 — ja lubavad koondada ühes ühikus hiiglasuure jõu. Käesoleval aastal on Niagaara kose kasutamiseks 70 000 hj. turbiniid käima pandud. Turbiniid on aktsoon- ehk reaktsooniturbiniid ja viimastest on kõige tuntum tüüp „Francis“-turbiniid. Uuemat ajal ehitatakse Kesk-Euroopas suuri vee-

1) Kivisüsi 7500 kal.

2) On langenud näit.: Aero-mootoris kuni 0.18 kg.

paise vete koondamiseks, kokkuhoidmiseks ja ära kasutamiseks, peamiselt elektrijõu kasutamiseks.

Tuulemootorid. Kasutamisevõimalus on olnud kliimalistest oludest; vana tuuleveski asemele on astunud tuulemootor ja Flettner on oma rootoriga kehastanud G. Magnus'e idee tuule otstarbekohasema kasutamise üle. Tuulemootorid ei mängi seni tööstuses mingit osa, tuule jõu koondamist akkumulaatorites on siin ja seal katsutud läbi viia.

Jõu jaotus ja edasiandmine masinatele ja aparaatidele.

See sünnib mitmesuguste transmissiooni osade — võlvide, rataste, rihmade ja köite abil — ehk elektromootorite kaudu. Transmissioonid tarvitavad palju määreõli, põhjustavad suurema jõu kadu ja eriti rihmade ja köite eluiga on piiratud. Selle tõttu tarvitatakse iga kord, kui see majanduslikult põhjendatud, jõu jaotamiseks elektromootoreid, mil korral ka iga üksik masin ja aparaat teistest olenematult võib töötada.

Soojus- ja jõujaama kontroll.

Igas suuremas tööstuses olgu nende jaamade tõsisem kontroll paratamatu nõudmine. Ainult asjakohane, alaline järelevalve võib neid puudusi kindlaks teha, millede kõrvaldamisest on olnud sageli suurel määral ettevõtte tasuvus. Erilise tähendusega on selle juures kaod, mis võivad tekkida energia vormide muutumisel — soojus elektriks, elekter mehaaniliseks jõuks jne.

Üksikute energiatega teoreetilised vahekorrad on järgmised:

1 kal. = 427 m kg (= soojuse mehaaniline ekvivalent)

1 m kg = 9.81 vatt

1 hobuse jõud (= hj. = HP = PS) = 75 m kg = 735×10^7 erg = 632 kal.

1 K. W. (kilovatt) = 860 kal. = 1.36 hj.

Senise tehnilise jõu ühiku = hj. asemel tarvitatakse uuemal ajal K. W.

Probleemid jõusaavutamise alal.

Vaatamata hiigla-katsetöö peale, pole veel mitte korda läinud laiemas ulatuses lahendada probleeme, kuidas kasutada: õhu elektrit, maapõue soojust, mere tõusu ja mõõna, päikese soojust (uue püreesemootor on Mareuse leiutus) ehk jõudu, mis teoreetiliselt kättesaadav aatomite laostamisest või sünteesist. Viimasel korral annaks ühe grammi massi laostamine 10^{13} kg m ehk 2.15×10^{10} kal.

Kirjandus: J. Ölschläger, Der Wärmeingenieur. H. Dubbel, Taschenbuch für den Fabrikbetrieb. Ajakiri: Chemische Apparatur.

Katalüüs ja katalüütilised protsessid.

W. Ostwald'i definitsiooni järele esinevad katalüsaatorid ainetena, mis kiirendavad teatava reaktsiooni käiku, ilma et nad astuksid keemilise reakts. — brutto — valemisse. See tähendaks, et katalüsaatorid võivad mõjuda ainult reaktsioonidesse, mis toimuvad ka iseenesest. Kuid igasugune katalüüs on juba keemiline fenomen, sest peale reageeruvate ainete leidub nüüd keskkonnas katalüsaator ja kõige lihtsama katalüüsi ajaseadus oleks:

$$\frac{dx}{dz} = (k + k_1 c) (a - x)^{n_1} (b - x)^{n_2} \dots$$

Selles valemis tähendavad $(a - x)$ ja $(b - x)$ reageerivate ainete kontsentratsioonid, k — iseenesest toimuvat reaktsiooni ja k_1 — katalüüsi reaktsiooni kiirust. Nii oleks siis tegemist kahe simultaanse reaktsiooniga:

$$1. \left(\frac{dx}{dz}\right)_n = k (a - x)^{n_1} (b - x)^{n_2} \dots$$

$$2. \left(\frac{dx}{dz}\right)_k = k_1 c (a - x)^{n_1} (b - x)^{n_2} \dots$$

Esimene on maksev vaba reaktsiooni kohta ja teine reaktsiooni kohta katalüsaatoriga, mille konts. = C ja kokku võttes 1 ja 2 saame üldreaktsiooni kiiruse $\frac{dx}{dz}$. Sellest järgneb, et katalüsaator reageerub vähemalt ühe reageeruva aine molekuliga, moodustades temaga kompleksühendi ja suurendades ühiselt sama molekuli reageerimisvõimet teise reageeruva aine molekuli suhtes. Peale soovitud reaktsiooni kordaminekut vabaneb katalüsaator ja ta kontsentratsioon peaks — teoreetiliselt võetud — püsima konstantsena. Tegelikult kujuneb asi muidugi teisiti mitmesuguste väljastpoolt mõjuvate tegurite tõttu. Sel viisil võib rahuldavalt seletada homogeenseis süsteemides katalüüsi, kuid vähema ülevaatlikkusega neid, mis toimuvad heterogeenseis süsteemides. Viimasel juhul nimetatakse katalüsaatoriks iga ainet, mis kiirendab või takistab üht või mitut reaktsiooni, mis on termodünaamiliselt võimalikud mingisuguses antud reakts. segatuses, ja sellega tunnustatakse ka üldiselt katalüsaatorite selektiivseid võimeid, mis on iseäranis silmapaistvad orgaanil. katalüsaatorite (entsüümide) puhul. Erilist huvi väärivad eespoolnimetatud, enam-vähem hüpoteetilised ja labiilsed reageeruvate ainete molekulide ja katalüsaatorite vaheühenduste kompleksid, mida peetakse adsorptsioonühenditeks. Teatava katalüsaatori adsorbeerimine võib olla puhtfüüsikaline nähtus — kontsentratsiooni tõus pinna läheduses — ja võib olla ühtlasi teostatud ka omavaheliste valentsjõudude kaudu. Viimasel juhul tuleb arvestada pinnamolekulide võrestruktuuri ning keemiliste omaduste teisendusi ja seega kujuneks adsorptsioon õieti keemilise reaktsiooni eelastmeks.

On ju päris tõenäoline küllastamatute valentside olemasolu monomolekulaarseis pinnakihtides, mis võimaldavad ühendite tekkimist, ja seletavad ühtlasi ka katalüsaatorite spetsiifilisi võimeid ja mürkide kui ka aktivaatorite mõju katalüüsi segutistes. Nad aitavad seletada ka seda fakti, et mingisuguse — eriti anorg. — katalüsaatori omadused ole-

nevad suurel määral ta valmistamisviisist, teiste sõnadega — ta pinnakihi olekust.

Loodus töötab peajasjalikult katalüüt. reaktsioonidega ja katalüsaatorita keemia pole mitte mõeldav, sest nad aitavad ületada takistusi, mis esinevad reaktsioonide puhul — harilikult entroopia suurendamisega, ja arvatavasti on enam-vähem kõik keemiatööstuses ettetulevad reaktsioonid katalüseeritud reaktsioonid. Erakordne tähtsus kui katalüsaatoritel on vesiniku ja OH' ionidel. Ka nemad moodustavad teiste molekulidega komplekse, millede liikumis- ja sellega ka reageerimiskiirus kasvab omandatud elektr. laengu tõttu ja võib olla, et sel väitel on üldine põhimõtte-line tähtsus.

Katalüütiliste reaktsioonide uurimistel on juba enam kui saja-aastane ajalugu, mille tähtsamad faktid on järgmised:

- 1808 ja 1811 tärglase suhkurdamine, Döbereiner ja Kirchhoff.
- 1806 — NO tarvitamine H_2SO_4 saamiseks, Clement, Desormes.
- 1834 — gaasisegutiste katalüseerimine, Faraday.
- 1868 — Cl valmistamine HCl -ist, Deacon.
- 1875 — SO_3 katalüüs Pt abil Clemens Winkler.
- 1882 — CH_2O katalüütiliselt CH_3OH -st, Tollens.
- 1890 — H_2SO_4 kontaktviisi järele, R. Knietseh.
- 1902 — rasvade hüdreerimine, W. Normann.
- 1903 — NH_3 oksüdeerimine HNO_3 -ks, W. Ostwald.
- 1903 — alused NH_3 sünteesile, Haber.
- 1910 — CH_3COH valmistamine C_2H_2 -st, Griesheim'i vabrik.
- 1910/14 — NH_3 sünteesi tegelik teostamine, van Bosch-Haber.
- 1913 — H_2 valmistamine $CO + H_2O$ -st, B. A. S. F. vabrik.
- 1923 — CH_3OH süntees $CO + H_2$ -est, " "
- 1924/25 — HCN süntees $CO + NH_3$ -st, " "
- 1926 — süsivesinikkude süntees $CO + H_2$ -st, Fr. Fischer, J. Tropsch.

Eelseisvas on loendatud andmed anorgaaniliste katalüüsides kohta; pärastistes peatükis järgnevad tähtsamad ajaloolised andmed puht-orgaaniliste katalüüsides arenemiskäigu üle. Kui enne tarvitati katalüsaatoritena teadlikult üksikuid puhtaid metalle võimalikult hajunud kujul ja mõnda soola ($AlCl_3$), siis on viimasel ajal selgunud, et segakatalüsaatorite tarvitamisega avanevad uued ning üllatavad võimalused. (Kohaste katalüsaatorite segutiste kasutamine võimaldab päris uute katalüüsides tulunduslikku läbiviimist, endiste reaktsioonide kiiruse suurendamist ja astmeliste katalüüsides teostamist, näit. eriti orgaaniliste preparaatides valmistamise korral hapendamise või taandamise katkestamist soovitud reaktsioonifaasis). Võib oletada, et iga üksiku reaktsiooni jaoks on olemas optimaalne katalüsaatorite kompleks. Senised tulemused on empiiriliselt saavutatud, intuiivselt ja kogemuste kasutamisel, — sellekohased teoreetilised alused puuduvad.

Oksüdeerimise katalüüsides puhul tarvitatakse: Pt , Fe_2O_3 , CeO , CaO , MnO , V_2O_5 j. t. ning nende kombinatsioone. Hüdrogeniseerimiseks (= hüdreerimiseks): Pt , Pd , Ni , Os , U , Fe . Tänapäev on hinna tõttu Pt ja Pd kõrvale jäetud ja esimesele kohale astunud Fe , mille otstarbeline valmistamine suuri kogemusi eeldab.

Põhimõttelise tähtsusega oleksid näit. siis ehk veel järgmised katalüüsid :

$Al_2O_3 + C + N$ ja katal. *Fe* annavad vastavail füüsikalistel reakts. tingimustel alum. nitriidi;

Alkali + $C + N$ ja katal. *Fe* samuti „tsüaniide“;

$CaC_2 + N$ ja katal. $CaCl_2$ „ „tsüaanamiidi“;

$SiO_2 + C + N$ „ Metallid „ „Si-nitriide“.

Katalüsaatorite segutiste tarvitamise näitena pakuvad järgmised erilist huvi:

NH_3 süntees teostatakse katalüsaatoriga $Fe + Al_2(OH)_6$. Hüdrogeniseerimine toimub paremini, kui tarvitada *Ni* ehk *Cu* ühes MgO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 või ThO_2 -ga. Vesiniku valmistamine CO ja H_2O auru segutisest areneb kõige puhtamalt, kui tarvitatakse *Fe* oksüüdide segusid, ja NH_3 hapendamine NO -ks — mida enamalt teostati *Pt* abil — toimub niisama hästi $Fe_2O_3 + Bi_2O_3$ seguga, ja just sel juhul on tähtis, et reaktsioon peatuks etapil $2NH_3 + 5O = 2NO + 3H_2O$ ega jookseks kuni vaba *N* ja veetekkiseni. Püütakse leida katal. komplekse, mis aktiveerivad mõlemad reageerivaid molekule, ja mõnedel juhtudel tarvitatakse kohaseid lisandeid reakts. kiirendamiseks. Näit. toimub $H_2S + \text{õhk} + \text{akt. sõe}$ segu põlemine võrdl. aeglaselt, kuid üllatava kiirusega, kui õhule juurde lisada veidike NH_3 . Erakordselt keerulised reaktsioonid osutuvad CO ja H_2 vahel mitmesuguste temp. surve ja katalüsaatorite tarvitamise tagajärjel. Tulemusteks võivad olla: CH_4 , CH_3OH , kõrgemad alkoholid, keetoonid, aldehüüdid, happed, estrid, eetrid, parafiinid, aromaatsed süsivesinikud j t. Nagu eespool tähendatud, uuritakse tänapäev just neid reaktsioone erilise intensiivsusega.

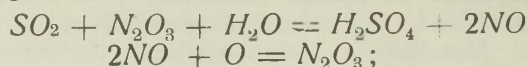
Väävelhappe-tööstus.

Väävelhapet tarvitavad kõige suuremal hulgal supervosvaadi, lõhkeainete, värvide ja õlide puhastamise tööstused ja üldiselt võetud on H_2SO_4 ja CaO keemiatööstuse kandvad sambad. Selle tähtsama happe üldprodukt-sioon oli 1925. a. 15 milj. t; selles hiiglasuures arvus peegeldub H_2SO_4 tähtsus, eesotsas seisab tänapäev P.-Ameerika. Algainetena tarvitatakse: sulfiide (eriti püriit), väävlit ja mõnede tööstuste kõrvalsaadusi. Väävel tuleb turule peaaesjalikult Sitsiiliast ja P.-Ameerikast, kuna kõige rikkalikumad püriidid on Hiipaniast pärit. Pomaron'i ja Rio-Tinto püriidid sisaldavad 53% *S* ja 1—2% *Cu*, kuna Aguas-Tenedos'e püriit on ilma vaseta ja kõige odavam, umbes sama väävlisisaldusega. Looduses leidub FeS_2 väga laialdaselt, tehniliselt kõlblikuks loetakse mineraale, milledes *S* % on suurem kui 45%, sest et vaesemad maagid iseseisvalt enam hästi ei taha põleda 400—500° temp.¹⁾). Esimesed kindlad teated v-happe valmistamise kohta on pärit XV sajandist, ja suurtööstus algas 1807.

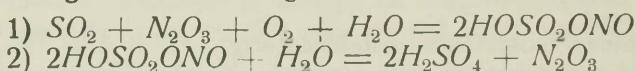
Selle vanema keem. suurtööstuse arenemine viimase sajandi vältel pakub teoreetiliselt ja tegelikult väga huvitava ja õpetliku pildi just ka

1) Eestis leidub püriiti ja markasiiti suuremal hulgal oboluse-liivakivi ja dictüonemakildkivi kihtide vahel 6—30 sm paksu kihina, milles *S* % kõigub 22 ja 30% vahel.

selle poolest, et temas peegelduvad kõik tähtsamad edusammud rakendatud keemias. Teatavasti on H_2SO_4 moodustamine tinakambris võrdlemisi keeruliste reaktsioonide tulemus, millede loomus võib-olla nüüdki veel pole lõplikult selgitatud. Esimene lihtne skeem:



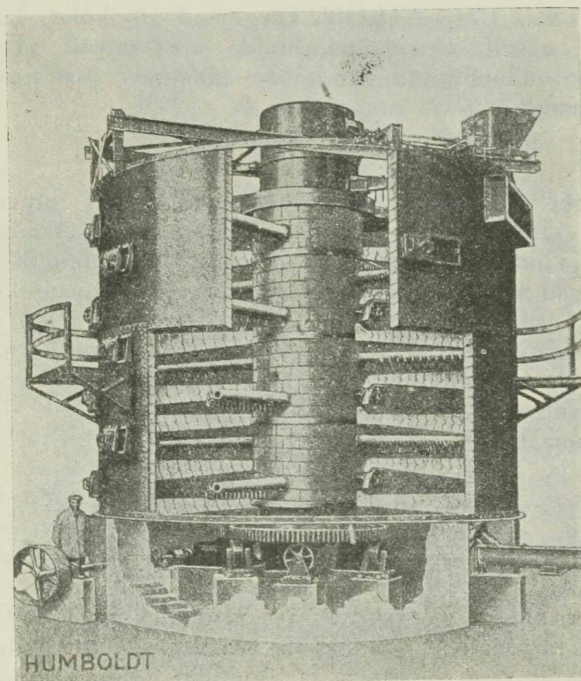
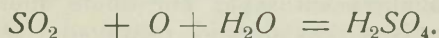
ja samuti kaua aega maksev Lunge vaade



— rääkimata mitmest teisest — on nüüd asendatud F. Raschig'i teooriaga, mis on eksperimentaalselt hästi põhjendatud ja esineb lühendatud kujul järgmises valemeis:

1. $2NO + O + H_2O = 2HNO_2$
2. $HNO_2 + SO_2 = NOSO_2OH$ (= nitroososulfohape)
3. $HNO_2 + NOSO_2OH = NO + NO(OH)SO_2OH$ (= nitroosisulfohape)
4. $NO(OH)SO_2OH = NO + H_2SO_4$

Kokku võetud:



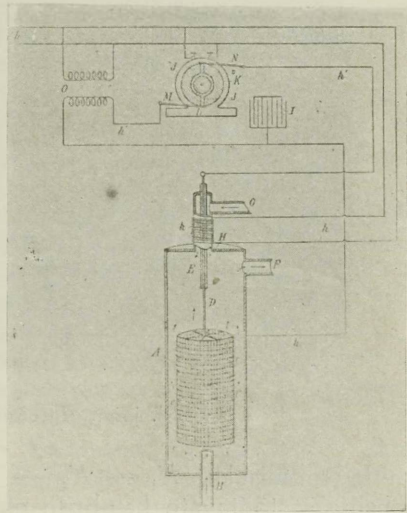
14. joon. Mehaaniline püriidiahi.

letra"-püriidipõletamis-ahjude väljatõrjumine mehaaniliselt töötavate ahju-

Raschig'i skeem vastab katalüütiliste reaktsioonide kohta ülesseatud nõudmistele ja on tänapäev üldiselt vastuvõetavaks tunnustatud. Kui tegelikult on ikkagi tarvis süsteemisse HNO_3 või $NaNO_3$ juurde lisada, siis põhjustab seda tarvidust N oksüüdide kerge disotsieerimine mittesoodsail tingimusil kuni vaba N tekkimiseni. Üksikute reaktsioonide kiirus oleneb reaktsiooni tingimustest, ja nende vahetõrjumine on aastate jooksul tööstuse endistest lihtsatest tinakambritest üle viinud moodsate, intensiivselt töötavate süsteemide juurde.

SO_2 saamine. Möödunud aastasaja lõpul algas vanade rest- ja „Ma-

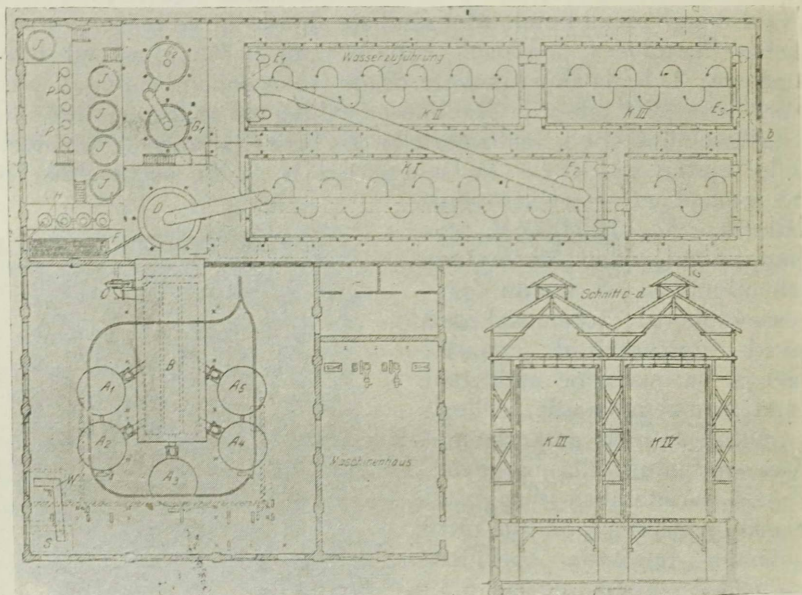
dega Esimene mehaaniline ahi oli Herreshoff'i oma ja ühe uuema tüübi näitab 14. joon. Peenendatud püriiti toimetatakse vahet pidamata ülevalt sisse, ja oma teekonna läbi ahju lõpetanud, tuleb ta altpoolt peaaegu jahtunult ja 1—2% S-ga välja. Nende ahjude läbilaskmisvõime 24 tunni vältel liigub — suuruse järele — 8 ja 25 t vahel. 1926 on siis lõpuks püriidi põletamiseks pöörlev toruahi tarvitusele võetud — ahjutiip, mis omandab nähtavasti universaalse tähtsuse, ratsionaalse töötamise mõttes. Põlenud maagis leiduv S ei esine seal enam algupärase ühenduses rauaga, vaid mingil teisel kujul. Mehaaniliste ahjude tarvitamiselevõtmise võimalus seisis ühenduses peamiselt kahe küsimuse tulunduslikult rahuldava lahendamisega: 1) leida ahju liikuvate osade jaoks kohane materjal, mis oleks vastupidav 400—500° temp. ja 2) tolmu eemaldamine ahju gaasidest. Materjalina tarvitatakse nüüd spets malmisorte ja Cottrell annetas tööstustele uuele printsiibile rajatud elektro-tolmu püüdja, mille skemaatilise joonise pakub 15. joon. A ja C on elektroodid, mida toidetakse 50—100 000 V. alalise vooluga; nende vahel käib aeglane elektrilahendumine. B kaudu gaasiga sissevoolavad tolmuosakesed omandavad ioniseeritud gaasist elektrilaengu ja sisemine elektrood tõrjub nad toru seina poole, millega kokku puutudes nad oma laengu neutraliseerivad niug alla langevad. Cottrelli viisi tarvitatakse niisugustel juhtudel, kui gaaside loomuse tõttu pole võimalik tarvitada kottfiltrit. Sisseseadusid on nüüd olemas õige mitmesuguseid ja tulunduslikult on neil suur tähtsus, mitte ainult kui tolmu eemaldajail, vaid ka sellepärast, et võimaldavad väärtuslikku tolmu kättesaamist suurtest gaasimassidest, takistamata gaasivoolu kiirust.



15. joon. Cottrell'i tolmu püüdja.

Väävelhappe - tööstustes on tarvitusel ka veel tolmu püüdmiss-kambrid, millede paheks võiks nimetada gaaside ärajahutamist. Ahjugaaside SO_2 -sisaldus on 7—9%, SO_2 -e üleviimine H_2SO_4 -ks sünnib põhimõtteliselt eespoolnimetatud valemite järgi mitmesuguseis sisseseadudes. Vanade tinakambrite kõrval on tarvitusel järgmised tähtsamad tüübid: intensiivsed kambrid, tornikambrid ja „Opl'i“ süsteem, mis koosneb ainult 3-st Glover'ist ja 3-st Gay-Lussac'i tornist. Uute konstruktsioonide eesmärk oli: suurendada ühe kantmeetri reaktsiooniruumi produktiivsust ja vähendada HNO_3 äratarvitamist. Vanad kambrid annavad päevas 1 m³ kohta 3.85 kg 50° Bé H_2SO_4 , uuemad 7 kuni isegi 23 kg 50° Bé H_2SO_4 ühiselt vähema HNO_3 kaoga. Need tagajärjed on aga seotud aparatuuri kiirema ärakulumisega ja suurema mehaanilise jõu tarvitamisega.

Oletusel, et lugejail on enam-vähem hästi tuttav vanemate kambrite süsteem, näitab 16. joon. intensiivse kambri sisseseadu, mis erineb endistest oma kõrgete ning kitsaste kambrite poolest ja gaaside kiire tsirkulatsiooni suhtes, mis saavutatakse eri-ekshaustorite abil. 16. joon. tähendavad: $A_1 - A_5$ — mehaanilisi ahjusid, B — tolmuakambrit, C — ekshaustorit, D — Glover'i torni, $E_1 - E_3$ — ühendamistorusid, F ja H — Gloveri happejahutajad, $G_1 - G_2$ — Gay-Lussac'i torne, J — katlaid



16. joon. Intensiivsete kambrite süsteem.

tornide toitmiseks, $K_1 - K_4$ — tinakambreid ja P — pulsomeetrit. — Intensiivselt töötavate kambrite eluiga on küll ainult $\frac{1}{3}$ harilikkude kambrite omast, kuid teiselt poolt on ehituskulud ka kolm korda vähemad, produktiivsus aga kuni kolm korda suurem ja sellega hea tasuvus kindlustatud.

Iga üksik väävelhappe-vabrik on õieti nagu mingi algupärane organism, mille korralik funktsioneerumine nõuab omapärast järelevalvet ning korraldamist. Ahjugaaside temp. liigub $200-400^\circ$ vahel ja SO_2 sisaldus on $7-9\%$. Gloveri funktsioonide hulka kuulub — tolmu eemaldamine gaasist, salpeeter- ja nitroosohappe laostamine (viimane tuleb Gay-Lussac'ist), gaaside jahutamine, kambrihappe kontsentrimine ja väävelhappe moodustamine. Nende ülesannete täidesaatmine oleneb eeskätt Gloveri seespoolse reaktsioonipinna loomusest, mille moodustavad lihtsad happesordilad kivid või isesuguse profiiliga täitmisesemed. Glover produtseerib $60-62^\circ$ Bé-hapet, mis läheb peamiselt Gay-Lussac'i tornisse.

Gloverist välja mineva gaasi temp. on har. kambrite puhul $80-90^\circ$ ja peareaktsioon toimub nüüd tinakambrites, millede üldine maht kõi-

gub 2000 ja 4000 m³ vahel. Tarvilik H_2O lisatakse gaasile juurde tol- mustatud vee või lahja kambrihappe kujul — enamalt vee-auruna — ja korralik reaktsioonikäik oleneb kambrites: gaaside tsirkulatsioonist, koos- seisust, temperatuurist ja *N*-hapendite kontsentratsioonist gaasides. Viimase arv on 2—4% päevas produtseeritud 50° Bé H_2SO_4 -st, arvatud 36° Bé salpeeterhappena (kambrihappe konts. on süsteemi eespoolses osas ~ 53° Bé ja tagapoolses ~ 45° Bé. Kambrist välja tuleva gaasi karv on puna- kaspruun, ta hapniku-% on 5—6%). Gay-Lussac'i tornides — neid on vä- hemalt 2 — absorbeeritakse gloverihappega nitroosigaase. Tornid on oma peasas täidetud kõva koksiga, mida niisutatakse ülevalt 60—62° Bé ja külma gloverihappega. Küllastatud nitroosohappes ei tohi N_2O_3 -sisaldus tõusta üle 2½%¹⁾. Gay-Lussac'ist lahkuvad gaasid olgu värvimatud. Gaaside korralikuks tsirkuleerimiseks on asetatud ventilaatorid Gloveri ja esimese kambri vahele, või viimase kambri ja Gay-Lussac'i vahele, või mõlemasse kohta. Kambrite ja tornide seinad on tinaplekist, puhta tinaga kokku joodetud, samuti kõik teised happega kokkupuutuvad nõud, kuna hapete ümberpaigutamise vahendid — pumbad, ventilaatorid jne. — valmistatakse uuemal ajal kõrge headusega happekindlast savist.

Kambrihapet puhastatakse H_2S abil ja kontsentritakse tarbekorral kuni 60° Bé; happetoodang, arvatud *S* peale, ulatub kuni 98% teoreetilise toodanguni ja umb. 80% turule tulevast H_2SO_4 -st valmistatakse tänapäev veel kambriviiside abil.

Kambrihappe kontsentrimine 66% Bé-ni on veel siin ja seal tarvi- tusel, kuna suurim osa kontsentritud happest — ehk 20% üldisest H_2SO_4 -st — hulgast — valmistatakse n. n. kontaktmeetodi järele.

Kontakt-väävelhappe valmistamine.

Selle viisi põhimõte on SO_2 otsene hapenda- mine katalüsaatori kaasabil ja hapniku juures- olekul SO_3 -ks. — $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3 + 45.2$ kal. — Esimesed katsed selles suunas tegi 1875. a. Clemens Winkler, kuid alles 1901. a. läks korda B. A. S. vabrikuis suurtööstuse jaluleseadmine peamiselt L. Knietsch'i eeltööde alusel, millede eesmärgiks oli auravaks väävelhappeks (= oleum) ümber töötada indigo sünteesi puhul tekkivat SO_2 tulunduslikult võimalikult ra- huldavalt teel. Knietsch'i ja teiste poolt eksperimentaalsel teel saavutatud tulemused on siis pärastpoole täielikumalt välja arendatud füüsik.-keemi-

1) Kõrgema konts. puhul kaob absorbeerimisvõime ja gaasidega lähevad *N*-oksüü- did kaduma; 60—62° Bé happel on harilikul temp. kõige parem absorbeerimisvõime. Viimase kambri gaasides ei tohi leiduda SO_2 , mis vabastaks nitroosohappest *N* oksüüde, ja kambrist lahkuvates gaasides on tähendatud hapnikusisaldus tarvilik selleks, et hapen- dada *NO* — NO_2 ja N_2O_3 -eks, sest et *NO* läheb Gay-Lussac'ist peaaegu täiesti absor- beerimata läbi.

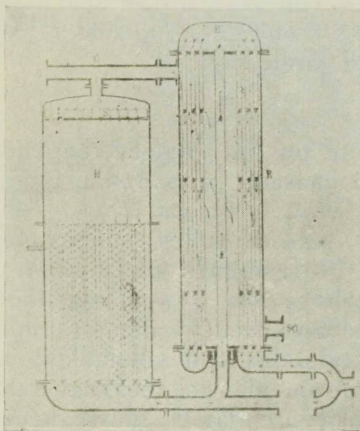
Kui kambrihappe konts. on liiga kõrge, siis võivad tekkida kahjulikud „tinakambri kristallid“ ($HSNO_6$), ja on ta liiga madal, siis tekib HNO_3 , mis lahustub kambrihappes ja lahustab tina. Ilmaski ei tohi ilmuda kambri kontrollklaaside seintele veetilku. Süs- teemi korraliku funktsioneerimise kindlustamine nõuab alalist keemilist kontrolli.

liste printsiipide järgi. Kontsentratsiooni mõju seaduse põhjal allub käesolev reaktsioon valemile:

$$\frac{[SO_2]^2 O_2}{[SO_3]^2} = K \text{ ehk } \frac{[SO_3]}{[SO_2]} = \sqrt{\frac{[O_2]}{K}},$$

millest selgub, kuivõrt mõjuksid SO_3 moodustamisse SO_2 ja O_2 kontsentratsiooni tõus või SO_3 eemaldamine süsteemist. Et nüüd tegelikult SO_2 konts. suurendamine pole hästi teostatav, siis töötatakse võimalikult kõrgkraadilise O_2 kontsentratsiooniga ahjugaasides ja tarvitatakse reakts. kiiruse tõstmiseks kohaseid katalüsaatoreid ja eeskätt Pt ja rauaoksüüde vastavil kandjail (asbest, $MgSO_4$ j. t.). Katalüüsi käik oleneb: gaasisegu koosseisust, puhtusest ja reakts. temperatuurist. Harilik koosseis on 6–7% SO_2 , 12% O , ~ 81% N . Gaas ei tohi sisaldada As , SO_3 ega H_2SO_4 udu kujul ega väävli-auru. Nim. ainete eemaldamisega kaovad gaasist ka kõik teised takistavad lisandid. Optimaalne temp. on 400–435°, kui Pt katalüseerib reaktsiooni, ja võib tõusta kuni 550°-ni, kui tarvitatakse Fe_3O_4 . Tähtsamate tööfaasidena esinevad gaaside puhastamine, pesemine, jahutamine, kuivatamine, katalüseerimine, toote jahutamine ja absorbeerimine.

Vesi, koks, lahja ja konts. väävelhape on puhastamise pea-abivahendid, kuna talituste läbiviimiseks on ehitatud mitmesugused spets. sisseadised. Kõige olulisem on muidugi kontaktparaadi konstruktsioon; informatsiooniks selle kohta olgu 17. joon. esinev Tentelevi kontakt-ahi ühes temp. regulaatoriga. H — kont. ap., K — kont. torud, R — soojusevahetuse-ap., milles ära kasutatakse kontaktparaadist lahkuvates gaasides peituv soojus samasse aparaadisse voolavate gaaside eelsoendamiseks.



17. joon. Tentelevi kontakt-aparaat.

Terve süsteemi üksikud osad on valmistatud puhtast tinast või seal, kus see võimalik, rauast. SO_3 absorbeeritakse oleumi saamiseks 95–98% väävelhapest absorbeerimine veega pole mitte kohane, sest sel korral tekib alguses rohkesti H_2SO_4 udu. Kontaktmeetodi peaproduct on oleum, mis sisaldab umb. 20% SO_3 ; arusaadav, et kontaktiviis lubab ka igasuguse konts. happe valmistamist kõige puhtamal kujul. Mis osa etendab reaktsioonis katalüsaator, pole veel lõplikult selgitatud; arvatavasti on siin tegemist gaaside ajutise kontsentrimisega katalüsaatori pinnal ja nii siis reaktsiooni kiiruse soodustamisega; teatav % H_2O on gaaside segus tingimata tarvilik. Parinaiks kontaktmeetoditeks loeti 1926. a.

1. Mannheim'i vabr. viis, mis töötab Fe_3O_4 ja Pt -ga,
2. Tentelevi " " " " Pt asbestiga,
3. Grillo-Schröder'i vabr. viis, mis töötab Pt -ga, fikseeritud $MgSO_4$ -le.

Samal aastal oli ühe tonni omahind, samas järjekorras, 144, 138 ja 106 Saksa marka.

Väävelhappe saamine kipsist on vana probleem, sest et kipsi-tagavarad on määratu suured ja nähtavasti on ka selle ülesande lahendamine tulunduslikul teel nüüd enam-vähem korda läinud. Kogemuste põhjal oli selgusele jõutud, et tulunduslik SO_2 saamine kipsist on ainult siis mõeldav, kui reaktsiooni vältel CaO üle viiakse ühendiks, millel on olemas turukauba loomus ja kui SO_2 väljatõrjumine sünnib madalamal temp. ja ainete juuresolekul, mis sisaldavad SiO_2 ja Al_2O_3 .

Kips laguneb 1590° temp.: $CaSO_4 = CaO + SO_2 + O - 116.36$ kal.
ja " " 800° " söe juuresolekul: $CaSO_4 + C = CaO + SO_2 + CO - 87.36$ kal.

Kui nüüd kipsile niipalju SiO_2 ja Al_2O_3 juurde lisada, et põletamise tulemusena saadakse tsementklinker, siis on seatud eesmärk seega saavutatav. On huvitav, et tegelikult on tarvis võtta süsinikku poole vähem, kui nõuab valem selleks, et saada head tsementi, sest muidu tekib CaS , mis põhjustab klinkri kokkusulamist¹⁾.

Kuulus Bayer & Ko tööstus valmistas 1926. a. kipsist 2800 t SO_3 ja 3000 t klinkrit kuus. Põletamisaparaadiks tarvitatakse toruahju.

Väävelhappe läheb turule järgmistes sortides:

- | | | |
|-------------------------|------------------|---|
| 1. Aurav. v. h. (oleum) | | $66^{\circ}Be$ (sisaldab kuni $30\%_0 SO_3$) |
| 2. Konts. " " | $95\%_0 H_2SO_4$ | 66° " |
| 3. Gloveri " " | $75-82\%_0$ " | $58-62^{\circ} Be$ |
| 4. Kambri " " | $62-72\%_0$ " | $50-56^{\circ}$ " |

Lahjema happe tarvitajad on superfosfaadi ja sulfaaditööstused, kuna värvide- ja lõhkeainete-tööstused on suurimad oleumi nõudjad.

Salpeeterhappe ja teised lämmastikuühendid.

Käesoleva aastasaja alguseni olid looduslik salpeeter ja orgaan. ainete termilisel lagundamisel tekkiv NH_3 ainukesed odavalt kättesaadavad lämmastikuühendid. Salpeetrit leidub eeskätt Chile's laialdaselt ettetulevas mineraalis caliche (kuni $70\%_0$) ja tema tagavara on veel võrdlemisi suur, kuid ikkagi piiratud ja utmisel saadav NH_3 hulk suudab katta ainult väikese osa turu nõudeist. Et aga lämmastik-ainete tarvitamine — eriti põllutulunduses — kasvas kiires korras, siis osutus uute lämm.-ühendite allikate avamine üheks kõige olulisemaks küsimuseks inimkonna tulunduslikus elus. Juba Cavendish näitas 1781. a., et elektrisädeme mõjul tekivad õhu ja veeauru segus N -oksüüdid, ja sellest ajast peale pole lõppenud katsed, üle viia atmosfäärilist elementaarset N (8 milj. t $1 km^2$ kohta) aktiivseteks ühenditeks tulunduslikult rahuldaval viisil. Esimestena lahen-

1) Nüüd katsutakse selles tööstuses ära kasutada soojust, mis peitub kõrgahju šlakis (räbus) ja läheb haril. täitsa kaduma.

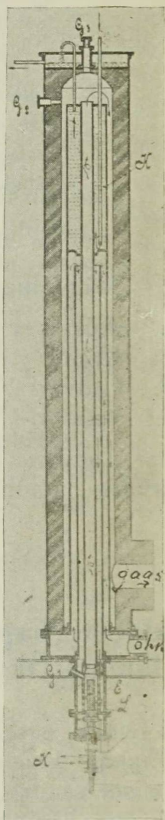
dasid seatud probleemi 1903. a. Birkeland ja Eyde, üks füüsik, teine insener. Valemist $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$ — 43.2 kal. selgub, et NO hulk peab kasvama reaktsioonisegus ühes temperatuuriga, ja Nernsti katsete järele ongi NO -sisaldus 1500° abs. = 0.1 ja 3000° abs. = 5.3%. Nii on siis reaktsiooni läbiviimise eeldused: kõrge temp. saavutamine NO moodustamiseks ja gaasi kiire jahutamine alla 1000°, NO dissotsieerimise ärahoidmiseks. Birkeland ja Eyde ehitasid isesuguse elektriahju, milles „Volta“ kaar muudetakse elektromagneti abil n. n. elektripäikeseks — kettaks, mille $d = 1.3$ m ja temp. — 3200°. Vastavalt ehitatud reaktsiooniruumist juhitakse läbi eelsoendatud õhk, milles siis lõpuks leidub 1.5—2.0% NO .

See reaktsioon pole mitte puht-termiline, arvatavasti on siin tegemist ka N ja O aktiveerimisega elektronide toimel; huvitab ka veel see fakt, et NO moodustamine toimub hästi ainult n. n. lahjendatud elektrileegis. Põhimõtteliselt sama printsiibi põhjal on pärastpoole mitmed teised sisseseadud ehitatud, milledest tuleb eriti esile tõsta: Schönherr ja Hessberger'i, Pauling'i ja niitrumi-aparaadid. Üldist ettekujutust nende töötamisviisi kohta pakub Schönherr'i ap. 18. joon. Ap. keskkohal moodustab terastoru — $d = 15$ sm reakts. ruumi; E , G_1 , G_2 , G_3 on elektroodid. E ja G_1 vahel tekib alguses Volta kaar, mida katkestab õhuvool ja mis teiseneb 5—7 m pikkuseks elektrileegiks, mis täidab toru alumise ja ülemise elektroodi vahelkohal. Õhu eelsoendamine sünnib kaudselt reaktsioonigaasi kaudu; ta voolab aparaadisse L juures, kuumendatakse kõrge temp.-ni kontaktis elektrileegiga ja jahutatakse toru ülemises osas K -veega; NO -sisaldus on keskmiselt 2%. Kõik aparaadid töötavad vahelduvalt-pöörleva vooluga, pinge on = 500 — 5000 V. ja üksikute tüüpide jõutarvidus on suuruse järgi 1000—4000 K. W. Reaktsiooni jaoks läheb korda ära kasutada umb. 3% elektrileegis olevast soojusest, 20% läheb kaduma, kuna järelejääv osa kasutatakse tööstuses soendamise otstarbeiks. HNO_3 saak ühe K. W. tunni pealt kõigub 70—90 g vahel; viimaste andmete järele annab üks KW aastas 110 kg seatud lämmastikku.

Tekkinud NO hapendatakse eri-sisseseades NO_2 -ks, tingimustel, mis võimalikult soodustavad reaktsiooni käiku.

$2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$ on eksotermiline reaktsioon ja lõpp-produkti maht on vähem algainete omast; sellest järgneb, et reaktsiooni soodustavad madal temp. ja kõrge rõhk. Tegelikult eeldatakse teostada oksüdeerimist madalal temp. n. n. oksüdeerimiskambrites ja NO_2 absorbeeritakse süstemaatiliselt absorbeerimistornides, milledest viimast niisutatakse veega, kuna esimesest saadakse ~ 50% HNO_3 .

Et vesi ei võta NO_2 täielikult välja, siis on olemas veel lisatoru, milles gaasid läbistavad $Ca(OH)_2$ või soodalahuse, ja saadakse Ca nitraat



18. joon. Schönherr'i aparaat.

ning nitriit ehk *Na*-nitriit. Absorbeerimisel veega toimuvad järgmised reaktsioonid: $2\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$, $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$; $6\text{HNO}_2 = 2\text{HNO}_3 + \text{HNO} + 2\text{H}_2\text{O}$. Notodden'i suurtööstuses (Birkeland-Eyde asutis) absorbeeritakse peamiselt $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ga ja valmistatakse n. n. norra-salpeetrit, mis põllurammuna turule läheb ($N = 13\%$)¹⁾.

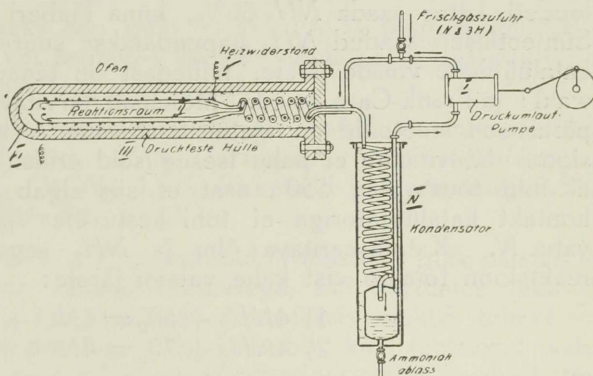
Elektromeetodid lämmastiku aktiveerimiseks lubavad tänapäev kasutada ainult väikest osa elektrienergiast kasuliku reaktsiooni jaoks ja pakuvad ainult sel korral rahuldava tasuvuse, kui elektri hind on vastavalt odav; nendega on astunud võistlusse meetodid, millede lähtetäpiks on NH_3 süntees.

Ammoniaagi sünteesid. NH_3 tekkimise kohta elementidest on maksvad valemid: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 + 11.0 \text{ kal.}$ ja $\frac{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}{[\text{NH}_3]^2} = K$.

Harilikel tingimusil pole korda läinud tõestada mingit reaktsiooni *N* ja *H* vahel; elektrisädeme mõjul ja kõrgel temp. tekivad minimaalsed NH_3 hulgad ning 12% ja rohkem, kui töötada kõrgel temp. ja kõrgel rõhumisel vastavate katalüsaatoritega. Rõhumise mõju peegeldub valemis

$$\frac{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{K}{n^2},$$

mille järele ammoniaagi kontsentratsioon tõuseb n^2 -kordseks, kui hariliku rõhumise asemel tarvitatakse n korda suuremat rõhku reaktsiooni läbiviimiseks. Sünteesi teoreetilised uurimised on peaaesjalikult Nernst ja Haber läbi viinud, kuna ta tegeliku teostamise võimaldasid B. A. S. vabrikud ning nende peadirektor C. Bosch. Alguses töötati 500/600° temp., tarvitades 100–200 atm. rõhku, ja võib endale ette kujutada neid hiiglasrakusi, mis tekkisid aparatuuriküsimuse lahendamisel. Haril. raua- ja terasesordid kaotavad selles temp. suure osa oma vastupidavusest, *H* diffundeerub välja, moodustab raua *C*-ga „ CH_4 “ ja astub ühendusse rauaga, teisendades tema iseloomu. Oli tarvis konstrueerida päris uued aparatuuritüübid ja leida rahuldava vastupidavusega materjalid²⁾. Kõigist raskustest on üle saadud, ja kuna Haber võttis 1909 esimese patendi NH_3 sünteesi peale, siis on



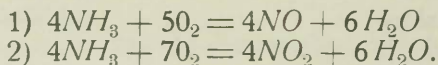
19. joon. NH_3 -sünteesi aparatuurskeem.

1) Et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ kristallub $4\text{H}_2\text{O}$ -ga ja on hügrokoopne, siis viiakse ta üle aluseliseks soolaks: $\text{Ca} \begin{matrix} \text{NO}_3 \\ \text{OH} \end{matrix}$.

2) Parim materjal 1926. a. on „B. T. G.“ metall, millel on 600° temp. veel hea vastupidavus. Kontakt-torudes on jõutud kuni 5000 atm. Koosseis: 60.4 Ni, 24.7 Fe, 8.7 Co, 2.52 W, 0.44 C, 1.8 Mn.

tänapäev see tööstus välja arenenud juba üheks tähtsamaks tööstusharuks. 19. joon. näitab puht-skemaatiliselt aparatuuri olulisemaid osi.

I — kompressor, II — reaktsioonitoru, III — autoklaav, IV — NH_3 kondensaator, V — elekterküte, VI — vaheruum, milles pressgaasi abil valitseb sama rõhuline kui kontakt-torus, selle sisemise surve parandamiseks. Katalüsaatoritena tarvitati alguses osmiumi ja uraani, pärastpoole läks korda nende kalliste ainete asemele seada isesugusel viisil prepareeritud odav katalüsaator; see koostub rauast ja teatavaist oksüüdidest, mis etendavad aktivaatori osa. Katalüseeritava H ja N stöhiomeetriline segu ei tohi muidugi sisaldada lisandeid, mis võiksid mõjuda mürgistavalt katalüsaatorisse, ka mitte hapnikku, ja tulunduslikult otsustava tähtsusega on H ja N hind. Alguses valmistati H Linde meetodi järele, välja külmutades vesigaasist kõik kondenseeruvad osad vedela õhu abil; pärastpoole selgus, et odavamalt võib kätte saada H ja N segu vesi- ja generaatorigaasist. Vesigaas $CO + H_2$ segatakse vee-auruga ja katalüseeritakse $400-500^\circ$ temp. (kat. = Fe) seguks, mis koostub H -st, CO_2 ja $1-2\%$ CO -st; $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$; kuid kui vesigaasi ja veeauru segule kohe juurde lisatakse vastav hulk generaatorigaasi (30% CO , 70% N), siis võib otse kätte saada gaasi, milles leiduvad N ja H vahekorras 1:3. Võrdlemisi keeruline on siis veel CO_2 ja eriti CO eemaldamine (viimane on katalüsaatori mürk). CO_2 kasutatakse vastavaiks otstarbeiks ja lõpuks oleneb säärase ettevõtte tasuvus suurel määral jällegi soojustulunduslike küsimuste rahuldavast lahendamisest. Lühidalt kirjeldatud Haber-Bosch'i meetodi kõrval on esile tõusnud mitmed teised ning erilist huvi väärivad Casale, Fauser'i ja Claude'i omad. Viimase meetodi järele, mis töötab 900-atm. rõhuga, loodeti kätte saada NH_3 60%, kuna Haberi toodang on maksim. 13%. Sünteetiliselt saadud NH_3 hapendatakse suuremalt osalt salpeeterhappeks katalüütiliste viiside järele, milledest on tänapäev silmapaistvamad: Ostwald'i ja Frank-Caro omad. Mõlemad tarvitavad katalüsaatorina Pt , kuna pärastised meetodid on rajatud teiste ainete (ka Fe) kasutamisele. Reaktsiooni läbiviimine ei paku isesuguseid erilisi raskusi, ainult põlemistemp. ei tohi tõusta üle 550° , sest et siis algab NO dissotsieerimine ja NH_3 kontakt katalüsaatoriga ei tohi kesta üle $\frac{1}{100}$ sek., vastasel korral tekib vaba N . Katalüseeritava õhu ja NH_3 segu sisaldab 7–9% NH_3 ja reaktsioon toimub vist kahe valemi järele:



Umb. 4% NH_3 lämmastikust esineb ikkagi vaba lämmastikuna ja võib olla, et vaheühenditena tekib HNO (nitroksüül).

NO ja NO_2 üleviimine salpeeterhappeks sünnib, nagu Birkeland-Eyde viisi puhul kirjeldatud. Uno Kassneri nitroksaani-meetod tarvitab katalüsaatorina Ba plumbaadi ja manganaadi segu, reaktsioonitemp. on $260-450^\circ$ ja produktina esineb $Ba(NO_3)_2$. Katalüsaatori regenereerimine on hõlpsasti läbiviidav.

Frank-Caro NH_3 valmistamise viis.

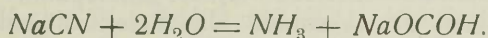
Haber-Bosch'i meetodi kõrval on ta tänapäev kõige tähtsam ja baseerub järgmistel valemitel.

- 1) $CaC_2 + N_2 \rightleftharpoons CaN_2C + C$ (temp. 1000/1100°)
- 2) $CaN_2C + 3H_2O = CaCO_3 + 2NH_3$.

Esimese reaktsiooni puhul tarvitatakse aktivaatorina ehk katalüsaatorina $CaCl_2$ ja et CaN_2C otsene tarvitamine väetuseaineks mitmel põhjusil mitte otstarbeline ei ole, siis viiakse ta N teise valemi järgi üle NH_3 -eks, mida võib edasi mitmete viiside järele üle viia ühenditeks, mis on soodsad tarvitamiseks põllurammuna. Näit. saadakse $NH_3 + CO_2$ soendamisel 135—150° temp. karbamiidi (kusiaine) või aga $(NH_4)_2CO_3 + CaSO_4$ omavahelise reageerimistulemusena: — $(NH_4)_2SO_4 + CaCO_3$.

Ka nitriide ja tsüaniide on ajutiselt tarvitatud NH_3 valmistamiseks ja erilise huviga jälditi omal ajal meetodeid, mis töötasid AlN ja Ba_2N_3 -ega; esimesel juhul (= Serpeck'i meet.) loodeti ühiselt kätte saada puhast Al_2O_3 , kuna teise meetodi järele Ba ikka jälle pidi regenereruma ja sellega tasuvuse kindlustama.

$2Ba_2N_3 + 9H_2 = 2Ba_3 + 6NH_3$. Need viisid ei etenda senini tulunduslikult mingit osa, kuna Thorsell'i tsüaniidimeetod on osutunud eluvõimeliseks — teatavil kohalisil tingimusil. Põhimõte on järgmine: Rauavaram, puusüsi ja sooda vormitakse brikketideks ja kuumendatakse elektriühjus, mida läbib N . Tekkinud $NaCN$ seebistub vees kõrgemal temp. ja 5—8 atm. rõhumisel:



Tasuvuse eelduseks on: odav elekter, N ja puusüsi; jätised pöörduvad tööstusse tagasi või esinevad kõrvalproduktina, ja sel kombel on tehniliselt rahuldav ringprotsess saavutatud.

1923. a. oli üldine turule saadetud seotud N hulk 900 000 t ja sellest: 45% tšilisalpeetri, 25% $(NH_4)_2SO_4$ (destilleerimisest), 14.6% Haber-Bosch'i, 13.7% $CaCN_2$, 1.2% Birkeland ja Eyde ning 0.5% teiste meet. järele saadud ühendide kujul.

Tehniliste meetodite abil saavutatud N -ühendite hulk paistab looduse-majanduses olevat üsna väikese tähtsusega, kui võrdleme teda lämmastikuühendite hulgaga, mis tekivad atmosfääris elektri toimel (= umb. 400 milj. t) ja maapinnas bakterite kaasabil, kes teotsevad vabalt või sümbioosis teatavate taimeliikidega (*Leguminosae*). Soodsail tingimusil on kindlaks tehtud kuni 30 kg-ni ulatuv seotud N produktsioon bakterite abil tiinu kohta aasta jooksul. Tehniliselt saadud N -ühendite paremus seisab aga eeskätt selles, et neid võib seal tarvitada, kus on olemas ilmne puudus, kuna inimese poolt võimalik mõjuavaldamine looduses toimuvasse reaktsioonesse on senini õieti piiratud.

Soolahappe ja kloori valmistamine.

turu nõudmine on elavam ja suurem osa HCl valmistatakse iseseisvate viiside varal, milledest mõned kuuluvad katalüseeritud protsesside hulka. Üldise produktsiooni kohta puuduvad uuemad andmed, arvatavasti ei ulatu toodang mitte üle 0,5 milj. t.

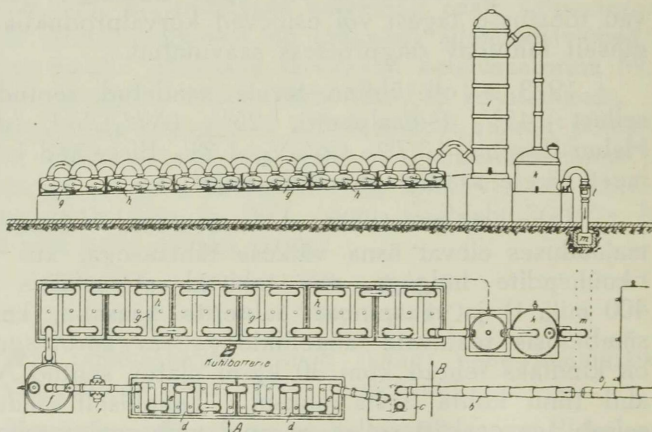
Tähtsamad valmistamisviisid käivad järgm. reaktsioonide järele:

1. Leblanc'i viis: $NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl$
 $NaHSO_4 + NaCl = Na_2SO_4 + HCl$.
2. Hargraeves'i viis: $2NaCl + SO_2 + O + H_2O = Na_2SO_4 + 2HCl$.
3. Weldon-Pechiney viis: $MgCl_2 + H_2O = MgO + 2HCl$
 (500—510°).
4. Katalüütiline viis: $2H_2O + 2Cl_2 = 4HCl + O_2$.

Viimase puhul tarvitatakse katalüsaatorina sütt, mille juuresolekul tekkinud hapnik põleb CO -ks või CO_2 -ks. Pole veel selge, kas etendab katalüsaatori osa süsinik või igas söes leiduvad raua-oksüüdid. Hariliku puusöe tarvitamisel toimub reakts. 600° temp., koksiga 450° ja aktiivse söega 350° temp.

5. Sünteetiline viis: $Cl_2 + H_2$ (katal. süsi) $= 2HCl$. Mõlemad gaasid voolavad molekulaarses vahekorras reaktsiooniruumisse, kus järgneb nende rahulik põlemine HCl -ks, kontaktis söega.

Viimased meetodid väärivad erilist tähelepanu, sest et nad avasid soodsa võimaluse ära kasutada alkaalielektrolüüsil tekkivat Cl_2 ja H_2 . Põlemissoojust võib muidugi kütmiseks ära kasutada. Protsesside läbiviimiseks on olemas mitmesugused — osalt mehhaniseeritud — sisseaadud ja eriti tähtis on HCl agressiivse loomuse tõttu ehitusmaterjalide küsimus. „Volvic-laava“, tõrvaga immutatud šamott- ja liivakivi, happekindlad rauasordid ja prodoriit (patent. aine) ning põlet. savi oleksid materjalide hulgast nimetada kõige tähtsamaina. Happe kondensimine pole mitte teostatav ainult har. absorbeerimistornides, sest et veega ühinemise tagajärjel vabaneb soojus, mis ära aurutaks osa tekkinud happest; kondenseerimiseks tarvitatakse suure



20. joon. Cellariuse turillid. a — reaktsiooniruum; A — jahutamisturillid, B — absorbeerimis- ning kondenseerimisturillid, 1 — lahja gaasi absorbeerimistorn.

jahtumispinnaga kivinõusid = turille, millede parim tüüp on Cellarius'e turill. Kondenseerimiseks tarviliiku — võrdlemisi keerulise — sisseseade skeemi Cellarius'e turillidega näitab 20. joon.

Harilik soolahape sisaldab 24–28 % HCl , konts. = 16–18 Bé.

Konts. " " 39 % " " 23–24 „

Kõige kangem „ „ 45 % „ „ —

Soendamisel kaotab lahja HCl vett ja kangemast lendub HCl gaas, 110° ja 760 mm puhul destilleerub mõlemaist hape, milles 20.24 HCl ja mis vastab hüdraadile: $HCl + 8H_2O$.

Kloori nõudsid enne peaaesjalikult kloorlubja ja pleekimislahuste tööstused, tänapäev tarvitavad kloori suuremal määral veel mitmed keemia-tööstused kloreerimiseks, lõhkeainete valmistamiseks ja inglistina (*Sn*) kättesaamiseks tinutatud pleki jätistest. Kõige suurema hulga Cl saadavad turule alkaalielektrolüüsi-tööstused, kuid ikkagi tähtis osa valmistatakse veel mitmete meetodite järele neis tööstustes, kus HCl saadakse odava kõrvalainena, ei leia aga vastavat turgu.

Vana Weldon'i viisi järele töötavad ainult mõned üksikud vabrikud, olgugi et ta on keemiliselt aja jooksul igapidi hästi välja arendatud. Suurem tähtsus on veel Deacon-Hurter'i puhtkatalüütilisel meetodil. Katalüsaator on $CuCl_2$ ja ta kandjaina tarvitatakse telliskivi-tükke või põletatud savi kerasid, kontaktparaadi moodustavad raudtorud ja reakts. temp. on umb. 400°. Aparaadisse juhitakse kuivatatud HCl gaasi ja õhu segu ning otsustava tähtsusega on täielik H_2SO_4 puudus HCl -gaasis, sest et ta esineb siin katalüsaatorimürgina ja redutseerib ka Cl jälle HCl -iks tekkiva SO_2 kaudu: $Cl_2 + SO_2 + 2H_2O = 2HCl + H_2SO_4$.

Reakts.: $4HCl + O_2 \rightleftharpoons 2Cl_2 + 2H_2O + 14.7 \text{ kal.}$

on muidugi pöörduv ja suurema H_2O -sisalduse korral — kui gaasid pole hästi kuivatatud — kaldub tasakaal pahemale poole. Vastavalt valemile

$$\frac{[HCl]^4 \cdot [O_2]}{[Cl_2]^2 [H_2O]^2} = k \text{ peab } Cl\text{-i konts.}$$

reakts. gaasides tõusma, kui kasvab hapniku konts., kuid hapniku juurdelisamine õhule ei tasu ennast tulunduslikult.

Elektrolüüt-kloor sisaldab kuni 2 % CO_2 , Weldon'i viisi järele läheb umb. 60 % kloorist $CaCl_2$ kujul kaduma. Deacon'i meet. lubab mittereageerunud HCl osa jälle kätte saada, kuid kloor on lahjendatud õhulämmastiku ja hapnikuga.

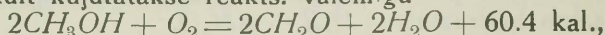
Suur osa kloori läheb turule vedela kloori kujul teraspommides. Puhas kloorigaas muutub —37° temp. ja 760 mm puhul vedelikuks, 20.85° temp. on vedela kloori rõhumine = 6.8 atm.

Mõnede orgaaniliste ühendite katalüütiline valmistamine.

Nende viiside tulunduslik tähendus kasvab iga aastaga sellepärast, et nad võimaldavad mitmeid aineid palju odavamalt kätte saada kui vanad meetodid ja avavad tee päris uute ja tehniliselt tähtsate saaduste valmistamiseks.

Formaldehüüd on suurepärase antiseptik, tarvitatakse veel org. värvide tööstuses, kunst-parkainete, kunstvaikude ja mitmete teiste ühendite valmistamisel. Esimesena konstateeris W. Hofmann 1868, et õhu ja metanooli segus tekib CH_2O , kui nim. segu kokku puutub hõõguva plaatinatraadiga, ja esimese hästi töötava aparatuuri pakkus 1908 I. Orloff.

Lähteaineks on metanool, milles ei tohi olla üle 1% atsetooni; metanooli ja õhu segu (suhe 1.15:1.0) aetakse kontaktaparaadisse, milles katalüsaatorina on tarvitusel vask- või hõbetrtaat-võrgust katalüseerivad osad. Harilikult kujutatakse reakts. valemiga



kuid see ei vasta faktilisele reakts. käigule. Arvatavasti on esimene katalüüsi faas: $CH_3OH = CH_2O + H_2 - 27.9 \text{ kal.}$, kuna hapnik oksüdeerib Cu, mis siis redutseeritakse jälle aktiivseks vaseks vesiniku, CH_3OH , CH_2O ja CO ärapõlemisel. Tõenduseks sellele vaatele on asjaolu, et reakts.-produktis pole iialgi leitud sipelgahapet, mis peaks tekkima esimese valemi maksvuse korral.

Peareakts. kõrval käivad mõned teised reakts.; üldine saak on 75% teoreetilisest, produkt esineb 35–40%-lise formaldehüüdina (= formaliin), millele juurde lisatakse ca 12% CH_3OH , et ära hoida polümeriseerumist. Katse-ajajärgus on formaliini valmistamine valemi järgi: $CH_4 + CO + H_2O = CH_3OH + CH_2O$.

Atseetaldehüüd, äädikhape ja etüülalkohol.

Vastavad katalüütilised valmistamisviisid on välja töötatud sõja vältel, kui kõik kannatasid äädikhappe ja atsetooni puudust. Lähteainena esineb C_2H_2 — saadud kaltsiumkarbiidist. C_2H_2 läbib kuuma, lahjendatud H_2SO_4 , milles on lahustatud katalüsaator $HgSO_4$; reakts. on välja arendatud ringreaktsiooniks, — gaasidest eemaldatakse jahutamisega tekkinud CH_3COH , kuna C_2H_2 , mis mitte pole reageerinud, pöörab tagasi aparatuurisse. Analoogselt saadakse siis CH_3COH -st äädikhape ja viimasel ajal on korda läinud otsekohe üle viia C_2H_2 äädikhappeks, juhtides gaasi 96%-lisse äädikhappesse, milles lahustatud on katalüsaatoritena $HgSO_4$ ja V_2O_5 . Teatavaid raskusi pakub veel katalüsaatorite regenereerimine, kuna aparatuuri küsimus on leidnud rahuldava lahendamise spets. sulatise „duriron'i“ ($FeSi$ -sulatis) tarvitusele võtmisega.

Äädikhappe naatriumist saadakse kuumendamisel elektriahjus ja CaO juuresolekul otsekohe atsetoon, CH_3COCH_3 , ja kõrvalainetena veel Na_2CO_3 ja $CaCO_3$ ¹⁾.

Atseetaldehüüdi võib muidugi taandamisega kergesti üle viia etüülalkoholiks, kuid tähtsam viis viimase valmistamiseks on etüleeni katalüütiline ümbertöötamine. Etüleen leidub koksimisgaasides (1.5–2% ja veel 0.2–0.5 ta homolooge); hoolega puhastatud gaasist võib C_2H_4 hästi välja püüda H_2SO_4 -ga kohaste katalüsaatorite (Cu_2O , Cu_2Cl_2) juu-

1) CH_3COCH_3 on ka otsekohe äädikhapest kättesaadav, kui viimast lasta 450° juures üle $CaCO_3$.

resolekul. Reakts. loomus vajab veel lõplikku selgitamist, igatahes tekib $SO_4HC_2H_5 \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2SO_4$, mille seebistamine veega annab etüülalkoholi, ja kui vee asemel tarvitada alkoholi, siis osutub etüüleeter.

1. $C_2H_5HSO_4 + H_2O = C_2H_5OH + H_2SO_4$
2. $C_2H_5HSO_4 + C_2H_5OH = C_2H_5OC_2H_5 + H_2SO_4$.

100 kg etüleeniga küllastatud H_2SO_4 annavad 23 l alkoholi. H_2SO_4 küllastamine C_2H_4 -ga peab läbi viidama alla 35° ja katalüsaator võetakse 4% — arvatud H_2SO_4 kohta. Sel teel saadud alkohol võistleb hinna poolest käärimisalkoholiga.

Kõige elavamat huvi väärivad CO ja H_2 segude katalüüs. On kätte saadud väga mitmekesised produktid, sest nende loomus oleneb reaktsiooni füüsikalistest tingimustest, gaaside segust, reakts. kestusest ja veel suurel määral katalüsaatorist. B.A.S. vabrikud algasid 1923 sel viisil metanooli sünteesi ja see kaup on nüüd palju odavam kui puudestillemisest saadud puupiiiritus¹⁾. Eespool oli kõne Fr. Fischer'i süntoolist ning süntiinist ja süsivesinikkude sünteesist vesigaasist ja teistest $CO + H_2$ segudest käesoleval aastal. Viimasel leiutusel on veel selle poolest erakorraline tähendus, et siin on katalüüs teostatud haril. rõhumisega, kuna senised meetodid töötasid kõrgemate rõhumistega, mis põhjustab tööstuses teatavaid raskusi ja lisakulusid. Reakts.-produkt sisaldab gasooli, bensiini, petrool, süsivesinikke, kõrg. parafiine ja määreõlisid, katalüseeritav gaas ei tohi sisaldada S -ühendeid. Seniste andmete põhjal võib arvata, et uue viisi tulunduslikud küsimused leiavad varssi rahuldavat lahendamist, millega siis vedelate põletusainete probleem kaotaks oma hädaohtliku ilme eriti veel siis, kui Bergius'e või teistele tema printsiiibil põhjenevaile meetoditele avaneb tulundusliku läbiviimise võimalus.

Rasvade ja õlide katalüüt. hüdreerimine.

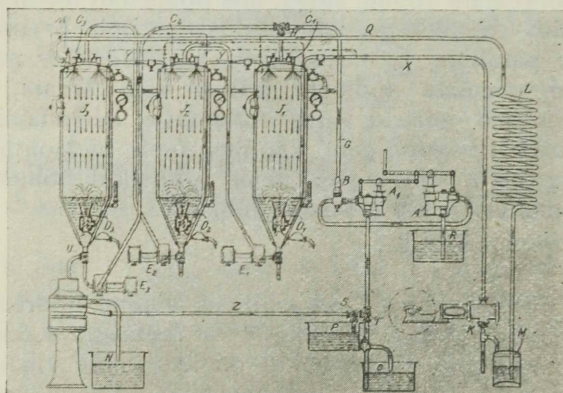
Mitmesuguste orgaaniliste ainete hüdreerimine vaba vesinikuga ja kohaste katalüsaatorite juuresolekul on üks kõige viljakamaid uuemaid töötamisviise. Tema varal on avanenud võimalus teostada keemil. reaktsioone ja sünteesi, millega läbiviimine oli enne raske või isegi võimatu, võrdlemisi kergesti ja tulunduslikult rahuldava tagajärjega, ning teisendada alaväärtuslikke aineid kõrgeväärtuslikuks turukaubaks.

Hüdreeritavad on enam-vähem kõik n. n. küllastamatud ained, milledes leiduvad: $C=C$, $C \equiv C$, $N=N$, $C=O$, $N=O$ rühmad ja Cl ning Br derivaadid, raskemalt $CO-$ ja $N \equiv C-$, sest et sel korral esinevad sageli lagunemine ja polümerisatsioonid. Tähtsat osa etendavad jällegi katalüsaatori tarvitamise viis ja iseloom ning reakts. tingimused. Alguses tarvitati Pt , Pd ja Os , pärastpoole Ni , Cu , Fe ja nende oksüüde, kuna viimasel ajal huvitavad komplekskatalüsaatorid, näit. $NiAl$ - ja $NiMg$ -topeltsilikaadid, Ni -boraat j. t. Metallide hüdroksüüdid sadestatakse nende soolade lahustest vastavate kandjate peale (asbest, ränihiib, põletatud savi

1) Hiljemalt on sama vabriku poolt ka butanooli sünteetiline valmistamine üles võetud, — butanool esineb tähtsa lahustajana.

jne.), viiakse üle kuumendamise teel oksüüdideks ja taandatakse vesinikuga kolloidmetalliks. Reakts. iseloomu kohta oldi alguses arvamusel, et aktiivse tegurina esinevad metallhüdriidid, kuid pärastised uurimised näitasid, et eriti rasvade hüdreerimisel on tarvis ka hapnikku, nii et vähemalt viimasel korral on aktiivne tegur arvatavasti vesiniku ja metallioksüüdi kompleks. Sageli mõjuvad reakts. käigusse päris üllatavalt mitmesuguste — nähtavasti täiesti kõrvaliste — ainete lisad, näit. läks korda J. Raschig'il 1907 teostada väga efektselt hüdrasiini, $H_2N=NH_2$, katalüüsi $NH_3 + Cl$ segu hüdreerimisel — liimi, glütseriini ja suhkru juuresolekul.

Tulunduslikult ja tehnoloogiliselt seisukohalt on alaväärtuslike rasvainete (kalarasvade) ja õlide hüdreerimine kõige tähtsam siia kuuluvast tööstusharudest. Peale seda, kui Sabatier ja Senderens olid avaldanud oma uurimised lenduvate org. ainete hüdreerimise kohta, läks W. Normann'il 1902 korda küllastamatute rasvade katalüüt. hüdreerimine, kuid alles 1911 asutati esimene suurtööstus, millest selgub, kuivõrt suuri raskusi oli tarvis ületada laboratoorsete katsete üleviimisel tegelikku tööstusse. Nüüd on olemas mitmed hästitöötavad sisseseadud, mis funktsioneerivad enam-vähem



21. joon. Wilbuschewitsch'i hüdreerimisaparatuur.

rib sissepressitud vesinik 100–160° (õli iseloomu järgi madalam või kõrgem temp.) ja ca 8 atm. juures. Õli pumbatakse esimesest autoklaavist teise ja edasi kolmandasse, kus reakts. lõpule jõuab, samasugune on ka vesiniku teekond. Viimasest autoklaavist jookseb hüdreerimisprodukt separaatorisse F, kus eraldatakse õli ning katalüsaator, ja ära kasutamata vesinik läheb jahutaja L ja pesija M kaudu tagasi aparatuuri.

Reakts. vältus on ca 1 tund, värsket Ni katalüsaatorit on tarvis ca 1%, vananenut vastavalt rohkem; igas autoklaavis tõuseb rasvaine sul. täpp küllastumise puhul ca 15° võrra. Tasuvuse suhtes etendavad tähtsat osa: katalüsaatori regenereerimine ja vesiniku hind, millest tarvitatakse näit. ühe kg õli happe hüdreerimiseks = kõvendamiseks 85 g ja ühe kg klupanoonhappe kohta 348 g.

automaatselt ja võrdlemisi hea ülevaate nende loomuse kohta pakub M. Wilbuschewitsch'i aparatuur 21. joon. $I_1 - I_3$ on reakts. autoklaavid, R — rasva-anum, O — katalüüt. emulsiooni reservuaar, A ja A_1 on toitmispumbad, millede abil õli ja katalüsaatori emulsioon pressitakse segajasse B, mille kaudu segu voolab teatava surve all autoklaavi tolmustatud kujul. Võimalikult hästi dispersegeeritud õliga reagee-

Suurt huvi pakuvad uurimised eesmärgiga selgitada, millest oleneb eeskätt metallide katalüüsimisvõime. Senine arvamine kaldub sennapoole, et vesiniku korral on katalüüs ioonide reakts. ja et nendel elementidel on parem katalüütiline võime, millede ioonidel on väiksem raadius ja suurem elektronide arv.

Vedelaist õlidest saadud kõvad rasvad on puhtad ained, maitseta ja lõhnata; neis puuduvad muidugi vitamiinid ja inimese toiduks tarvitatakse neid ikka segatult looduslike õlidega või pehmete rasvadega, eriti just margariinitööstuses. Et niklisoolad on kanged mürgid, siis on nende kõrvaldamine kõvendatud rasvadest teatava miinimumini (1 kg-is 1 mg) sunduslik; nad tekivad ainult sel korral, kui katalüüeeritavad õlid sisaldavad üle 0.2% vabu happeid. Niklit tarvitatakse 0.5—1.0% arvatud rasva kohta, *Pt*, *Pd* ja *Os* ainult 0.002—0.001%. Viimasel ajal on korda läinud hüdreerimise läbiviimine madalamais temp.-ides *Ni*-karbonaadi, formiaadi, boraadi ja ka *Ni*-karbonüüli abil, kuid tegelikus tööstuses on praegu ikkagi peamiselt kolloidne *Ni*-metall tarvitusel, mille valmistamine toimub mitmete — osalt sala- — meetodite järele.

Kõvendatud rasvade tarvitamisega on rasvainete analüüsimine muutunud veel keerulisemaks kui ta oli, sest et haril. rasvade määramisarvud ei luba enam kindlat otsust rasvade päritolu kohta — eriti joodi arv on oma endise tähtsuse kaotanud. On katalüüsi temp. olnud üle 200°, siis vaigustuvad ka fütosteriin ja holesteriin, mis on iseloomustavad taime- ja loomarasvadele.

Süsivesinikkude hüdreerimine.

Fenooli ja tema homoloogide hüdreerimine Sabatier meetodi järele annab tehniliselt väärtuslikke rasvade, vaikude, kautšuki ja seepide lahustajaid: Tähtsamad nendest on heksaliin ja metüülheksaliin. Analogaalselt saadakse naftaliinist tetraliini, $C_{10}H_{12}$, ja dekaliini, $C_{10}H_{18}$. Mõlemaid valmistatakse 1917. aastast peale ja tarvitatakse — eriti tetraliini — tärpentiinõli aseainena ja edasi lõhkeainete-, värvide-, arstirohtude-, määreõlide-tööstustes ning mootoriõlina.

Teatavaid raskusi pakub veel destilleerimistõrvade produktide hüdreerimine; tekivad pigiained ja väävliühendite sisalduse korral inaktiveerivad viimased katalüsaatori.

Käesolevasse peatükki kuulub teatavas mõttes ka määreõlide omaduste parandamine. Tänapäev tarvitatakse peamiselt nafta ümber töötamisest saadud määreõlisisid, mis on odavad ja heade määre omadustega haril. temp.-is. Kuid nende määrimisvõime langeb kiiresti tõusva temp.-iga, mis põhjustab omalt poolt suuremat õlitarvitust selleks, et kindlustada masinate ja transmissioonide korrapärase funktsioneerimise. Määrimisvõimega ühes langeb ka õlide viskoossus ja viskoossuse stabiliseerimiseks on nüüd uuemal ajal väga huvitav parandamisviis — voltoliseerimine — tarvitusel. Selle printsiip on järgmine: Aparaat on lamav silinder, milles isesugune segaja; segaja pöörlevate osade vahel on *Al* ja rauapurust pressitud elektroodid, millede vahel käib tasane elektrilahendumine (Glimment-

ladung). Silinder täidetakse umbes pooleni õliga ja vabas osas on H või N või Ar ehk ka õhk, ja temp. hoitakse $60-80^{\circ}$ vahel. Segajad tõstavad õli enam-vähem dispergeeritud kujul elektroodide vahele ja siin sünnib siis — arvatavasti elektronide ja ioonide mõjul — õli omaduste teisendamine. Tekivad kolloidsed ja polümerisaadid ning, vaba vesiniku abil, uued küllastatud ained, mis kõik tõstavad ja stabiliseerivad õli venivust. Need on n. n. voltoolõlid. Määreõli omadustest oleneb masinate ja mehhanismide kasulik tegur, halva õli tarvitamine võib põhjustada isegi mitmekümneprotsendilist mehaanilise jõu kadu. Määrimisvõime oleneb muu seas õli adhesiooni omadustest ja tema pindpingest. Mida madalam õli pindpinge, seda parem ta määrimisvõime. Õlikiht masinate liikuvate osade vahel hoiab ära metallide otsese kokkupuutumise, mille tagajärg oleks äärmisel korral nende sulamine, ja teatav protsent mehaanilisest energiast kulub õli vähema või suurema sisemise hõõrumise ületamiseks. On kindlaks tehtud, et näit. õlihappe korral jätkub bimolekulaarsest õlikihist (paksus $4 \cdot 10^{-7}$) korralikuks määrimiseks. Umbes 50 aasta eest tarvitati ainult taime- ja looma-rasvaineid, mis nüüd on selleks otstarbeks liiga kallid. Erakordselt on ehk veel tarvitusel mõned taimeõlid ja kõige peenemate mehhanismide jaoks kondiõli. Kõige viskoossem on riitsinusõli ja tema katalüütiline polümeriseerimisprodukti — flo-ritsiini — tarvitatakse mineraalõlide viskoossuse tõstmiseks ning stabiliseerimiseks. Suurepärase abiaine teatava õli määrimisvõime parandamiseks on kolloidsed grafiit, mille märguvus õlide suhtes on palju suurem kui metallide oma. Tema tõstab halva õli määrimisvõime isegi kuni 20-kordseks ja hea õli oma kuni 9-kordseks. Käesolevas tööstuste mehhaniseerimise ajajärgus on määreõlidel suur tulunduslik tähendus ja mõju tööstuste tasuvusse.

Õlide katalüütiline oksüdeerimine.

Hapendamisreakts. on palju keerulisem kui hüd-reerimine, tulemustena esinevad suuremalt osalt kolloidse iseloomuga kompleksühendid ja reakts. võib minna kuni täieliku õlide ärapõlemiseni. Tehnoloogiliselt huvitavad värnitsa, linoleumi ja n. n. stand-oi'i valmistamine. Värnitsaks nimetatakse prepareeritud õli, mis kuivab õhu käes — õhukese kihina — vähemalt 24 tunni jooksul, mittekleepuvaks, elastiliseks kihiks. Tekkinud uut ainet nimetatakse linoksiiniks; ta on tihe vee ja õhu suhtes ja võrdl. hea vastupidavusega atmosfääriliste mõjude vastu. Parimad algained on linaõli ja hiinapuu õli, mis kuuluvad n. n. kuivavate õlide hulka, tähendab, nad kuivavad ka ümbertöötamatult, kuid ainult mitme päeva ($3\frac{1}{2}-6$) vältel. Kuivamise kiirendamiseks keedetakse või soendatakse õlised ühes $1-3\%$ Pb või Mn õli- või vaikhapete seepidega (sikatiivid ja resinaadid). Viimased lahustuvad õlides ja esinevad pärastpoole hapendamise katalüsaatoritena. Värnitsat tarvitatakse peaaesjalikult värvimistöde juures ja lakitööstuses; on olemas vedelad ja paksemad, heledamad ja tumedamad sordid, vastavalt nõudmistele, odavamad sisaldavad sageli kolofooniumi ja teisi odavaid lisandeid, mis ta väärtust alandavad.

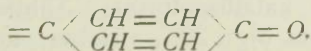
Linaõli ja värnits on kolloidsüsteemid. Senini pole teada, mis esineb neis süsteemides hajuva faasina, ja veel enam puudulik on kuivamisnähtuse selgitamine, sest pikema aja vältel kuivab värnits ka õhupuudusel. Arvatavasti on siin tegemist 1) hapendumisega, 2) polümeerisearumisega ja isomeriseerumisega ning 3) osalise ärapõlemisega; ikkagi tekivad õlide hüdrolüüsi tõttu ka vabad happed, mida tuleb värnitsa tarvitamisel silmas pidada. Haril. tingimustel esineb vist oksüdeerimine peareaktsioonina, oksüdeerimisained — koagulaadid — lahustuvad värnitsas ja põhjustavad ta koaguleerumist — kuivamist.

Värnitsa- ja õlilakkide-tööstused on kujunenud väga tähtsaks tööstusaladeks, ühenduses elektrotehnika-, aviaatika- ja automobiilitööstustega. Laki saamiseks lahustatakse värnitsas või õlides vastavais temp.-ides looduslikud või kunstvaigud¹⁾, milledest on tähtsamad: kopaal, damara, šellak, mastiks, sandarak, gurjun, kolofoonium, asfalt, albertool ja kumaroon. Parimaiks lakkidest loetakse praegu tokiool-lakke ja kõige väärtuslikum on jaapanilakk, mis kuulub aromaatiliste ühendite hulka ja selle tõttu ei muutu hüdrolüüsi puhul nii kui triglütseriidide lakid. Lakitööstusel on tänapäev veel puhtempiiriline iseloom.

Linoleumitööstuses tarvitatakse värnitsa kuivamisest saadud linoksiini — Wolton'i- või Parnacott-Taylori meetodi järele linaõlist, MnO või ZnO või Fe_2O_3 juuresolekul ja õhu läbipuhumisel keedetud n. n. mustõli. Ühel või teisel viisil saadud linoksiin sulatatakse kokku vaikainetega (= tsement), valminud ja jahvatatud mass segatakse mitmesuguste lisanditega, näit. korgipulbriga, saepuruga jne., homogeniseeritakse, pressitakse ja jahvatatakse peeneks pulbriks, mis siis kinnitatakse sooja pressimisega vastupidava riide peale. Järgneb värvimine ja lakkimine. Kõige parem linoleumikaup on n. n. „inlad“, haril. granitool — linkrusta.

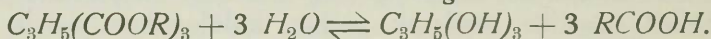
Stand-oil — litograafiavärnits keedetakse linaõlist 250—300° temp.-is õhu puudusel, segamine teostatakse inertgaasi läbipuhumise varal. Siin on tegemist polümeerimisreaktsioonidega: mida kauemini kestab keetmine, seda paksemaks osutub õli. Huvitav päevakorra küsimus on siis veel süsivesinikkude hapendamine rasvhapeteks õhuga või puhta hapnikuga. Kui tarvitatakse õhku, siis ka katalüsaatorit, näit. Mn -steraat, Zn -steraat j. t., temp. kõigub 120—160° vahel, otsustavaid resultate pole seni veel kätte saadud.

1) Albertool, tehniline kamper ja bakeliit esinevad tänapäev tähtsamate kunstvaikudena. Bakeliit on Bakeland'i leiutus; ta valmistatakse fenoolist ja formaldehüüdist, vastava katalüsaatori abil kõrg. temp. Kolmeastmelise polümeerisearimis- ja kondenseerimisreaktsiooni tulemustena saadakse kolm produkti: bakeliit A, B, ja C. Esimene lahustub alkoholis ja atsetoonis, B on plastiline, kuid mittelahustuv ja C on kõva aine, hea isolator ja kõrge keemilise ning termilise vastupidavusega. Kui reakts. läbi viiakse leelises keskkonnas, siis tarvitatakse üksikute produktide kohta nimetusi resool, resinool ja resiit. Hapus keskkonnas valmistatakse fenoolidest ja formaldehüüdist juveliiti ja novolakki. Missugused ühendid moodustavad neid vaikaineid, pole veel selgeks tehtud, arvatavasti etendab resiidis tähtsat osa rühm



Rasvainete seebistamine rasvhapeteks ja glütseriiniks.

Katalüütilise reaktsioonina on seebistamine 1851 de Milly poolt tööstuse ulatuses toime pandud. Tema tarvitas abiainena CaO , mille asemele astusid pärastpoole ZnO ja MgO . Neid katalüsaatoreid võetakse 0.5—1.0%; kõige parem on ZnO (haril. ühes Zn -ga, mis taandab värvolluseid) ja MgO -il on see hea külg, et reakts.-produktis ei teki takistavaid emulsioone. Seebistamine viiakse läbi suurtes autoklaavides, soendamine sünnib vee-auru abil ca 170—180° ja 8—10 atm. ja reakts. kestus on ca 8 tundi. Suurem osa seebistub võrdl. kiiresti ja reakts. astub tasakaalu, kui on ~97% rasvast seebistunud. Autoklaavid ehitatakse vasest või rauast, mis seestpoolt homogeenselt kaetud seatinaga või happelikindlast rauast = termosiliid. Seebistamise üldine valem on triglütseriidide korral:



R = rasvahappe radikaal. Saadud produktid ei ole nüüd muidugi mitte veel puhtad ained, vaid nõuavad põhjalikku puhastamist. Rasvahappeid pestakse veega ja H_2SO_4 -ga, kuivatatakse auruga 120° ja destilleeritakse lõpuks kuumendatud auruga vaakuumis 350°. Rasvahapete segust eraldatakse siis peamiselt steriin-, palmitiin- ja oleiinhapped kristalliseerimise ja pressimise teel. Tooresglütseriini vesilahus on 10—15%-line, haril. keedetakse teda esiti $Ca(OH)_2$ -ga (rasvade eemaldamiseks), keskendatakse H_2SO_4 -ga ja filtritakse mehaan. mustuse kõrvaldamiseks. Järgneb kontsentrimine vaakuumis 200—300°, filtrimine söefiltrites ja kokkukeetmine vaakuumis 29—30° Bé-ni. Selle tehnilise glütseriini korduv destilleerimine annab päris puhta kauba.

Rasvahapped lähevad küünla- ja seebitööstustesse, glütseriinil on hea turg ja suurem osa tarvitatakse ära nitroglütseriini-tööstustes.

Triglütseriidide seebistamine on astmeline reakts., ta toimub di- ja monoglütseriidide kaudu. Peab oletama, et rasvad on vähesel määral vees lahustuvad, sest teisiti ei või endale reakts. ette kujutada. Lahustunud rasvadest tekkivad seebid tõstavad siis rasvade lahustuvust, ühtlasi neid emulgeerides.

Aluselise seebistamise kohta on üles seatud valem:

$$k = 1/t \cdot \frac{1}{3} \frac{BC}{A-B} \ln. \frac{BC}{3AD}$$

A = rasva konts. reakts. alguses B = konts. aja t. järele
 $B = OH$ ionide „ „ „ D = „ „ „ „

Peale kirjeldatud autoklaav-seebistamisviisi on veel tarvitusel mõned uuemad meetodid. 1) Twittchelli meetodi katalüsaatorina esineb n. n. Twittchelli reaktiiv, millest rasvale juurde lisatakse 0.3—3.0%; seebistamine teostatakse lahtistes puunõudes ja võrdl. lühikese aja vältel, seebistamiskraad = 94—97%.

Reaktiivi valmistamiseks sulfureeritakse õlihappe- ja naftaliinisulatis 40° juures, ta koostub kahest osast, milledest üks emulgeerib rasva, kuna teine esineb seebistamise katalüsaatorina. Tähtis on seebistamise vältel vee hulk reakts. massis, ta olgu 20% ümber, suurema % korral inakti-

veerub katalüsaator. N. n. kontaktreaktiiv on parem kui Twittchelli oma ja saadakse teatavate naftaõlide sulfureerimisest.

2) Fermentatiivne meetod. Sel korral kasutatakse rasvade seebistamiseks orgaan. katalüsaatorit = entsüüm lipaasi hüdrolyseerivat võimet. Lipaasid leiduvad suuremal hulgal taime *ricinus offic.* seemneis, millede ümbertöötamine annab n. n. „fermenti“. Et kõik entsüümid on tundlikud kõrg. temp. vastu, siis on fermentatiivne seebistamine läbiviidav ainult 40–45° temp.-is.

Rasvad emulgeeritakse 30–40% veega, milles 4–8% (arvutatud rasva kohta) fermenti, CH_3COOH juurdelisamisega hoitakse alal kasulik pH, kuna ca 0.2% MnSO_4 ära kuluvad aktivaatorina.

Kestvus = 2–3 päeva. Lõpul inaktiveerub ferment ~ 0.25% H_2SO_4 -ga soendamisega kuni 80°-ni. Seebistamiskraad = 80–85%. Glütseriinilahuse konts. — 20%.

3) Ka Krebitz'i meetod võetagu täielikkuse pärast siia üles, olgugi, et ta — kitsamas mõttes — ei kuulu katalüütiliste viiside hulka. Rasvad segatakse 90° juures kustutatud lubjaga ekvivalentses vahekorras, lubja puhtus olgu vähemalt 90%, kloriidide ja MgO sisaldus olgu alla 1%. Umb. 24-tunnilise reaktsiooni vältel muutub segu urbseks, kergesti purustatavaks massiks, mis koostub *Ca*-seebist ja vabast glütseriinist. Ekstraheerimistornis pestakse glütseriin külma veega välja ja *Ca*-seep teiseendatakse keevas, 35%-lises soodalahuses *Na*-seebiks. NaCl kiirendab *Na*-seebi moodustumist ja teeb reakts. massi vedelamaks, glütseriinilahus osutub 10–15%-liseks.

Seega on 4 meetodit tarvitusel, ja kerkib küsimus, mis siis õieti põhjustab sel korral mitmete meetodite olemasolu? Igal meetodil on oma paremused ja puudused, ja milline antud juhul oleks kõige parem, oleneb sellest, kui palju kapitali on võimalik paigutada sisseseadusse, missugused rasvad tulevad ümbertöötamisele ja milleks kavatsetakse tarvitada rasvahappeid ja glütseriini. Autoklaav-meetodi sissesead on kallid, rasvahapete ja glütseriini omadused on head, saak ~ 90%. Twittchelli meetodi sissesead on odavam, seebistamise kestus on pikem, rasvahapped osutuvad enam-vähem värvituks, saak kuni 95%. Fermentmeetod on otstarbeline õlide seebistamiseks, reakts. vältus on veel pikem, sissesead on odav, rasvahapped ja glütseriin osutuvad omaduste poolest heaks, saak 85%. Krebitz'i meetodi sissesead on odav, produktide omadused head, kuid *Ca*-seebi ümbertöötamine teeb sageli raskusi. Ta on kohane meetod sel korral, kui rasvahapped otsekohe *Na*-seebiks ümber töötatakse.

Põhimõtteliselt on siis seebistamine veel läbiviidav veeauruga 15–18 atm. juures ja 4–12% konts. H_2SO_4 -ga ~ 120° juures, kuid neil meetodeil puudub tehniline tähtsus.

Kirjandus: R. Kreman, Anwendung physik.-chem. Theorien auf techn. Prozesse. G. Woker, Die Katalyse. E. Abel, Über Katalyse. K. Herzfeld, Zur Theorie der Katalyse bei homogenen Gasreaktionen. G. Lunge, Hndb. der Schwefelsäurefabrikt. G. Lunge, Hndb. der Sodaindustrie. B. Waeser, Die Luftstickstoffindustrie. M. Dolch, Die Stickstofffrage. D. Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette.

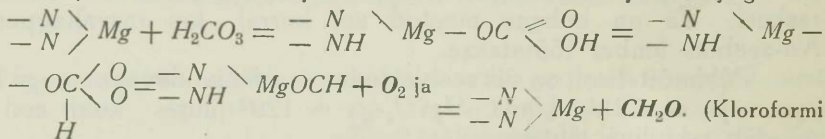
Karbohüdraatide tehnoloogia.

Karbohüdraadid on kogu ja tulundusliku väärtuse poolest kõige tähtsamad taimeriigi moodustised; tehnoloogia ülesanne on tänapäev nende väljatöötamine puhtal kujul põllutulunduse- ning metsasaadustest ja tulevikus vist — nende tehniline valmistamine, võistluses loodusega. Nende ühendite fotokeemiline süntees taime organismis ja eriti lehtedes on kõige huvitavamaid nähtusi looduses ja tema selgitamisel pole veel kuigi kaugele jõutud, olgugi, et viimasel ajal just biokeemilised uurimised on astunud etteotsa. Taimedes toimuvad nii lihtsad kui ka kõige keerulised sünteesid haril. reakts. tingimustes, kuid siiski on olemas ainult nõrgalt põhjendatult hüpoteesid reakts. loomuse kohta ja nende jälgendamisest laboratooriumis ollakse vist veel kaugel.

Karbohüdraatide sünteesi alained on CO_2 ja H_2O , reaktsiooniaparaat on rohelise lehe rakuke ja tema teguritena esinevad: päikesevalgus, soojus, protoplasma oma katalüsaatoritega, mineraalsoolad ja arvatavasti veel teised mõjud; kõik kokku võetud nimetatakse reakts. „assimileerimisprotsessiks“.

Enam-vähem kindel on, et esimese reakts. produktina tekib formaldehüüd, tema polümeriseerimisega võib seletada suhkrute ja teiste karbohüdraatide moodustumist ning NH_3 , väävli ja vosvori osavõttel järgneb siis tarviduse järele kõige selle lõpmatu arvu ühendite ülesehitamine, mis leiduvad taimedes. CO_2 , H_2O , päikese-energia ja lehtede roheline pigment — klorofüll — loetakse assimileerimisprotsessi tähtsamaiks tegureiks. Taimed võtavad CO_2 ja H_2O osalt õhust, osalt maapinnast. Päikese-spektri osadest on kõige tähtsamad — punane piirkond assim.-reakts. puhul, sinine — taimede üldiseks kasvamiseks ja arenemiseks ja oma sünteesilise tegevusega esinevad taimed suurepärase päikese energia akkumulaatoritena. Maakera solaarkonstant on 2 kal. minutis ühe $\square$ sm kohta, s. t. aasta jooksul 1.4×10^{21} kal. (suured kalorid) ja sellest üldisest energiast kulub ära vee aurutamiseks 23% ja assim.-protsess tarvitab tast aastas 0.0125%, kuna elusa taimestiku soojusvõime hinnatakse 3×10^{18} kal. peale.

Willstätter'i uurimised tõestavad vähemalt kahe klorofüllimodifikatsiooni esinemist, $\alpha = C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$ ja $\beta = C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$, esimene on sinikas, teine sinikasroheline ja ta katalüütilist funktsiooni kujutab W. järgmiselt:



valemist on siin ainult see osa üles võetud, mida W. loeb otse aktiivseks.)

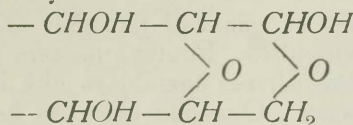
Tõenduseks väitele, et CO_2 ja H_2O taandamise tulemuseks on CH_2O , esineb n. n. assimileerimiskvotsient CO_2/O = suhe assimileeritud CO_2 ja väljaheidatud O vahel; teiste tuntud ainete tekkimisel peaks see suhe olema teine, kui katse teel kindlaks tehtud. Taandamisreakts. kõrval toimuvad taimedes mitmesugused hapendamisreakts., millede katalüsaatorina

esineb *Fe* vastavais orgaan. ühendites. Kui nüüd taimede valdav enamik tarvitab päikese valgust, siis on ikkagi olemas taimi, kes produtseerivad klorofüllil pimeduses, teised, mis võrdlemisi hästi kasvavad valguse puudusel. Teiselt poolt on teada liblikate röövikuid, kes assimileerivad õhu CO_2 ja N , kuna mikrotaimed — bakterid ja pärmid — on klorofüllita ja assimileerimisvõimetud. Need erandid esinevad taime- ja loomariigi vahelülidena.

Tehniliselt tähtsad on karbohüdraadid, mis kuuluvad suhkrute, tärklise, tselluloosi ja pentosaanide rühmadesse.

Tselluloos ja tselluloositööstus.

Umb. 50% taimede substantsist on tselluloos, enam-vähem puhtal kujul esineb ta ainult puuvilla- ja puhastatud lina kiududes, kuna teistes taimedes peamiselt adsorptiivses ehk keemilises ühenduses teiste ainetega. Tema koosseis vastab valemile $(C_6H_{10}O_5)_n$, C. Hess'i uurimiste järele on selle kompleksi struktuurelement $C_6H_{10}O_5$ ja ta keemilisi omadusi väljendab võrdlemisi rahuldavalt vormel



Enne arvati tselluloosi kolloidainete liiki, röntgenograafiliselt on nüüd ta mikrokristalliline olek kindlaks tehtud. Harilikus mõttes on tsell. mitte-lahustuv, kuid üleviidav kolloidlahusesse Schweitzer'i reaktiivi ($CuO + NH_3$) ja mõnede teiste lahustajate abil¹⁾. Lahused on optiliselt aktiivsed. Kanged mineraalhapped hüdrolyseerivad tsell. pikema aja vältel tsellobioosiks — dekstriinideks ja glükoosiks. Lühikese aja vältel kolloidiseerib teda haril. temp. juures 62.5%-line H_2SO_4 , 69.0%-line annab n. n. amuloidi, 78.0%-line muudab tselluloosi näit. paberi pärgamendiks. Lahjad, külmad alused ei mõju tselluloosisse, kuumad mõjuvad vähe kuni 135°-ni, sellest temp. peale algab lagunemine ja aluseliste ühendite tekkimine ning erakorralise kiirusega 4% $NaOH$ lahus. Kanged alused lahustavad harilikus temp. ühe osa. On aluste konts. 16—24%, siis esineb tselluloosi tursumine ja kui ühtlasi venitatakse niiti või riiet, siis omandavad nad siidisarnase läike ühes parema mehaanilise vastupidavusega. Selles seisab n. n. puuvill-kauba merseerimine. Keetmisel konts. alustes muutub osa tselluloosist oblikahappeks. Tselluloosi destilleerimisel vaakuumis tekivad muu seas ka kristalliseeruvad ained — levoglükosaanid.

Tähtsamad tsell.-ühendid oleksid järgmised: 1 tsell. + 1 $NaOH$; 2 tsell. + 1 $NaOH$; 2 tsell. + 1 KOH ; 2 tsell. + 1 $LiOH$; $[C_6H_7O_5Cu]_2$ $[Cu(NH_3)_4]$ tekib Schweitzer'i lahus; mono-, di- ja tri-nitrotsell. ja veel tsell. ja hapete estrid. Tsell.-atsetaadi seebistamine annab kristalliseeruva

1) Näit. 1.212 erikaaluga HCl -is. 30 sm³ sipelgahapet + 70 sm³ konts. HCl + 10 g $CaCl_2$ segus.

Estritest regenereeritud tsell. lahustuvad kergesti $NaOH$ -lahuses. Tehnilise tähendusega on tsell. tursumine vees eriti hapete ja teatavate elektrolyütide juuresolekul. Kuivatamine hävitab osalt tsell. tursumisvõimet ja seega muutuvad füüsikalised omadused ning püsivus keem. reaktiivide suhtes.

Tselluloositööstus. Ülesandeks on enam-vähem puhta tsell. väljatootamine mitmesuguseist lähteaineist, eeskätt paberi-, kartongi-, kunstkiudainete-, lõhkeainete, mõnede kunstainete ja lakitööstuse jaoks. Tselluloosi eraldamine teistest tooresainete osainetest on läbiviidav mitmete keem. vahendite abil.

Tähtsamate algainetena esinevad tänapäev 20—30-aastane kuuse- ja haavapuu oma pehme kiu tõttu. Puutüve luukere moodustav tsell.-raku- kesed ja tsell.-ga on adsorptiivses ühenduses ehk mehaan. seotud ligniinid, pentosaanid ja heksosaanid. Okaspuu org. osa koosseis on näit. järgm.: Tsell. 50—60%; ligniini — 30%; heksosaane — 16%; proteiinaineid — 0.7%; vaik-, rasvaineid j. t. 3—3.5%.

Ligniinde keemiline iseloom pole veel lõplikult selgunud, nähtavasti on siin tegemist terve ühendite-kompleksiga, milledest osa kuulub aromaatiliste ainete liiki ja osa alifaatliste hulka. Ligniinid suhkurduvad visalt, oksüdeeruvad kergesti ClO_2 mõjul ja lahustuvad $Ca(HSO_3)_2$ hapus lahuses ning moodustavad $NaOH$ -ga lignosulfohappe lahustavaid ühendeid. Heksosaanid (endine nimetus = inkurstid) värvuvad väävelhappe-aniliiniga kollaseks ja soolhappe floriglutusiiniga punaseks.

Sulfiit tsell.-tööstus. Selle vanema viisi isa on E. Mitscherlich, praegune töö praktika baseerub Ritter ja Kellner'i poolt loodud viisil ning kasutab puidu osainete differentsitud lahustuvust Ca -bisulfiidi-lahuses $[CaH_2(SO_4)_2]$. Tsell. lahustub soodsais reakts. tingimustes õige vähe, teised ained peaaegu täielikult 140—150° ja 4—6 atm. 4.5—5.0 %₀-lises sulfiidilahuses.

140⁰ temp.-is lahustuvad lisandid 28 korda kiiremalt kui tsell.

175 " " " 9 " " " "

275 „ „ kôik ühesuguse kiirusega.

Skemaatiline töö käik on järgm.: Koorest ja okstest puhastatud puu-
halud peenendatakse pilbasteks ja asetatakse võimalikult värskest raud-
keedukatlasse = konvertoris; katla plekk on seestpoolt kaitstud hap-
pekindla voodriga¹⁾ ja konvertorite ruumala on kasvanud aja jooksul kuni

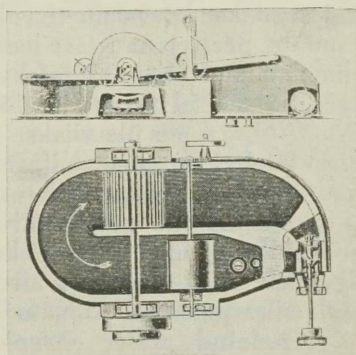
1) Vooder tehti alguses tinast — Pb , — siis happekindlast kivist, nüüd on tarvisel bakeliiti ja homogeenne tinutamine Pb -ga.

400 m³. Kuuma veeauru abil aetakse välja sulavad ja lenduvad ained (vaik, tärpentiin j. t.) ning õhk ja siis pumbatakse leeline katlasse — 1 m³ ühe m³ puidu kohta — ning tõstetakse auruga keetes temp. ja rõhk tarviliku kõrguseni. Keetmist kontrollitakse proovide keem. katsumisega ja see kestab suurtes kateldes 90—100 tundi — kokku võetud täitmis-, keedu- ja tühjendamisaeg. Järgneb punase leelise väljalaskmine, toore tsell. pesemine keeva veega, tsell. väljalaskmine ja mehaaniline läbitöötamine ning pleekimine.

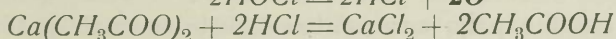
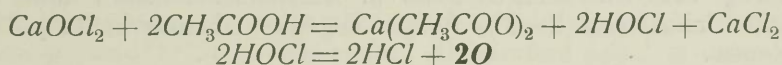
Olulisemad toore tsell. läbitöötamise masinad on järgmised: purustamis-desintegraatorid, peenendamis- ja pesemis-hollandrid, sortimissõelad ja settimis-sisseseadud.

Hollandreid tarvitatakse mitmetes tööstustes, ja 22. joon. esitab peenendamis- ja pesemistüüpi. Madalas, künasarnases anumad, mis jagatud vaheseinaga kahte ossa, on pöörlevad trumlid, varustatud segajatega ehk nugadega, mis koos töötavad vastavalt ehitatud anuma põrandaga, enesega kaasa kiskudes tselluloosi ja vee segu. Tarvitatud pesuvesi jookseb põrandasõela kaudu välja ja asendatakse puhta veega, millele juurde lisatakse kas elektrolüüti, hapet või kloorlupja, vastavalt saavutatava kauba omadustele.

Kui on tarvis päris valget tsell., siis pleegitakse mass kas 0.5% Bé kloorlubja-lahuses või elektrolüüt. NaOCl-lahuses, alguses leelise, lõpuks hapu reakts. juures.



22. joon. Pesemis ja peenendamis-hollender.



Aktiivne tegur on hapnik. Et haril. tekib ka vaba kloori, siis tarvitatakse ta kõrvaldamiseks peale pleekimist Na₂S₂O₃ — n. n. antikloori, Na₂S₂O₃ + 2Cl + H₂O = Na₂SO₄ + S + 2HCl. Puhas tsell. läheb rõskelt otse paberivabrikusse või kuivatatakse sõelade, presside ja kuumade trumlite peal — 12%-lise veesisaldusega papiks, mis kujul ta läheb turule. Tsell. esineb pehme, peenekiulise massina, kiudude pikkus on 3—5 mm, ka kõige puhtam sulfiit-tselluloos sisaldab vähemalt 2% heksosaane või pentosaane. Ümbertöötatud puidu peale arvatud on 12% veega tsell. toodang 35—45%. Teatavaiks otstarbeiks valmistatakse n. n. pooltsell., mille toodang on 10—20% kõrgem.

Sulfiidilahus valmistatakse koha peal SO₂ gaasist ja lubjapiimast ehk lubjakivist. SO₃ tekkimine on kahjulik. 100 kg tsell. kohta on tarvis 22—25 kg CaCO₃ või 10 kg Ca(OH)₂ ja 9—10 kg S või 27—33 FeS₂. Ohku minevad tööstusegaasid peavad olema võimalikult SO₂-vabad, sest et viimane mõjub hävitavalt taimestikusse. Tööstuse jätis on konvertorist väljalastud punane leeline, mis sisaldab lignosulfohappe-kaltsiumi

ühendite kõrval palju teisi ja muu seas ca 0.75% kääruvat suhkrut. Tast saadakse ühe kg tsell. kohta ca 10 kg. Selle suure hulga kõrvaldamine on tülikas, kui pole võimalik teda otse suurde jõkke või merre juhtida ja ta tulunduslik kasutamine on veel lahtine probleem. Praktiseeritakse kontsentrimist, kuivatamist ja ärapõletamist või destilleerimist, kuivatatud aine kasutamist väetus- ja parkainena ja lõpuks värskes leelises leiduva suhkru ümbertöötamist piirituseks.

Sulfaat- ehk naatronmeetod¹⁾. 6–8%-line NaOH lahustab kergesti ligniinid ja teised lisandid 170–180° ja 7–10 atm. j. Konvertori mahutavus ei lähe sel korral üle 70 m³ ja keetmise kestus on palju lühem kui eespool kirjeldatud. Üks kg puumaterjali tarvitab 4–5 kg keetmisleelist, mis uuemal ajal sisaldab 6–8% NaOH kõrval veel 2% Na₂S. Na₂S juuresolek annab pehmema tsell. kauba. Okaspuu keetmisel saadakse kõrvalainetena konvertori aurust 10–11 kg tärpentiini 1 t puidu pealt ja mustast leelisest n. n. tallõli. Tööstuse jätis on must leeline, mis ümber töötatakse vastavas sisseseadus NaOH ja Na₂S-ks. Regenerereerimisel tekib 10–15%-line NaOH kadu; kadu kaetakse Na₂SO₄- ja NaHSO₄-ga, mis üle viiakse regenerereerimis-sisseseadus Na₂S ja NaOH-ks. Sellest tulebki nimetus „sulfaat-meet.“. Selle meetodi ainuke nähtav pära on Na₂CO₃ kaustifitseerimisel tekkiv CaCO₃, kuid musta leelise regenerereerimis-operatsioonide puhul tekivad hirmsa lõhnaga gaasid (metüülmerkaptaan, metüülsulfiid), mis tuulega kaugele kanduvad ja just lahjendatud kujul kõige halvemini mõjuvad, nii et sulfaat-tsell. tööstuste lähemas ümbruses on elamine peaaegu võimatu²⁾.

Keedetud massi edaspidine käsitlemine on samasugune kui üleval kirjeldatud. Uuemal ajal võistlevad pesemishollandriga „Coupers'i“ trummelsõelad ja settimis-sisseseaduga „Wolf'i rakufiltrid“ (Zellenfilter). Teistest töötamisviisidest väärivad tähelepanu Kellner'i elektrolüütiline meet. ja König-Hasenbäumer'i n. n. ratsionaalne meet., mille puhul tarvitatakse lahustajana 2–3% NH₃. Tegelikult tähtsuse kohta pole andmeid olemas.

Tsell.-tööstus tarvitab palju auru; mitmesuguste masinate ja tööstuses liikuvate materjalide kogu on suur. Tasuvus oleneb soojustulundusliku osakonna seisukorrast, kohaste masinate valikust, transport-sisseseadude funktsioneerimisest ja muidugi toodangust ning kauba headusest. Üldine tsell. produktsioon on ~ 10 milj. t ja väärtus ca 2000 milj. kuldmarka.

Paberitööstus on kõige suurem tsell. tarvitaja ja kiire paberitarvituse tõus põhjustab ka tsell.-tööstuse arenemist samas kiires tempos. Paber ja papp koostuvad omavahel vildistunud, lühikestest või pikemaist tsell.-kiukestest; harilik kirjutus- ja trükipaber on täidetud paberid, milles kiududevahelised urukesed on täidetud mineraal- ja orgaan. täitmisainetega, teised sordid esinevad enam-vähem puhta tselluloosina, näit., filtrimis- ja kuivatuspaber. Kõige tähtsamad paberisordid on kirjutus- ja trükipaber.

Kauges minevikus tarvitati kirjutamiseks teatavaid kive, puulehti, metalle, vaha, papüürust, pärgamenti j. t. Hiinamaal valmistati paberit paarituhande

1) Ainult selle viisi järele on võimalik vaigurikka männipuu keetmine.

2) Viimasel ajal on korda läinud haisu kõrvaldamine.

aasta eest põhimõtteliselt samuti kui täna puukiududest ja Euroopas algas paberi valmistamine kaltsudest XIII sajandil. Moodis paberi-suurtööstus on möödunud sajandi teise poole saavutus¹⁾. Tänapäev tarvitatakse paberitööstuses kaltse, puuvillu, tselluloosi, puundmassi, vana paberit ja mõnda teisi aineid. Kõige parem kaup saadakse linastest kaltsudest. Kaltsude ettevalmistamine toimub järgmiselt: — sortimine, mehaan. puhastamine, keetmine NaOH -lahuses, loputamine, peenendamine hollendris I, pleekimine ja peenendamine hollendris II. Kaltsude massist valmistatakse ainult kõige paremat paberit, haril. paberit ikka mitmesugustest mainitud lähteainete segudest ja kõige odavamast kaupa — puundmassist. Kui liigitada paberisordid nelja rühma, siis koostub rühm I peamiselt kaltsudest, II — kaltsudest + 25% tselluloosi, III — kaltsudest + üle 25% tsell. ja IV on vaba koosseis. Esimesed kolm sorti peavad muutumatult säilima vähemalt 10 aastat. Valmistamisviisi järele on olemas — masinapaber ja käsipaber.

Paberitööstuse loomus on peaaegu puhtmehaaniline ja ta tehniline sissesead on suurepäraselt välja arendatud. Tähtsam tööstuse keem. osa on paberimassi täitmine ja kirju paberi värvimine. Täitmisvahenditena tarvitatakse CaSO_4 , BaSO_4 , kaoliini, asbesti, MgCO_3 , kolofooniumi, vaikhappe- Na , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, liimi j. m. t. aineid. Töö käik paberimasinas on lühidalt järgm.: vastavalt prepareeritud vedela pudru sarnane mass läheb lõpmata sõela peale, kus eemaldatakse suurem osa veest; konsistentsemaks muutunud vaip kuivatatakse edasi vildiga kaetud valtside abil, sellele järgneb märg pressimine ja kuiv pressimine ning kuivatamine soojade silindrite vahel. Lõplik pressimine ja silitamine sünnib n. n. kalanderimasinas, millest siis paber jookseb läbi lõikamistasina kokkurullimis- masina peale. Suurtest paberimasinatest tuleb paber välja 3—4 m laia kangana ja kiirusega — 200 m minutis.

Paberisortide täpsam arv on määratu suur, kuid nad lubavad paigutamist klassidesse: 1) kirjutus-, trüki- ja joonistus- paberid; 2) kuivatus- ja filtrimis- paberid²⁾; 3) pakkimis- pab.; 4) värvitud pab.; 5) vaha-, asfalt- ja katusepapi- pab.; 6) pärgament- pab.; 7) spets. pab., näit.: siidi-, kestade-, papp-, kartong-, nahkpapi-, sumadani- jne. paberisordid. Kõige õhema siidipaberi paksus on 0.02 mm, paksu papi oma kuni 5 mm. Paberi katsumise kohta on erimäärused olemas.

Käsi- paberi toodang on minimaalne. Seda viisi tarvitatakse raha- paberi, aktsiate ja teiste väärt- paberite, teatavate dokumentide ja kõige parema kirjutus- ja trüki- paberi valmistamiseks.

1) Eesti paberitööstus 1924. a.:

Põhja paberi- ja puupapi- vabrik. Toodang 1924. a.: paberit ca 1.2 milj. pd., tselluloosi ca 730 000 pd. ja puundmassi Jägalas ja Tammikul ca 617 000 pd.

Kohila vabrik. Toodang 1924. a.: Paberit ca 142 000 pd., puundit 272 000 pd.

Türi	"	"	"	"	186 000	"	"	86 000	"
------	---	---	---	---	---------	---	---	--------	---

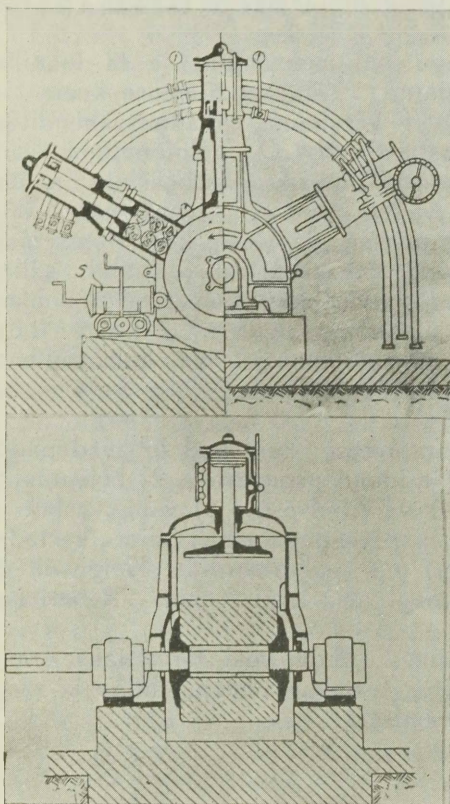
Räpina	"	"	"	"	24 000	"	"	—	"
--------	---	---	---	---	--------	---	---	---	---

Johanson'i	"	"	"	"	183 000	"	"	—	"
------------	---	---	---	---	---------	---	---	---	---

2) Neis puuduvad täitmisained.

Lahtiseks probleemiks on paberitööstuses muu seas vana, trükitud paberi puhastamine trükivärvist ja ümbertöötamine uueks turukaubaks. Selle küsimuse lahendamisel on palju vaeva nähtud ja nähtavasti on vähe lootust sellega korda saada, sest trükivärvis on nõge olemas, mis põhjustab valastamisel ületamatuid raskusi. Võib olla, et tuleviku trükivärvadena esinevad kergesti valastatavad mineraalained, näit.: MnO_2 . Üldine paberitoodang ulatub üle 10 milj. t. Eestis on see ala tähtis tegur tulunduslikus elus ja Soomes esineb ta õieti tulunduse kandva sambana.

Odavad paberid ja kartongid koostuvad peaaesjalikult n. n. puundmassist, mis saadakse pehmemate puusortide — kuuse, männi, haava — lihvimisel. Lihvimise eesmärk on puidu põhjalik purustamine ja üksikute kiudude üksteisest eraldamine; see toimub suurtes lihvimismasina-



23. joon. Lihvimismasin.

mille tüüpi näitab 23. joon. Lihvimiskivi pöörleb 150—250 tiiruga, ta läbimõõt on kuni 2.5 m, paksus kuni 1.7 m. Kivi on looduslik räni- või kunstmass. Koorest ja oks- test puhastatud puuhalud asetatakse käsitsi või mehaaniliselt presskastidesse ja surutakse põigiti, hüdrauliliselt kivi vastu, rõhuga 0.3—5.0 atm. Peenendamine teostatakse vee juurdevoolu abil ja seda nimetatakse „külmaks lihvimiseks“, kui vee hulk on ca 150-kordne puidu kaalutisest, ja „soe lihvimine“, kui ta on 20—40-kordne. Viimasel korral võib lihvitud massi temp. tõusta kuni 80°-ni, kõrgem temp. soodustab kiudude eraldamist, kuid kulutab ka rohkem mehaan. jõudu. Jõutarvitus on võrdlemisi suur, 100 kg puundi kättesaamiseks 24 tunni vältel on tarvis 5—7 hj. Uuemad lihvimismasina-

ad töötavad 500—1000 hj-ga, sest on selgunud, et töötamine suurte aggre-gaatidega on kasulikum. Kõige väärtuslikum puund on n. n. pruunlihv, saadud puust, mille lihvimisele eelnes puu keetmine vees või aurus teat. rõhu-mise all. Keetmise tagajärg on mitmete ainete lahustamine, nii et lõpptoodang osutub 15—20% võrra väiksemaks, kuid selle eest võib pruuni massi üksinda ümber töötada, kuna teised sordid ainult ühes teatava hulga tselluloosiga vastupidavamalt kaupa annavad. Toore massi raffineerimine on põhimõtteliselt samasugune

kui tsell. korral, kuid teostamisel lihtsam, täielik kuivatamine pole siin mitte otstarbekohane. Toodang — arvatud puu peale — on 60—70%, lihvitakse 40—80-aastane mets.

Otsekohene metsa- saaduste kasuta- mine.

Hea puu esineb kõrgeväärtusliku ehitus- ja konstruktsioon-materjalina ning teda kasutatakse tänapäev ka veel suures ulatuses põletusainena. Puu väärtus ja headus oleneb eeskätt tema kasvamistingimustest ja siis veel temaga käitumisest, alates raiumisest kuni lõpliku ümbertöötamiseni. Igal puusordil on oma isesugune tekstuur, mis oleneb kiudude, traheede (lehtpuudes) ja traheiidide (okaspuudes) loomusest. On olemas kõvad ja pehmed puusordid; kõvades leidub rohkem ligniini, pehmetes rohkem tselluloosi. Parimad okaspuud kasvavad külmemas kliimas kuivas pinnases, kuna kõige väärtuslikumad lehtpuud on soojade vööde omad. Puu vastupidavus säilib kõige paremini õhupuudusel, kas vee all¹⁾ või kuivas ümbruses; puu hävitajaina esinevad õhk, niiskus ja mikroobid. Vaik- ja parkained kaitsevad hävimise vastu, mille tõttu okaspuu on üldiselt vastupidavam. Talvist aega peetakse kõige kohasemaks metsa raiumise ajaks, sest et siis on puu mahlasisaldus kõige väiksem. Raiumisele järgneva koorimine, mis soodustab loomulikku kuivamist. Ümbertöötamis-kohale muresemiseks tarvitatakse meie oludes talvist saaniteed või kevadist parvetamist. Parvetatuid hinnatakse parema materjalina. Pakkude ümbertöötamine algab saeveskis saekaatri abil, viimasel ajal ka suure lintsaega, mille löikamiskiirusega on jõutud 30 m-ni minutis. Hea kaup on ka ainult hästi sisseseatud saeveskis kättesaadav. Kaatriga ja lintsaega saetakse plangid ja lauad, põigitisaagimiseks on olemas mitmesugused kreissaed. Saagimisel osutub, teiste jätiste kõrval, kuni 5% saepuru, mida ära tarvitatakse kõige kohasemalt värskel kujul aurukatla kütmiseks vastavais kolletes. Saetud materjal kuivatatakse vaba õhu käes või kuivatamis-sisseseadus auru ja õhu abil. Päikese mõjul tekivad lõhed ja lauad tõmbuvad kaardu. Et hoiduda pragude tekkimisest, just kallima materjali korral, kaetakse laudade otsad liimiga või teiste vahenditega. Kauba hindamisel võetakse arvesse tekstuur, värv, oksade arv ja loomus, saagimiskorrektus ning lõhed ja Euroopa turul sorditakse lauad sellejärel 14-sse liiki, igal liigil muidugi oma hind. Ehitusmaterjal, mille värvus on punakas või pruun, nõuab kuivatamist ja ei kõlba välispoolsete ehitusosade jaoks. Sinika ja hallika värvuse tekkimist põhjustavad seenekese *Ceratostoma piliferum*'i kolooniad, — see pole hädaohtlik. On aga juba värskel puu sinikas, siis on ta halb materjal. On puul olemas mingisugune omapärane loomulik värvus, siis pole neil märkustel muidugi tähendust. Mustad kriipsud tähendavad, et puu on seisnud kaua koore all ja sinikasmustad kriipsud olenevad juurtekäsna infektsioonist (Hallimasch). Kõige kurjemad puu hävitajad on *Merulius lacrymans* ja *Polyporus vapo-*

1) Kase-, lepa- ja pajupuu hävivad vee sees olles õige ruttu, kuna teised sordid omandavad suurema vastupidavuse ja kõvaduse.

rarius. Sel korral tekib puu peal esiti valge, roosakashall või rooste-värvuseline, käsnasarnane moodustus — mütseel —, mille niidikased kasvavad puu sisse, hävitades aja jooksul koosseisu ja mehaan. vastupidavuse. Soodsamaid tingimusi seene tekkimiseks pakub toores puu ning õhupuudus ja sageli põhjustab infektsiooni vana puupraht või musta lae täitmiseks tarvitatud materjal.

Suurel hulgal tarvitatakse metsamaterjale mäetööstuses, raudtee-liiprite ja elektrijuhtmete postide jaoks. Harilikkudes tingimustes on nende eluiga võrdlemisi lühiaegne, kuid vastavate immutamistavahendite abil võib suurendada vastupidavust 2—3-kordseks. Sääraseks puu konservimiseks tarvitatakse praegusel ajal: sublimaadilahust, 2) basiliiti [$= 89\% NaF + 11\% C_6H_5NH_2 + C_6H_5OH(NO_3)_2$], 3) tõrvaõlisid, nendest kuulus karbolineum. Hea immut.-ainena esineb ka Eesti põlevkivi tõrv ja tõrvast valmistatud fenolaadid, mis on mõjuvad kontsentratsioonis 1:800. Parimad on need ained, mis takistavad vee sissetungi puusse ja ühtlasi mõjuvad antiseptiliselt. Kuiva puu immutamist teostatakse kõrgrõhumise abil või n. n. Kobra viisi järele, mil korral kaitstavaisse puu osadesse puuritakse augud ja pressitakse aukudesse tainasarnane kaitsevahend, mille järel suletakse auk.

See viis on kõige odavam näit. telegraafipostide alumise poole kaitsmiseks, ja ta hea külg seisab veel selles, et puu võib olla kuivatamata. Haril. tungib autoklaav immutamisel ainult kaitselahuse niinossa; erandiks on kuusepuu, mida võib läbi ja läbi immutada. Ühe puu m³ kohta kulub ca 50 kg. Arusaadav, et immutamisel on suur tulunduslik tähendus, kuid iga kord tuleb ikkagi tõsiselt kaaluda, kuivõrt ta ennast ära tasub.

Tisleritööstuse materjal peab olema puit, „surnud puu“, mis kaotanud asjakohase kuivatamisega tursumis- ja kokkukuivamis-võime. Suur tähendus on vineeritööstusel. Ennemalt tarvitati paremaid puidupakkudest lõigatud või saetud õhukesi lehti haril. puuilme ja vastupidavuse parandamiseks just mööblitööstuses. Moodsas vineeritööstuses lõigatakse spets. masinas aeglaselt pöörlev puidupakk õhukesteks lehtedeks, milledest siis. peale kuivatamist, kokkuliimimisega veekindla liimiga valmistatakse väga vastupidavad vineerid. Vineer koostub ikka mitmetest risti ja põigiti kokkuliimitud lehtedest, paksus on mõnest mm kuni 3—4 sm-ni. Luther'i vineerivabrik Tallinnas on sel alal silmapaistvamaid ettevõtteid ja valmistab muu seas 1925. a. 5.5 milj. toolipõhja ja 2.5 milj. m² vineerplatte.

Kirjandus: Cross-Bevan, Woodpulp and its use. M. Schubert, Cellulosefabrikation 1926. G. Dalin, Chem. Technologie des Papiers. Schubert-Müller, Praxis d. Papierfabrikation 1926.

Tärglisetööstus.

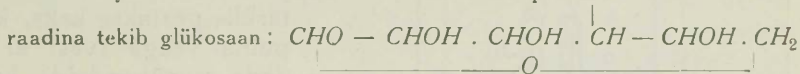
Tärglis esineb taimedes tselluloosi kõrval kõige olulisema osainena, ja tema ongi vist lähteaineks mitmete teiste ühendite moodustamisel. Iga taim produtseerib omapärast tärglisemodifikatsiooni ja üksikute sortide keem. ning füüsik. omadused on osalt lahkuminevad. Tärglis on mikrokristalliline aine, tal puudub kindel keem. indiviidi loomus, kuid teda võib võtta

füsioloogilise indiviidina. Ta koostub kahest osainest — amüloosist ja amülopektiinist, mõlemate keem. koosseis vastab valemile $(C_6H_{10}O_5)_n$, kuid keem. omadused pole mitte identsed ja amülopektiin sisaldab rohkem elektrolüüte.

Peale seda kui Roux, Maquenne ja Malfitano olid otsustavate uurimistega kindlaks teinud, et tärglise osained on amüloos ja amülopektiin, algas nende ainete üksikasjaline uurimine ja viimasel ajal on se alal tagajärjekalt töötanud eriti Pringsheim, Pictet-Sarasin, Karrer ja Ling. 1923 läks korda tärglise täielik suhkurdamine diastaasi abil, juurde lisades haril. diastaasile tema CO-entsüümi, tärglise diastaatilise suhkurdamise tulemus on disahhariid maltoos ja sellega oli siis enam-vähem kindel, et tärglise ehituselement peab olema maltoosianhüdriid. Tema polümeriseerimisaste tärglises võib olla väga mitmesugune, mille tagajärg on siis tärglise tüüpide mitmekesisus. Amüloosi ja amülopektiini kohta on praegune vaade järgmine: Amüloos suhkurdub täielikult linnaste-ekstrakti mõjul; ei juhi elektrit, ei kliisterdu veega ja värvub joodiga siniseks. Suhkurdamisel konts. HCl-ga saadakse Fehlingi lahust redutseeriv disahhariid = amülobioos ja kuumendamisel vaakuumis muutub ta ca 80% võrra mitteredutseerivaks disahhariidiks, millel on rõnga struktuur = diheksosaan.

Amülopektiin. Suhkurdamisel diastaasiga saadakse ainult 65% maltoosi ja peale selle 35% piirdekstriini. Kliisterdub veega, juhib elektrit, ei värvu joodiga siniseks. Konts. HCl mõjul tekib trisahhariid = amülotriioos ja 200° temp.-is teine trisahhariid = triheksosaan.

Nii on siis leitud 4 uut suhkurainet ja võib oletada, et amüloosi ehituselement on $C_{12}H_{20}O_{10}$ ja amülopektiini struktuurelemendina esineb $C_{18}H_{30}O_{15}$. Amülobioos ja amülotriioos osutusid identilisteks Schardinger'i poolt kristalldekstriinidest HCl abil valmistatud ainetega. Looduslikus tärglises leiduvad amüloos ja amülopektiin ikka üheskoos, peale ühe erandi — samblatärglis-isoliini, milles puudub amülopektiin. Edasi on kindlaks tehtud, et amülopektiin ja loomatärglis = glükogeen on keemiliselt identilised ja erinevad ainult elektrolüütide sisalduselt. Praeguse uurimiste seisukorra järele võiks otsustada, et assimilatsiooniprotsessi esimese karbohüdraadina tekib glükosaan:



(parem levoglükosaan) ja tema polümeriseerimisest saadakse mõlemad tärglised osained.

Tärglis ei muutu külmas vees, keetmisel esineb kliisterdumine ja umbes 145° temp.-is tekib lahustuv tärglis, millest aeglaselt jälle regenereerub koagulaat. Kartulitärglis kliisterdub 55–65°, nisutärglis 60–80°, odratärglis 60–80°, maisitärglis 70–75° ja riisitärglis 70–80°. Lahustunud tärglis on optiliselt aktiivne, — $\alpha_{D20} = 202-203^\circ$. Joodi + JK-lahusega värvuvad kõik tärglisesordid siniseks, iga sort annab isesuguse värvuse ja sinine värvus on õieti kolloidjoodi värvus. Mineraalhapped, oblikahape ja entsüümid hüdrolüseerivad tärglise α või β maltoosiks ja dekstriinideks (amülo-erütro-aakro- ja maltodekstriinid), mis värvuvad joodiga violetikspunaseks-kollaseks. Teatavail tingimustel on tärglis üleviidav tehniliselt tähtsaks lahustuvaks tärgliseks hapete-aluste hapendav. ainete ja kõrg. temp. mõjul.

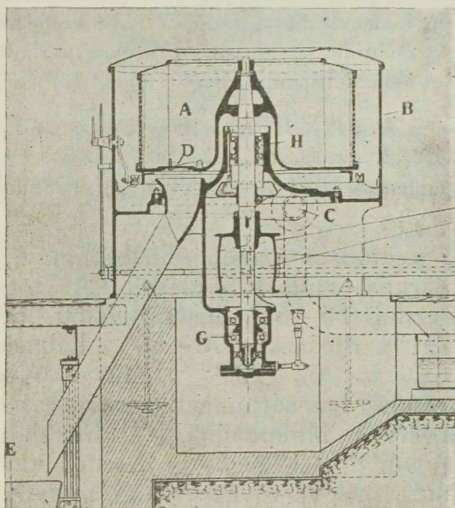
Tärglisetööstuse ülesandeks on puhta tärglise väljatöötamine põlutulunduse saadustest, nagu kartulist, nisust, *Triticum vulgare*, maisist, *Zea Mais* Linné, ja riisist, *Oryza sativa*, eraldades tärglist kohaste viiside abil kõigist teistest teravilja osainetest.

Kõige lihtsam on tärglise väljatöötamine kartulist, *Solanum tuberosum*, sest et kartulis leidub tärglis rakukestes suuremalt osalt vabal kujul, kuna ta näit. viljaterades on enam-vähem liitunud proteiinainetega. Kartulites kõigub tärglise- $\%$ 14—22 $\%$ vahel ja tööstusele on muidugi soovitatav tärgliserikas kartul, kuna see söögikartulina kohane ei ole. Tärglisesisaldus määratakse tööstuses kaudselt erikaalu abil, sest et on olemas enam-vähem kindel vahekord tärglisesisalduse ja kartuli erikaalu vahel. Tarvitatakse Reimann'i ja Parow'i kaalusid. On olemas palju kartulisorte ja igas maas ja maakonnas peaks kasvatatama neid sorte, millede jaoks on kohased sealsed kliimalised ja pinnase-olud.

Alalhoidmisel talvekuude vältel kahaneb tärglise- $\%$ biokeemiliste protsesside puhul ja kui tingimused on ebasoodsad, siis võib kadu kasvada paarikümne $\%$ -ni. Kartul säilib kõige paremini jahedalt ja kuivalt, siis on biokeemiliste reakts. kiirus ja samuti mädanemiskõhaste sigimine minimaalne. Kartuli hingamine lõpeb 2.5 $^{\circ}$ juures ja kartul muutub magusaks, — 3.75 $^{\circ}$ on külmumistemperatuur.

Ümbertöötamine algab puhastamisega mehaanilises kartulipesijas, järgneb purustamine ja rakukeste avamine hõõrumismasinas ohtra vee juurdelisamisel ja tärglise väljapesemine n. n. ekstraktorsõelades, mis on lame-dad, silindrilised või võnkuvad. Tulemus on toores tärglisepiim, mis puhastatakse raffineerimis-sõelaste teistest lisanditest ja juhitakse siis tärglise eraldamiseks settimisnumaisse, või renni peale, või spets. kontsentrimistsentrifuugisse. Kõik eraldamisviisid on rajatud tärglise suuremale erikaalule, mis on 1.620—1.648, kuna kõik teised ained on kergemad.

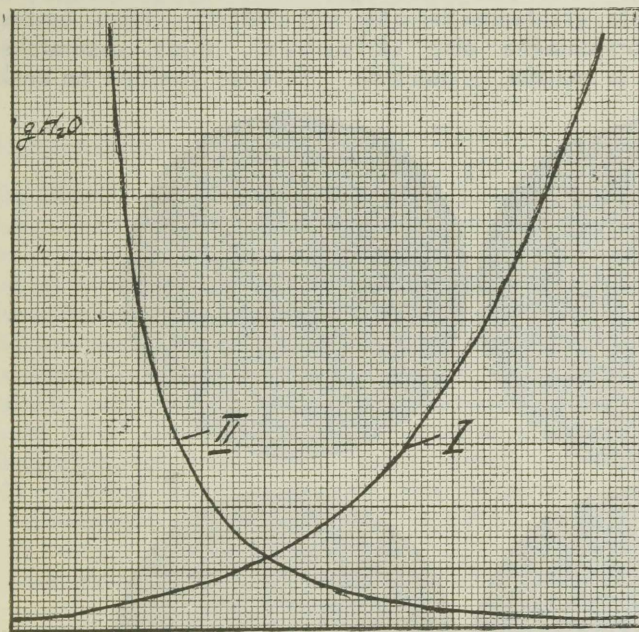
Lima- ja proteiinollused võivad tärglise settimist takistada, nende mõju võib kõrvaldada SO_2 ja $NaOH$ abil. Settinud toores tärglis pestakse kaks, kolm korda puhta veega (vesi ei tohi sisaldada rauaühendeid), kuivatatakse spets. tsentrifuugides kuni 35—40 $\%$ -lise sisalduseni ja see n. n. robeline tärglis on värskel kujul kohane materjal kliistri, tärglise, siirupi ja suhkru keetmiseks. Tärglis asetatakse tsentrifuugi 25—30 $^{\circ}$ Bé paksu tärglisepiimana; 800—1200 tiiruga pöörlev auklik trummel A on seestpoolt kaetud tiheda traatsõelaga ja filtririidega, millede kaudu vesi välja filtreerub, kuna kõva-aine moodustab trumli õõnsa silindri, milles on osa ai-



24. joon. Harilik tärglissetentrifuug.

neid jaotatud erikaalu järgi. Trumli põhjas on suletavad avaused D, millede kaudu tsentri fuugimise lõpul mass välja toimetatakse transporterisse E. Suurem osa rohelistest tärklisest kuivatatakse 18–20%-lise vee sisaldusega turukaubaks = kartulijahu. Kuivatamine nõuab hoolsat teostamist, sest et röske tärklis kliisterdub kergesti ja viimased veeosad aurustuvad visalt.

Soojatundlikkude orgaaniliste ainete kuivatamiseks on tarvilusel järgm. mehaan. sisseadud: 1) kuivat.-trumlid ja -kapid (mõnikord vaakuumi abil), 2) lõpmata riie, 3) kuivatamiskanalid ja Krause aparaat. Vana viis on kuivatamine kuivat.-kambrites, riidega kaetud puuraamide peal. Tähtsam tegur on soe kuivat. õhk, tema tsirkulatsioonist, kogust ja temp.-ist oleneb kuivamise kiirus ja headus. I diagrammis näitab I kõver ühe m³ õhu veesisaldust küllastatud olekus mõnedes temp.-ides ja II kõver õhu tarvitust kantmeetrites ühe kg vee aurustamiseks mitmes temp.-ides, kui soendatava õhu temp. on 10° ja õhk on relatiivselt veega selle temp. suhtes küllastatud.



1. diagramm.

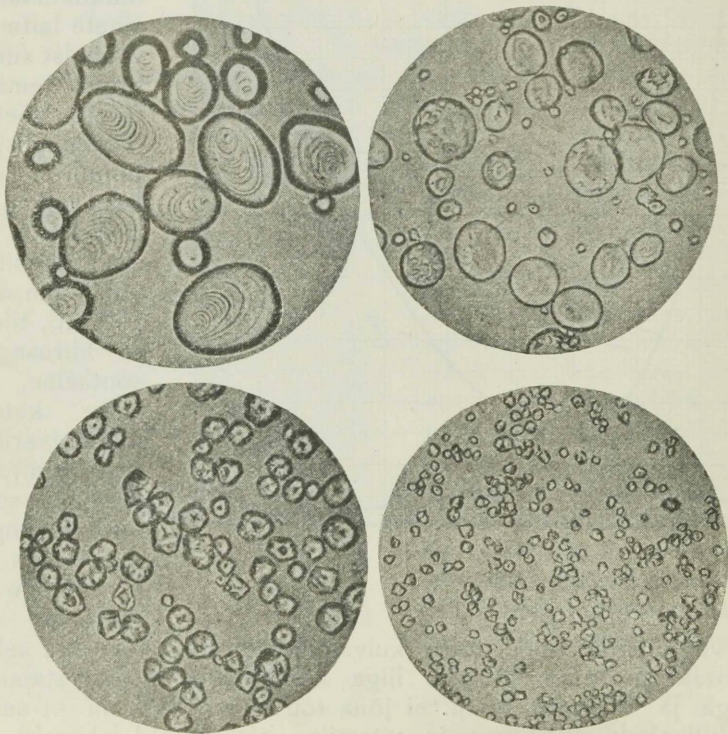
Iseäralist huvi väärrib Krause kuivat.-aparaat, mis võimaldab ka kõige tundlikumate org. ainete laitmatut kuivatamist suures ulatuses, temas tarvilusele võetud uue kuivatamisprintsipi puhul. Tornikujulises kuivat.-ruumis, millesse altpoolt sisse pressitakse soe või kuum õhk (kuni 150°-ni), tiirleb suure kiirusega horisontaalne, võrdl. väike ketas, mis disperseerib tema peale juhitud kuivatatava substraadi mikroskoopilisteks osakesteks (5–30 μ). Nende osakeste relatiivne auramis-

pind on väga suur, mille tõttu kuivamine toimub $\frac{1}{80}$ – $\frac{1}{100}$ sek. vältel, ilma et osakeste temp. tõuseks liiga kõrgele. Piim kuivatatakse näit. 150° õhuga ja osakeste temp. ei jõua tõusta üle 35°, nii et sel teel on võimalik kuivatada entsüüme ja vitamiine sisaldavaid lahuseid, ilma et kannataks tunduvalt nende aktiivsus.

Soojuse tarvitus ühe kg vee aurustamiseks on kontakt-aparaatides, kus soojus antakse kaudselt edasi soendamispinna kaudu — 750—1200 kal. ja compound-aparaatides isegi ainult 350 kal. Õhu kuivat-aparaatides on soojuse tarvitus: 1060—1650 kal. ja spets. konstruktsioonides 650—1160 kal. Tähendab, viimaseis on kuivatamine kallim ja juurde tuleb veel arvata ventilaatoritele tarvilik mehaan. jõud, kuid selle vastu võimaldavad nad palju otstarbekohasemat kuivatamise läbiviimist.

Jahvatatud ja sõelutud kuivatatud tärkliis on siis haril. turukaup ja keskmine saak vastab kartulitärklise protsendile, s. t. 100 kg 18%-list kartulit peavad andma vähemalt 18 kg kuiva — 18—20% veega — kartulijahu. Tööstuse jätisena esineb sõelumisel eraldatud kartulipraak — pulpe —, mida võib kasutada loomatoiduna värselt või kuivatatud kujul. Tas leidub ~ 20% kartuli kuivainet, ~ 15% üld. tärklis, lämmastik- ja kiudaineid.

Euroopas on kartulitärklis kõige odavam kaup ja vabrikuist kuulub valdav enamus põllutulundusliikude tööstuste liiki. Nisu- ja riisitärklise hinnad on umb. 2 korda kõrgemad, kuna Ameerika maisitärklis (monda-miin, maizena) võistleb hinna poolest kartulitärklisega. Nim. teraviljas on tärklis kõvasti liitunud proteiin- ja liimainetega, nii et riisi ja maisi korral tuleb abiks võtta viimaste eraldamiseks SO_2 või $NaOH$. Nisu ümber-töötamisel saadakse kõrvalainena nisu „kleeber“, mida kasutatakse kleep- või toiduainena, ja maisist — maisiõli. Tärklise sisaldus on kesk-



25. joon. Kartuli-, nisu-, maisi- ja riisitärklis.

miselt nisus 64—66%, maisis 60—65%, riisis 73—78%. Kõik need tärglisesordid pakuvad isesugust mikroskoopilist pilti, mida näitab 25. joon.

Tärgl.-terakeste läbimõõt on:

kartulitärgl. $d = 0.06-0.1$ mm.

nisu „ $d = 0.002-0.04$ „

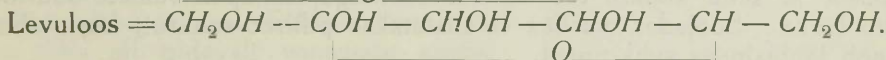
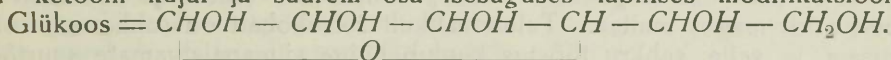
maisi „ $d = 0.015-0.02$ „

riisi „ $d = 0.003-0.007$ „

Turukaup pole igaühel puhas tärglis, vaid sisaldab ikka pentosaane, lämmastik-, rasv- ja mineraalaineid. Kartulitärglisel on kerge omapärane lõhn, nisu- ja riisitärglis tulevad müügile tükilisel kujul ja kõik priimavõi sekundakaubana, puhtuse ja terade suuruse järele. Soojade maade tärglisesortidest on tulundusliku tähendusega arrowroot ja saago, esimene *Marantaceae*'de liiki kuuluvate taimede juurtest, teine saagopalmi südamest; ühest palmipuust saadakse kuni 100 kg.

Tärglise tarvitamine on väga mitmekesine. Tärgl.-kliister on kohane kleepaine tekstiil-, värvimis- ja paberitööstustes ning mitmetes käsitöö-kodades, nisu- ja riisitärglist tarvitatakse puudrina ja pesu tärgeldamiseks. Majapidamises on ta tarvilik toiduaine ja suur osa töötatakse ümber dekstriiniks, lahustuvaks tärgliseks ja tärgl.-siirupiks ning suhkruks. Üldine toodang on ca 750 000 t.

Suhkrutööstus. Tehnoloogilise tähendusega on sahharoos, maltoos, laktoos, dekstroos, glükoos, levuloos, fruktoos — kolm disahhariidi ja kaks monosahhariidi. Looduses leiduvad nad vabalt ja ühenduses teiste ainetega glükosiidides, valkaineis, park- ja värvaineis ning nukleiinhapetes. Füsioloogiliselt esinevad suhkrud rasvade ja valkainete kõrval tähtsamate toidu- ja maitseainetena. Kõik nimet. suhkrud kristalliseeruvad, nad on optiliselt aktiivsed ja nende uurimisel on õieti põhjalik töö ära tehtud, eeskätt E. Fischeri poolt. Keemilise loomuse järele kuuluvad suhkrud aldooside või ketooside hulka ja konstitutsiooni poolest esineb monooside molekul mitteharunenud ahelana. Kuid nad ei anna mitte kõiki aldehüüde ja ketoone iseloomustavaid reaktsioone, mille tõttu oletatakse, et veelahuses leidub ainult väike suhkru osa aldehüüdi või ketooni kujul ja suurem osa isesuguses labiilses modifikatsioonis.



Monoosid esinevad arvatavasti ka füsioloogilistes reaktsioonides isesugusel reakts. kujul, millesse nad üle viiakse inimese organismis pankreaseäärme mahla abil. Tehniliselt tähtsad omadused: sahharoos kristalliseerub monokliinsüsteemis, 100 osa vett lahustavad 20° j. 203.9 ja 100° j. 487.2 osa, ta sulab 160—165° vahel, $\alpha_{D20} = 66.5^\circ$, Fehlingi lahusesse suhkur taandavalt ei mõju. Kõrg. temperatuuril laguneb kuiv suhkur ja produktide hulgas leiduvad n. n. karamellained, mis isesuguse lõhnaga ja värvimisvõimega; veelahuse keetmisel tekivad redutseerivad lagunemisproduktid, happed ja entsüüm $\text{invertaas} = \text{sahha-}$

raas hüdrolüseerivad sahharoosi, — tekib invertisuhkur = dekstroos + levuloos, tema $\alpha_{D20} = -32.6^\circ$. Suhkruühendeist huvitavad *Ca*- ja *Sr*-sahharaadid ja nim. *Ca*- mono- ja trisahharaat, $CaOC_{12}H_{22}O_{11}$; $3CaO, C_{12}H_{22}O_{11}$, ja *Sr*-monosahharaat, $SrOC_{12}H_{22}O_{11}$, millede lahustuvuse omadused ära kasutatakse suhkru väljatöötamisel tööstusejätistest — metallidest.

Maltoos saadakse tärglise suhkurdamisel entsüümide — amülaaside — abil ja ka mineraalhapete mõjul tärglisse. Kristalliseerub peenikeste nõeladena $= C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, vees on ta väga lahustuv, redutseerib Fehlingi lahust $\alpha_{D20} = 137.4^\circ$. Mineraalhapped ja entsüüm maltaas hüdrolüseerivad ta glükoosiks, etendab tähtsat osa käärimistööstuses. Laktoos, piimasuhkur, leidub ainukese suhkruna imetajate piimas, kristalliseerub suurtes, kõvades kristallides $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, 100 osas vees lahustuvad 20° j. 16.6 osa, ja 100° juures 40 osa, $\alpha_{D20} = 55.3^\circ$, on olemas α - ja β -modifikatsioonides. Happed ja entsüüm laktaas hüdrolüseerivad teda glükoosiks ja galaktoosiks, redutseerib Fehling'i lahust.

Dekstroos = glükoos esineb kõige tähtsama suhkruna, mis leidub looduses magusais aineis — haril. koos levuloosiga, ja osutub peaproductina polü- ja disahhariidide ning glükosiidide hüdrolüüsi puhul. Kristalliseerub nõelades hüdraadina, $C_6H_{12}O_6 + H_2O$, või anhüdriidina, on vees kergesti lahustuv, redutseerib Fehling'i lahust ja esineb α ja β kujul; $\alpha_{D20} = 52.75$. Sulab 145° j. ja muutub 170° temp.-is amorfseks aineks. Kanged alused mõjuvad glükoosisse laostavalt, tekivad mitmed happed, lahjade hapete vastu on ta võrdlemisi püsiv, üle 100° kuumas vees tekivad muu seas humiinhapped.

Levuloos = fruktoos on vees kergesti lahustuv. Kristalliseerub pikkade nõeladena haril. kui $2C_6H_{12}O_6 + H_2O$, redutseerib Fehling'i lahust, on olemas kolmes modifikatsioonis, $\alpha_{D20} = -93.0^\circ$. On võrdlemisi püsiv lahjade aluste suhtes, kuid kuuma vee ja hapete vastu ebastabiilsem kui glükoos, sulab $\sim 95-105^\circ$ temp.-is. Disahhariid inuliin annab hüdrolüüsi puhul ainult levuloosi, teatava tehnilise tähendusega on levuloos ja *Ca*-ühend, mis vees võrdl. raskesti lahustub ja kohane on selle suhkru isoleerimiseks.

Neist suhkruist on levuloos kõige magusam, glükoosi magusus on ca 50% ; maltoosi magusus — 40% sahharoosi omast ja laktoosil on ainult nõrk magus maitse. Tulunduslikult seisukohalt on sahharoos kõige tähtsam ja selle suhkru tööstus kuulub kõige silmapaistvamate suurtööstuste hulka. Soojades maades valmistatakse pilliroo-suhkrut, kesk-kliimas esineb lähteainena suhkrupeet.

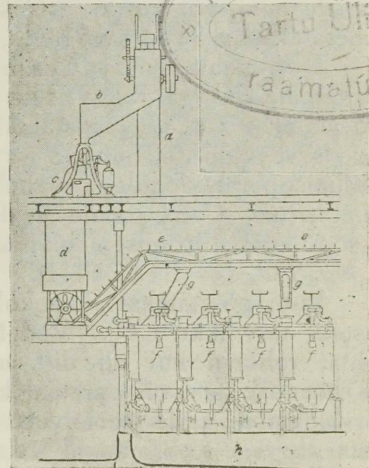
Pilliroo-suhkru toodang on ca 11 milj. t

Peedi- " " " " 10 " "

Peedisuhkru-tööstus on neis mais eluvõimeline, kus kliimalised ja põllumaa-kultuuri olud kindlustavad suhkrupeedi kasvatamist suurtes ulatuses. Umbes 100 a. eest oli praeguse kultuurpeedi emataime — *Beta vulgaris* L. — suhkruisaldus ainult 6% , sihikindla kultiveerimisega on korda läinud tõsta suhkru- $\%$ keskmiselt 18-ni ja samasuguse hiiglagajajärgiga on 100 a. vältusel ka suhkrutööstuse tehniline külg välja kujunenud. Ühenduses suhkrutööstusega on loodud mitmed uued tööta-

misviisid, masinad, aparaadid ja keem. katseviisid, ning tehnilise tasapinna arenemise suhtes kuulub see tööstus kõige esimeste hulka. Põhimõte on lühidalt järgmine: 1) suhkru ekstraheerimine peetidest, 2) suhkrulahuse keemiline puhastamine CaO ja CO_2 abil, 3) kokkukeetmine, 4) kristalliseerimine, 5) kristalli eraldamine emasiirupist, 6) kuivatamine ning 7) tööstusejätiste kasutamine. See võrdlemisi keeruline käik on tipitud sellest, et kultuurpeet sisaldab peale suhkru veel teisi lahustuvaid aineid, millede kogu vähendamine on möödapääsmata tarvilik. Peet, milles näit. 18% suhkrut, sisaldab ca 3.8% karbohüdraate, 0.2 rasvain., 1.5 sooli, 1.4 kiudaineid, 1.9 N-aineid ja 73.2% H_2O . Lahustuvaid lisandeid kokkuvõetult nimetatakse mittesuhkur-aineiks ja puhta suhkru ning suhkru + mittesuhkru suhet, kasvatatud 100-ga, nimetatakse peedi headuse arvuks, millest oleneb ka ta tehniline väärtus¹⁾.

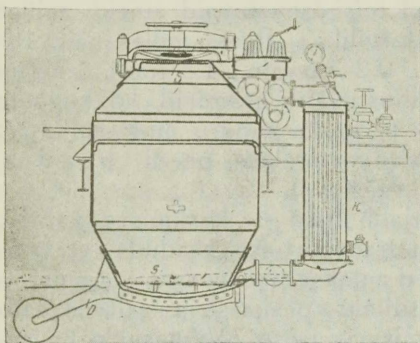
Et tööstuses liiguvad suured materjalihulgad — keskmises vabrikus näit. 500 000 kg ainult peete —, siis on transport-siseseadudel erakorraline tähendus. Vabrikusse veetud peedid aetakse pressveega vagunist või vankrist²⁾ ujutisse, mille kaudu ta transporditakse pesijasse ja sealt elevaatori abil automaatkaaludesse ning edasi lõikamismasinasse. Viimases peenendatakse peedid 3—6 mm paksusteks, kolmenurgelise profiiliga juppideks, mil kujul nad on kõige soodsamad ekstraheerimiseks. Ekstraheerimist teostatakse tänapäev peaaesjalikult difusiooniprintsiibi najal, mille järele lahustunud ained diffundeeruvad semipermeaabelsete seinte läbi kohtadest kõrg. kontsentratsiooniga madalama kontsentratsiooniga kohtade poole. Difusiooni kiirus on eeskätt temp. ja kontsentr. vahede funktsioon ja sellele põhimõttele on rajatud difusiooni teostamine diff. patareis. Patarei koostub 10—16-est raudaparaadist, millede maht võib olla 50—80 h, ühendav torustik loob neist ühe koostöötava kompleksi. 26. joon. on *d* — peedielevaator, *c* — automaatkaal, *d* — lõikamismasin, *e* — juppide transporter, *f* — diffuursorid, mis monteeritud ühes või kahes reas. Iga 6 kuni 10 min. järel tühjendatakse ja täidetakse kindlas järjekorras üks aparaat teise järele; vanemas aparaadis on kõige nõrgem suhkrulahus ja peaaegu lõpuni ekstraheeritud peedid, kuna värskest täidetud aparaadis leidub kontsentritud lahus. Suhkrulahus liigub vee rõhu all pidevalt vanemate aparaatide poolt ettepoole, läbides diffuursorite vahele seatud soendamisaparaate — kalorisaatoreid, mis võimaldavad soodsa teemp. alalhoidmist. Viimases aparaadis on temp. 75—90° ja esimeses 70—80°, nad täidetakse ülemise avause kaudu ja tühjendatakse alumise kaane avamisega renni h.



26. joon. Diffus. patarei, kaal ja lõikam.-masin.

- 1) $100 \text{ suhkur/suhkur} + \text{mittesuhkur} = \text{headuse arv.}$
- 2) Uuem ja odavam mahalaadimisviis „Elfa“ meet.

Diffusioonaparatuur võimaldab süstemaatilist ekstraheerimist ja on tarvitusel mitmetes teistes tööstustes. Tal on oma puudused, kuid seni pole olemas paremat. Peenelt väljamõeldud „Steffen'i ja „Hyross-Rak'i“ aparatuurid töötasid ikkagi kallimalt ja kadusid lühikese aja järel tegelikust tööstusest; 1926 ilmus uuetüübiline aparaat „Rapid“, millest arva-



27. joon. Diffus.-aparaat

takse, et ta ehk asendab tulevikus diff.-patarei, mille üht elementi näitab üksikasjalisemalt 27. joon.

S ja S_1 on diffuusori täitmise ja tühjendamise avaused, K — kalorisaator ja kahe aparadi vahel on näha ühendavate vee-, mahla- ja aurutorustikkude läbilõiked.

Diff.-mahla saadakse peedi kohta arvatud 110—120%, ta kontsentr. on keskm. 15% $Bx^{1)}$ ja headuse arv kõigub 88 ja 90 vahel ning oleneb peamiselt peedi headusest. Tähendab, suurem osa mitesuhkrust diffundeerub ühiselt suhkruga ja järgneva keemilise puhas-

tamise eesmärk on mitesuhkru kõrvaldamine. Algusest peale tarvitati puhastamiseks CaO ja hoolimata rohkesti 700 pärastpoole patenteeritud viisist, on tänapäevgi CaO ainuke kasutatav puhastamisvahend²⁾. Ta keskendab happed ja happelised soolad, laostab N -ained, osalt NH_3 väljaheitmisel, hävitab invertisuhkru, steriliseerib diff.-mahla ja moodustab sahharate. CaO annus on 1.5—3.0% (arv. peedi kohta), paksu $Ca(OH)_2$ suspensiooni või kuiva CaO kujul, reakts.-temp. 80—85°; reakts.-aparati nimetatakse malaksööriks.

Diff.-mahla lubjastamisele järgneb ta kahe- kuni kolmekordne käsitlemine CO_2 -ga = gaasimine = satureerimine 100° temp.-is. CO_2 -ga sadestatakse $CaCO_3$, laostatakse Ca -sahharaadid ja vähendatakse mahla alkaalsust kuni 0.01—0.02 (= 0.01 g CaO 100 grammis). Üksikute gaseerimisoperatsioonidega vahelduvad filtrimised filterpressides või Wolff'i rakufiltrites, $CaCO_3$ sade avaldab otsekohest mehaanil. puhastavat mõju ja soodustab filtrimise läbiviimist. Mahla valastamiseks on tarvitusel SO_2 ja $Na_2S_2O_4$ (= blankiit).

Lubi põletatakse ikka koha peal, sest et lubjaahi annab ka gaseerimiseks tarvilikku CO_2 . Vedelat mahla saadakse 115—130 kg 100 peedi kohta, rohkem kui oli diff.-mahla, sest et tuleb juurde filtrite pesuvesi. Ta headuse arv on paremal korral 93. Tähendab — täielik mitesuhkru kõrvaldamine pole seni veel saavutatud. Vedel puhas mahl vajab nüüd

1) Kontsentratsiooni mõõtmiseks tarvitatakse spets. areomeetrit = sahharomeetrit, mille kraadid tähendavad puhtas suhkrulahuses otse suhkruprotsente. Enne tarvitati Ballingi' kraade — nüüd paraandatud „Brix'i“ omi.

2) On olemas häid väljavaateid mahla põhjalikumaks puhastamiseks elektro-osmootsel teel.

kokkukeetmist kõrg. kontsentratsioonini, misjuures kristalliseerub suurem osa suhkrust.

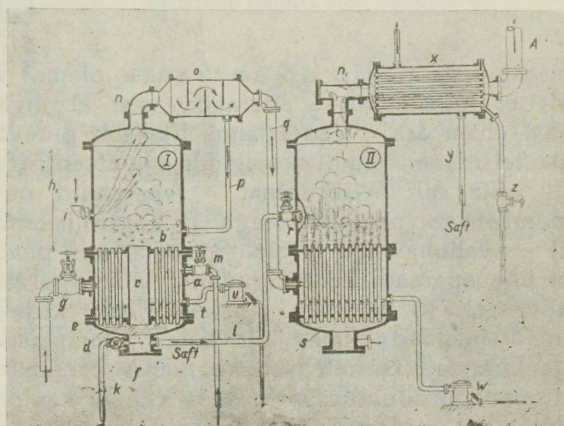
Et sajast peedist saab kuni 130 kg mahla ja sellest mahlast on tarvis välja aurustada vähemalt 100 kg vett, siis on selge, et suhkru hind oleneb eeskätt selle soojustulundusliku küsimuse majanduslikult täiesti rahuldavast lahendamisest.

Oletame, et mahla on vaja kokku keeta $94^{\circ} Bx$ -ni (see on haril. kristall-siirupi konts.), siis tuleb vedelast mahlast välja aurustada 109.8 kg vett iga 100 kg peetide kohta. Selle arvu määramiseks tarvitatakse valemit:

$$V = M \left(1 - \frac{Bx_1}{Bx_2} \right)$$
 V — vee hulk, mida tarvis välja keeta, M — mahl kg-ides, Bx_1 — selle mahla konts., Bx_2 — siirupi konts. On $M = 129$; $Bx_1 = 14$ ja $Bx_2 = 94$, siis osutub $V = 129 \left(1 - \frac{14}{94} \right) = 109.8$ kg. Haril. tingimustel võib ühe kg keetmisauruga välja ajada kuumast lahusest 100° -is ca 1 kg auru, moodsas aurustamis-sisseseadus on võimalik 1 kg auruga madalamas temp.-is aurustada vähemalt 4 kg vett, mis tähendab iseenesest suurt soojuse kokkuhoidmist.

Suhkrutööstuses on peale keetmist veel tarvis auru mitmete aparaatide soendamiseks ja kui selleks kasutada auru, mis on juba töötanud

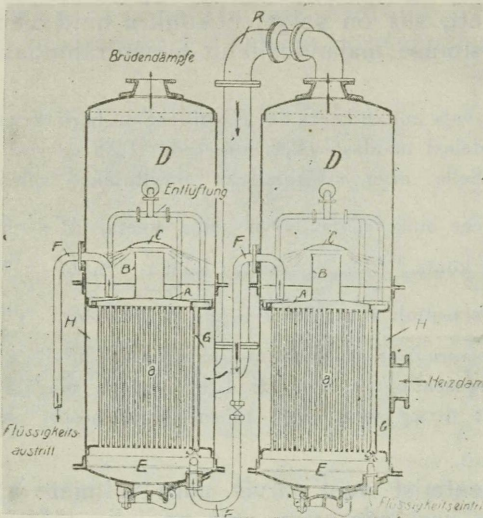
mahla koondamise aparaatuuris, siis avaneb jällegi võimalus soojuse kokkuhoidmiseks. Iseenesest mõista, et aurumasinas pruugitud aur tarvitatakse täies ulatuses soendamise ja keetmise otstarbeiks. Suhkrutööstuses on mahla kontsentrimine kaheastmeline. Esiteks koondatakse ta aurustamisjaoskonnas kuni $60^{\circ} Bx =$ siirup (mis veel kord gaseeritakse SO_2 - või CO_2 -ga) ja siis vaakuum-keetmisaparaadis kuni $94^{\circ} Bx =$ kristallsiirup. Aurustamis-



28. joon. Aurustamis-sissesead.

jaoskonna-aparaatuuri 28. a joon. tähendab: E — mahlaruum, H — kütmisaururuum, torud a moodustavad küttepinna, neis tsirkuleerib koondatav mahl, mis tuleb e kaudu aparaatuuri ja voolab f kaudu ühest keetjast teise. See on uuem — Wiegand'i süsteem, kuna 28. joon. näitab vanemat aparaatuuri. Et nüüd põhimõtteliselt sellesama printsiibi järele on konstrueeritud kõik aparaadid, mis on tarvilusel suuremate vedelikukogude koondamiseks, siis olgu antud mõned seletused, tutvumiseks ta töötamisviisiga. Iga aparaadi alumises osas on ta kütte-element, mis koostub

ülemisest ja alumisest põhjast ning neist läbi käivaist torudest, mis ühendavad pealmise ja alumise aparaadi osi ja millede tsirkuleerub keedetav vedelik.



28. a joon. Aurustamis-sissesead.

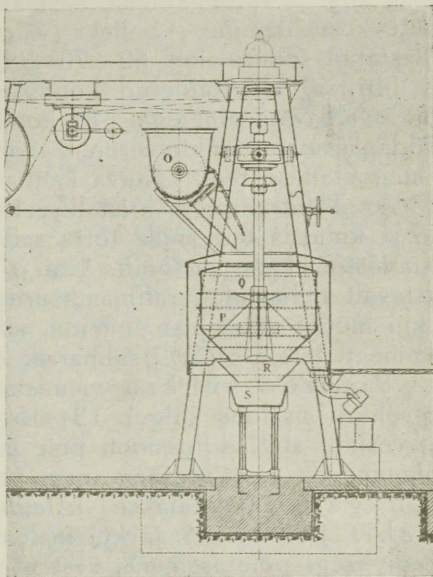
Küttaur juhatakse hariilikult ainult süsteemi esimese aparaadi elemendisse; edasi andes oma soojust torude kaudu keedetavale lahusele kondenseerub aur ja kõrvaldatakse süsteemist kondens.-poti kaudu kuuma veena, mis läheb tagasi aurukatlasse, kui ta puhtus seda lubab. Esimeses aparaadis tekkiv aur juhatakse nüüd teise aparaadi kütte-elementidisse, teises tekkiv aur kolmandasse jne. Viimane aparaat on haril. ühenduses vaakuum-pumbaga, mille tõttu temas käib keemine $60-70^{\circ}$). Tagajärg osutub siis niisuguseks, et ühe kg küttauruga, mis võetud aurukatlast või masinast, võib aurustada — ümmarguselt arvatud — nii mitu kg vett koondatavast

lahusest, kui palju on aparaate olemas aurustamis-süsteemis. Hariilikult ei minda üle 4 aparaadi, sest et liiga keeruline süsteem ei tasu ennast enam ära. Vedel lahus jookseb pidevalt esimesse aparaati, sellest edasi teise jne., muutudes igaühes kontsentritumaks, ja pumbatakse viimast välja 60° Bx-siirupina. Aparaadid on varustatud termomeetriga, manomeetriga, proovikraaniga ja kontrollakendega. Tähtsad osad on siis veel — vahuhävitaja ja mahlapüüdja, mis peab ära hoidma mahla ülekeemist ühe aparaadi keetmisruumist teise aparaadi kütmisruumi, kus ta ühes kondens.-veega kaduma läheks. Peale kirjeldatud süsteemi on olemas mitmed uuemad; neist on kõige silmapaistvam Kestner'i aparatuur. Mida kiiremalt tsirkuleerub aparaadis koondatav vedelik, seda suurem on küttepinna produktiivsus ja seda vähem kannatab suhkur jne. kõrg. temp. mõjul. See põhimõte on Kestneri aparaadis esimesena ilusa tõestamise leidnud ja veidike teisel viisil Yaryan'i omas.

Siirupi edaspidine koondamine ja kokkukeetmine kristallsiirupiks sünnib vaakuumaparaadis, mis sarnaneb konstruktiivselt aurustamisaparaadiga. Huvitav on siin see asjaolu, et kristallid peavad tekkima ja kasvama keetmise ajal. Vaakuump. töötab perioodiliselt, aurustamisjaoskond — vahet pidamata. Kuuma pudrusarnane emasiirupi ja kristallide segu läheb vaakuumist kristallisaatorisse, milles kristallide kasvamine lõpule viiakse liikuvas massis, soodsais temp.-des.

1) Uuemal ajal leiavad ikka rohkem poolehoidu süsteemid, millede keedetakse rõhumise all, kus siis puudub vaakuum-pump.

Järgneb kristallide eraldamine emasiirupist spets. tsentrifuugis, mille uue-
matrippuvat tüüpi näitab 29. joon. O – kristallsiirupi transporter, P – 800–1200
tiiruga pöörlev trummel, millest ope-
ratsiooni lõpul puhas materjal lan-
geb automaatselt lehtri R kaudu
transportrenni S. Töö käik on järg-
mine: Soe mass antakse tsentrifuugi
auklikku trumlisse, pannakse käima, ja
800–1200 tiiruga min. läheb korda
suurema osa siirupi eemaldamine;
kristallide pesemiseks juhitakse lõ-
pu poole pöörlevasse trumlisse vee-
auru ja õhu segu, millega saavuta-
takse hea puhastamiseffekt minimaal-
sel suhkrukristallide sulamisel. Kris-
tallid kuivatatakse ja esinevad siis
afiinitud suhkru nimetuse all pakki-
misvalmis turukaubana. Tsentrifuu-
gist saadud emasiirupi kontsentrime-
ne ja kristalliseerimine annab teise
sordi kristalle, mis valge kauba saa-
miseks tuleb ümber kristalliseerida.
Tööstusejätis on siin siis must
melass.



29. joon. Tsentrifuug.

Sajast suhkru osast, mis pee-
diga läksid vabrikusse, saadakse
kätte turukaubana keskmiselt 83%, melassi jäävad ~ 10%, difussiooni-
praagasse — 2.5%, filtrisogasse — 0.5%, difusiooniveega kaob 0.5%,
bakterite ja soojuse mõjul 3.5%.

Kivisoe tarvitus, 100 kg peetide kohta, kõigub 8.6–11.2 kg vahel
ja oleneb sellest, missugune kaup valmistatakse; mehaanil. jõudu kulub
näit. 500 t peedi ümbertöötamiseks päevas ~ 200 hj.

Tasuvuse suhtes on suur tähtsus tööstusejätiste ära kasutamisel. Võimali-
kult kuivaks pressitud difussioonipraaka kasutatakse hea loomatoiduna hapus-
tatud või kuivatatud kujul. Et suhkruvabrikud töötavad umb. 100 päeva või veel
lühemat aega, siis pole nende äratarvitamine värskel kujul võimalik. Filt-
rite soga läheb tagasi väetusainena põllutulundusse (P_2O_5 , N, K, Ca) ja
melass esineb jällegi loomatoiduna või lähteainena piiritusetööstuses. Kui
suhkru hind on kõrge, siis tasub ennast ka ära suhkru väljatöötamine
melassist Ca-sahharaatide kaudu või osmoosiviisi järele. Melass sisaldab
keskmiselt: suhkrut 45–50%, orgaan. mittersuhkrut 20–25%, anorgaan.
mittersuhkrut 10–15% ja vett 15–25%; peedi kohta arvatud saadakse
melassi 2–3%.

Arvestades asjaolu, et suhkrukao % on veel võrdl. kõrge, et soo-
justulunduslik külg pole veel lõplikult arendatud ja et pole veel korda
läinud rahuldaval viisil teostada tööstuses tekkiva NH_3 kasutamist, peab
tunnistama, et on olemas mitmed võimalused edaspidiseks arenda-
miseks.

Suhkru raffineerimine. Suur osa harilikust suhkrust töötatakse ümber kas kristall- või tükkis-raffinaadiks. Kui raffineeritud haril. suhkru puhtus on 99.5—99.8%, siis on raffinaad keemiliselt peaaegu puhas aine ja raffineerimise eesmärk on peaaesjalikult viimaste mittersuhkurainete kõrvaldamine. Selleks valmistatakse 90° j. puhta veega peaaegu küllastatud suhkrulahus 60—70° Bx, mis esiti filtritakse mehaanil. filtris ja siis filtrites, mis täidetud kondisõega või teiste, energiliselt puhastavat mõju avaldavate ainetega. Et kondisüsi on võrdlemisi kallis kaup, siis on möödapääsmata inaktiveerunud söe regenereerimine pesemise, keetmise ja kuumutamise teel. Kuiva kauba väljatöötamine puhtast siirupist korduva kontsentrimisega, kristalliseerimisega ja tsentrifuugimisega on keeruline ja kulukas töö, mille tõttu raffinaadi hind ongi märksa kõrgem. Puhastamistöo kadu on umb. 1.5% ja lõppsiirupis leidub suhkrust ~ 1%. Vastavalt puhastatud raffinaadisiirupit tarvitatakse maitseainete-tööstustes, ja kui müügi võimalust ei leidu, siis töötatakse tast suhkur välja strontsiummeet. järele. (SrO sahharat ei lahustu vees.)

Pilliroo-suhkru valmistamine on troopikamaade tööstus. Pilliroo-suhkru sisaldus kõigub 13—15% vahel, suhkrumahl pressitakse välja valtsveskite abil (diffussioon pole siin kohane) ja edaspidine mahla ümber-töötamine on just seesama nagu peedisuhkru-tööstuses. Pilliroo jätiseid = bagassi tarvitatakse katelde kütmiseks, melassist valmistatakse arrakit ja rummi ja kui mahamüümine pole võimalik, siis tarvitatakse siirupit isegi põletusainena, sest et soojas kliimas on ta alalhoidmine raske.

Suhkrut leidub suuremal hulgal veel mõnedes teistes taimedes, nagu suhkruvaher, suhkrumais, hirss ja palmipuu, kuid suhkru väljatöötamisel nende taimede mahlast on ainult piiratud, kohalik tähendus.

Tärglisesuhkru- ja siirupitööstus.

Selle tööstuse isa on Kirchoff ja esimest korda võeti ta tarvitusele möödunud sajandi alguses, kui Napoleon I ära keelas koloniaalsuhkru sisseveo Euroopasse. Sel suhkrul — glükoos = dekstroos — on pehme maitse ja teda tarvitatakse mitmesuguste maius- ja maitseainete valmistamisel, likööritööstuses, moosikeetmisel ja mõnedes keem. tööstustes, peamiselt selle tõttu, et ta kristalliseerub raskemini kui sahharoos ja takistab ka viimase kristalliseerimist, eriti siis, kui ta sisaldab dekstriine. Mineraalhapete mõjul depolümeriseerub tärglis oma ehituselementidesse ja viimased hüdrolyseeruvad siis glükoosiks. See reakt. on happe kontsentratsiooni ja temp. funktsioon. Optimaalne reakt. temp. on 120—130° ja vastav rõhumine ca 2½ atm. Kõrgemas temp.-is laguneb glükoos. Happed etendavad katalüsaatori osa, ja püütakse muidugi läbi saada võimalikult vähema hulga. Siirupi keetmisel võetakse, tärglise kohta arvatud, 1—2% ja suhkru keetmisel 3—4% H₂SO₄. Soolhapet on vähem vaja. Ameerikas tarvitatakse peamiselt HCl ja nimelt 25% sellest hulgast, mis Euroopas, keetmisaeg on sel korral vastavalt pikem ja samuti ka temp. madalam. Suhkurdamise vältel tekivad halva lõhnaga gaasid, mis juhatakse hävitamiseks küttesse. Keetmine toimub raud-autoklaavis = konvertoris, mis on seestpoolt kaitstud homogeense seatina kattega ja varus-

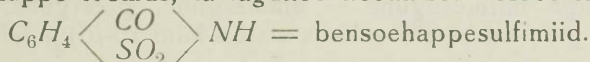
tatud termomeetriga, manomeetriga ning proovikraanidega. Keedetakse vaba auruga, kuna proovimised joodiga, alkoholiga või polarisats.-aparaadiga näitavad, et suhkurdamine on jõudnud tarviliku astmeni. Et suhkurdamisega langeb tunduvalt optiline aktiivsus reakts. lahuses, siis on katsumine polarimeetri abil kõige parem viis; kokkuseatud tabelitest võib ka näha, missuguses vahekorras leiduvad dekstriinid, maltoos ja glükoos (Law of relation). Suhkurdatava tärglisepiima konts. on 16—20% ja suhkrulahuse oma 14—15 Bé. Viimane keskendatakse CaCO_3 , kui tarvitati H_2SO_4 , või soodaga kui HCl , filtritakse esiti haril. ja lõpuks kondisöe-filtrites ja kontsentritakse vaakuumis.

Siirupi koostis: vesi 15.3—15.7%; dekstriin 38.6—44.0%; glükoos 38.0—44.4%; hape 0.02, konts. 44.3—44.5° Bé. Suhkrukoostis: vesi 14—19%; dekstriin 8.0—11.0%; glükoos 70.0—85.0%. Nii siis sisaldab n. n. tärglisesuhkur ikka dekstriine, ja seda tehakse teadlikult, sest need takistavad mittesoovitavat kristalliseerumist igasugustes produktides. Puhta glükoosi järele pole suuremat tarvidust olemas. Kui tärglisesiirupile juurde lisada 0.5—1.0% sahhariini või dultsiini, siis omandab ta seega sahharoosi magususe astme kergema seeditavuse puhul. Üldine toodang on umbes 675 000 t, sellest 500 000 t P.-Ameerikas.

Ka tselluloosist võib happelise hüdrolyüsi teel glükoosi saada, ja võimalik, et tulevikus see viis omandab suurema tähenduse kui tänapäev. Braconnot, Claassen, Even-Tomlinson ja Hagglund püüdsid lahendada probleemi $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2$ abil, kuid ei jõudnud tulunduslikult rahuldavaile tagajärgedele. Nüüd tarvitatakse konts. HCl ja HCl gaasi, mida on võimalik reakts.-massist kuuma auru abil jälle kätte saada. Ka aparatuuri küsimus on lahendatud prodoriidi tarvitamisega, millest valatakse samuti kui tsementbetoonist igasuguseid nõusid, mis on stabiilsed HCl ja H_2SO_4 suhtes kuni 100 kraadini. Uue viisi järele saadakse puidust 40% glükoosi, mis käärimise teel üle viiakse alkoholiks. Enne saadi alkoholi 7—8% puidu kohta arvatud, nüüd 12—25%.

Süntetilised magusad ollused. Tehnilise tähendusega on:

1) Fahlberg'i sahhariin ja sahhariin-naatrium. Sahhariinil on kangema happe loomus, ta laguneb keetmisel. Koosseis:



2) Dultsiin, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH} - \text{CO} - \text{NH}_2 =$ sukrool = fenetoolkarbamiid. Mõlemad lahustuvad raskesti külmas ja kergesti sooja vees, magusus on mõnisada korda suurem suhkru omast, maitse on teravam, füsioloogiliselt nad ei mõju otse kahjulikult, kuid ikkagi on palju isikuid olemas, kes neid ei või tarvitada.

Kirjandus: A. Strohmann-Schander, Hndb. der Zuckerfabrikation. O. Wohryzek, Chemie der Zuckerindustrie. K. Abraham, Die Dampfwirtschaft in der Zuckerfabrik. B. Block, Rübensirup, seine Herstellung und Verwendung. H. Pringsheim, Zuckerchemie. W. Bersch, Die Fabrikation von Stärkezucker. H. Wichelhaus, Der Stärkezucker.

Tehniline mikrobioloogia ja entsümoloogia.

Biokeemiliste töötamisviiside tähendus kasvab järk-järgult ja kõige lähemas kontaktis mikroorganismide = pisikute sünteetiliste laostamis- ja taandamis- ning hapendamisvõimete tundmaõppimisega. Kui huvitasid enne peamiselt käärimisprotsessid, siis on uurimisala nüüd palju laiem ja pisikute võimete ekspluateerimine vastavalt mitmekülgsem.

Juba a. 1680 tõestas A. Leeuwenhoek, et pärmid koostuvad väikestest kerakestest, kuid tõsisemad mikrobioloogilised uurimised algasid alles möödunud sajandi esimesel poolel ja a. 1837 tegid kindlaks Schwann ja samal ajal Cagniard-Latour, et pärmid on klorofüllita mikrotaimed, mis tarvitsevad kasvamiseks teatavaid toitaineid ja paljunevad pungumise teel¹⁾. Sellega algab intensiivne ja tagajärjerikas igakülgne uurimis-ajajärk, mille väljapaistvamate esindajatena tuleksid nimetada Pasteur, Bail, Pfeffer, Rees, Brefeld, Naegeli, Koch, Hansen, Lindner²⁾ ja Beijerinck. Tehn. mikro-organismid kuuluvad seente (*Fungi*) hulka ja jagunevad kahte liiki: 1) bakterid (*Schizomycetes*), 2) päris-seened (*Eumycetes*). Bakterid on üherakulised organismid, mis paljunevad pooldamise teel, rakukese väline kuju võib olla väga mitmesugune. Päris-seened erinevad bakteritest seeläbi, et kasvamisel tekivad isesugused harunenud moodustised ja n. n. mütseel. Nendel seentel puudub omavoliline liikumisvõime ja nad kuuluvad kahte suurde liiki: 1) *Phycomycetes*. Nende seente mütseel koostub ühest ainsast kangesti harunenud rakust ja paljunemine sünnib eoste kaudu, mis tekivad sporangiumide küljes. 2) Kõrgemad seened (*Mycomycetes*), millede mütseel on mitmerakuline moodustis. Siia kuuluvad pärmid ja päris-hallitusseened.

Et nüüd kõik põhjaneva tähendusega tööd ja katsed on pärmidega (*Saccharomycetes*) läbi viidud ja pärmid ka tänapäev on tehniliselt veel kõige tähtsamad, siis väärivad nad üksikasjalisemat käsitlemist. Väline kuju on neil väga mitmesugune — ümmargune, pikergune, munasarnane, sidrunikujuline jne.; rakukese pikkus ulatub kuni $10\text{-}\mu^3$) ja laius kuni $8\text{-}\mu$ -ni.

1) L. arvas pärmid loomariiki, nimetades neid „animalcula“. Tänapäev loetakse peaaegu kõik tehnilise tähtsusega pisikud taimede hulka; nad kuuluvad tallofüütide liiki, kus puudub taimedel harunemine leheks ja tüveks. Vetikad (*Algae*) sisaldavad klorofüllit ja on assimileerimisvõimelised, kuna seened (*Mycetes*) klorofüllit puudusel ei suuda otsekohe ära kasutada CO_2 ja H_2O .

Vahe mikrotaimedest ja mikroloomakestest vahel seisab peaaesjalikult selles, et viimaste rakukese organisatsioon on keerulisem, rakus leiduvad ikka mitmed rakutuumad, milledest võivad tekkida korraka mitmed rakukesed, ja lõpuks iseloomustab neid kindel suguline ja suguta generatsioonide vahelduvus.

2) Koch, Hansen ja Lindner löid meetodid puhtate kultuuride valmistamiseks.

3) $\mu = \frac{1}{1000}$ mm.

Seni on kindlaks tehtud mitu tuhat pärmide perekonda, ja tõuge ning pärme, mida kasutatakse tehnikas sihikindlate protsesside läbiviimiseks, nimetatakse „kultuurpärmideks“, kuna kõik teised arvatakse metsikute pärmide hulka. 30.

joon. on näha mõned kultuurpärmide vormid.

I — punguva pärmi-seenekese kasvamine.

II — sisemised eosed.

III — eoste tekkimine kahe rakukese kokkusulamise järel.

IV — želatinoosne võrgukoe-sarnane moodustis.

V — aluspärmid „Saaz“.

VI — pealispärmid „Frohberg“.

VII — õlle pealispärmid.

VIII — viinapärmid, tõug II.

IX seesama, tõug XII.

X — želatiini peal kasvatatud koloonia, tõud II ja XII.

XI — veinipärmid.

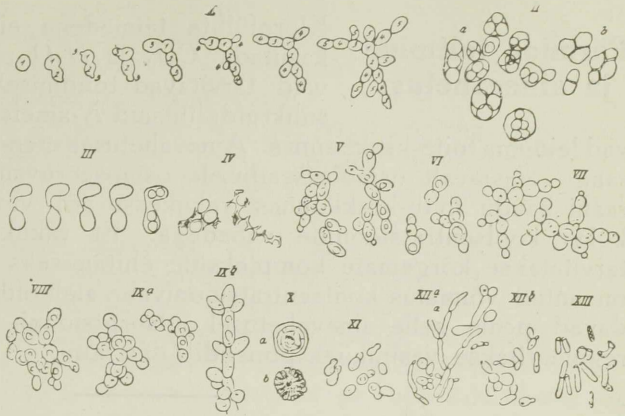
XII — mõned metsikud pärmid.

XIII — pärmid *saccharom. „pombe“*, mida tarvitavad neegrid oma jookide valmistamiseks.

Välisilmast on pärmid eraldatud oma rakukesta abil, mis kuulub semipermeaabelsete membraanide hulka ja koostub peaaesjalikult isesugusest tselluloosi-sarnasest ainest¹⁾. Membraan tursub hapete ja aluste mõjul, lahustub H_2CrO_4 -as, värvub mustaks osmiumhappega, on äärmiselt õhuke noorte ja paksem vanade rakkude korral. Raku sisemine substants on peaaesjalikult n. n. protoplasma, milles on tõestatud proteiin-, rasv- ning mineraalainete ja karbohüdraatide esinemine.

Proteiinained tekivad rakus arvatavasti glükoosist, NH_3 -ist või asparagiinist ning sulfaatidest ja esimene moodustis on vist ebastabiilne valkaine, mida võib pidada kõigi proteiinide ehituselemendiks. Kui siis enne oldi arvamisel, et proteiinide strukturelemendid on amiinhapped (neid isoleeritud 25), siis paistab nüüd olevat tõenäosem, et tähtsat osa etendavad neis heterotsüklilised rõngad nagu diketopiperatsiin, pürooli ja indooli derivaadid.

Protoplasmat võib defineerida proteiinkolloidina, milles on lahustatud või adsorptiivselt või keemiliselt seotud vesi, entsüümid, soolad, happed jne. ja tas peitub initsiatiiv kõigi biokeemiliste protsesside äratamiseks ja läbiviimiseks. Vanemais rakukestes on ikka näha n. n. vakuole üks kuni kolm; need on õieti isoleerunud mahlaosakesed, milledest muu seas leidub glükogeeni. Protoplasma ja vakuoolid sisaldavad mitmesuguseid füsioloogiliste protsesside jätiseid = graanula = enklaavid, ja igas rakukeses on olemas rakutuum, mis etendab tähtsat osa sigimisel ja mida võib mikroskoobi all nähtavaks teha spets. värvimisviiside abil. Pärmirakukese



30. joon. Mõned kultuurpärmide vormid.

1) Arvatavasti glükoosomannaanist.

mikroskoobiline pilt muutub raku vananemisega ja oleneb iga kord raku füsioloogilisest olekust.

Pärmide toitmine ja ainevahetus.

Klorofüllita taimedena ei suuda nad otsekohe ära kasutada CO_2 ja H_2O nii kui kõrgemad taimed, vaid tarvitavad toitumiseks harilikke toiteaineid — suhkruid, lihtsaid *N*-aineid ja mineraalsooli, mis peavad leiduma toite-keskkonnas. Ainevahetuses etendab tähtsat osa rakumembraan. Vastavalt osmoosiseadusele osmoseeruvad lahustunud ained membraani kaudu toite-keskkonnast rakukesse või viimasest väljapoole, kokkukõlas kontsentratsioonide vahedega. Et rakukesse tunginud ained ära tarvitatakse kõrgemate komplekside ehitamiseks või energia-allikatena, siis on antud võimalus kontsentratsioonivahe alalhoidmiseks. Tähtsat osa etendavad peale selle ainevahetusel adsorptsiooni- ja tursumisnähtused, mis reguleeritakse vesinikueksponenti (*pH*) abil.

Kasvamine ja sigimine.

Seenekeste arenemine on kõige lähemas ühenduses pakutud elamistingimustega, mis moodustavad kokkuvõetult n. n. kliima. Mõõduandvad on eeskätt — toite-keskkonna koostis, temperatuur, vesinikueksponent (reaktsioon) ja õhu juuresolek või puudus. Igal pärmi liigil ja tõul on olemas omapärased optimaalsed kliimalised tingimused. Kohane kasvamistemperatuur kõigub 8—36° vahel, kõike eelistavad toite-keskkonnas happelist reakts. ja kasvavad hästi ainult hapniku juuresolekul. Paljunemine sünnib soodsail kasvamistingimusi pungumise näol (v. 30. joon.), vedelas keskkonnas kasvavad sel korral omapärased, harunenud võsud, millede loomuse järele sageli võib otsustada, missugune pärmitõug see on. Raskendatud kasvamistingimustel lõpeb paljunemine pungumise näol ja selle asemele astub sisemiste eoste (endogeenspooride) moodustumine. Nende arv kõigub 1 ja 11 vahel; spoori väline kuju on sageli iseloomustav teatavale pärmitõule ja kui katse läbi viiakse teatavil tingimustel, siis ilmuvad spoorid rakkudes jällegi aja järel, mis on kindel ja iseloomustav üksikute pärmitõugude kohta. Harilikud vegetatiivsed rakukesed on võrdl. tundlikud väliste mõjude vastu, spoorid on selles mõttes palju vastupidavamad ja spooridena säilivad pärmid vabas looduses, kui tingimused muutusid ebasoodsaks — eriti ka talvisel ajal. Satuvad spoorid normaalkliimasse, siis järgneb jälle pungumine ja kasvamine vegetatiivsete rakukeste näol. Pärispärme nimetatakse *saccharomycetes*; nad moodustavad sisemisi spore ja tekitavad suhkru käärimisel etüülalkoholi. Väliste kuju järele jaotatakse neid kolme liiki: 1) *saccharom. cerevisiae*, 2) *saccharom. ellipsoideus*, 3) *saccharom. pastorianus*. Esimesed on n. n. kultuurpärmid, mida tarvitatakse õlle-, viina- ja pärmitõöstustes; teiste hulka kuuluvad veinipärmid, — rakud on väiksemad ja elliptilised; kolmandad on peamiselt metsikud ja haigustepärmid, — rakukesed on enamasti vorstikujulised.

Teine rühmitus on üles seatud pärmide suhkrute käärimisvõimete alusel. Ühed kutsuvad esile käärimist dekstroosi-, sahharoosi- ja mal-

toosilahustes, teised ainult dekstroosi- ja sahharoosi-, kolmandad dekstroosi- ja maltoosi, neljandad dekstroosi- ning laktoosi- ja viiendad üksnes dekstroosi- (ehk levuloosi-) lahuses. See tähendab, et entsüümide sisaldus pärmides on mitmesugune ja need pärmid, milledes leidub suuremal arvul disahhariide hüdrolyseerivaid entsüüme, võivad neid ka ära käärida ja ära kasutada endi füsioloogilisteks otstarveteks laiemas ulatuses, kuna teised tarvitsevad paratamata monosahhariide.

Looduses leiduvad pärmid ikka seltsis teiste organismidega, tööstus vajab aga enam-vähem puhtkultuure, sest et üksnes puhtkultuuridega töötamine võib garanteerida korralikku töökäiku ja kõrvale hoida kahjulikke vahejuhtumusi.

Päris-puhtkultuur saadakse, kui välja minna ühest isoleeritud pärmirakukesest, pakkudes talle soodsaid kasvamis- ja paljunemistingimusi, ning eemale hoides infektsiooni võimalusi väljastpoolt. Säärase ülesande teostamisel tarvitatakse laboratooriumis Freudenreich'i pudeleid, Pasteur'i kolbe ja tööstuses Hansen'i või Lindner'i puhtkultuuri kasvatamise aparate.

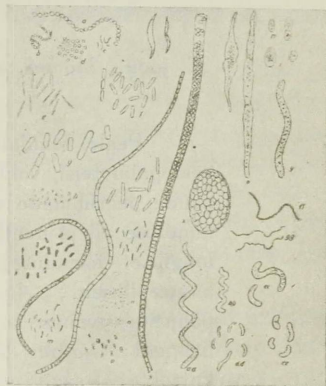
Vedela toite-keskkonnana tarvitatakse linnastest, lihast, pärmidest, puuviljast, piimast jne. valmistatud ekstrakte ja kõva söötmena — mis sageli on kohasem — neidsamu ekstrakte ühes vastava hulga želatiini või agar-agariga. Kõik operatsioonid tulevad korda saata steriilisel töötamistingimustel ja korralik läbiviimine nõuab oskust ning vilumust.

Tehnilise puhtkultuuri saamine põhjeneb üldises bioloogilises seaduspärasuses, mille järele antud oludel kasvavad ja sigivad peamiselt need organismid, milledele kliimalised tingimused käesoleval korral on kõige soodsamad, kuna kõik teised on oma arenemises takistatud ja kaovad kultuurist peaaegu täielikult korduva ülekandmise puhul värskesse steriilsesse söötmesse. Mõjuvamad kliimalised tegurid on sel korral söötme reakt. (*pH*) ja temp. See viis on eeskätt viinatööstuses tarvitusel.

Pärmide puhtkultuure võib 10%-lises suhkrulahuses aastate kaupa alal hoida ja samuti ka turule saata, kuna bakterid ja hallitus-seened sageli hästi säilivad isegi kuival kujul, näit. vati, filterpaberi, jne. peal¹⁾.

Bakterite tehniline tähendus on uuemal ajal märksa tõusmas ja tähtsamate liikidena väärivad erilist huvi: piima-, või- ja äädikhappe-bakt., butüülalkoholi, atsetooni käärimise bakt., parkimis- ja tubakatööstuse bakt., veepuhastamis- ja põllumaa-bakt. Katse-ajajärgus on süntetiseerivate bakterite uurimine ja kasutamine.

Nende produktiivsete bakt. kõrval on tööstuses tegemist mitmesuguste kahjulikude bakteritega — tööstuse vaenlastega, mis otse segavad korralikku töökäiku või

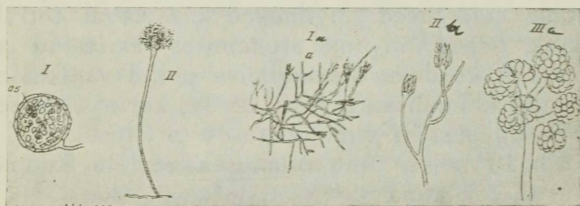


31. joon. Bakterite väliskuju.

1) Bakteritel on huvitav arenemistsükl, mille vältel muunduvad nende füsioloogilised ja morfoloogilised omadused.

tekitavad reakts. substraadis mittesoovitavaid aineid. Skeemilisel 31. joon. on näha bakt. väliskuju suur mitmekesisus ja on edasi näha, et bakt. liiki kuuluvad väga väikesed ja jällegi ka võrdl. õige suured organismid. Kerakujulised *a—d* — kokid (diplo-, pedio-, stafülo-, streptokokid), *e—l* on lühemad ja pikemad pulga- ja niidi-sarnased bakterid; teised võetakse kokku spirillide nimetuse all. Sigimine sünnib pooldumise teel, mitmetel liikidel on olemas n. n. viburid, mis neile võimaldavad ise- seisvat edasilükkumist, ja suurem osa moodustab ka sisemisi spoore, millel on sageli üllatav vastupidavus väliste mõjustuste — kõrg. temp. ja kemi- kaalide suhtes. Bakt. käsitlemine ja uurimine on nende väiksuse tõttu palju raskem ja võib olla, et peale nende organismide, millede olemas- olu suudetakse kindlaks teha sageli ainult värvitud kujul, mikroskoobi ja ultramikroskoobi abil, on olemas veel teine mikro-organismide riik, mida võivad avada üksi röntgenikiired (= ultraviirused).

Hallitus-seentest on seni leidnud tehnilist ärakasutamist ainult mõned muukori tõud — *Mucor Delema*, *Amylomyces Boidin* ja *Citromyces Pfefferianus*. Päril hallitus-seeni iseloomustab sigimine sterig- made ning väliste spooride = koniidide kaudu ja hallitusmütseeli moodustamine, mille põimik (= *mycelium*) koostub harilikult värvitud spooridest ja niidisarnastest rakukestest (= *hyphen*). Hallitusseente sigi- mine on suguta või suguline, igal liigil on kindel omapärane spooride moodustamise ja arenemisviis, mille kindlakstegemisel põhjeneb peamiselt nende äratundmine.



32. joon. Mõned hallitus-seened.

joon. on: I — *Aspergillus glaucus*'e perithecium, milles on näha spooride kotikesed (*Ascus*), II — *Aspergillus Oryzae*, I-a — *Penicillium glaucum*. II-a — sidrunihappe hallitus *Citromyces Pfefferianus*. III-a — veinibuketi-seen *Botrytis Cinerea*.

Peale lühidalt kirjeldatud kolme liiki kuuluvate organismide leidub veel palju teisi, väljaspool seisvaid, mis esinevad osalt ülemineku-vormidena nende pearühmade vahel. Üks osa neist on kokku võetud *Fungi imperfecti*'de nimetuse all ja nende hulka kuuluvad mõned pärmitaolised ja teatava tehnoloogilise tähendusega tüübid. *Torula* produtseerib veinis ja õlles halbu maitseoluseid; *Apiculatus* takistab veinipärmide arenemist; *Mycoderma* põhjustab veinis ja õlles halva lõhna tekkimist ja hävitab ka alkoholi ja happed; *Oidium lactis* kasvab presspärmide, hapu piima ja juustu peal ning kutsus seal sageli esile mädanemislõhna; *Dematium* moodustab lima-aineid ja tekitab hallituslõhna pruugitud pudelikorkidel.

Kuigi hallituste levimine tööstustes pole kaugeltki niivõrt hädaohtlik kui võib olla bakterite ja metsikute pärmide mõju, siis on see ikkagi tun- nismärgiks sellele, et tööstuses ei valitse tarvilik puhtus bioloogilises mõttes. Desinfitseerimisvahenditena tarvitatakse puhtuse alalhoidmiseks

käärimistööstustes: H_2SO_4 , $Ca(OH)_2$, $HCOOH$, silfuraali, montaniini (H_2SiF_6 sooli) j. m. t.

Kõik mikro-organismid mõjuvad oma entsüümide kaudu, mis moodustavad suure tähendusega orgaaniliste katalüsaatorite rühma.

Entsüümid, nende loomus, katalüütiline isearasus ja võime.

Järgn. peatapid pakuvad sellest ehk üldise informatsiooni.

Ammugi huvitas inimesi käärimisnähtus, mis esile tuli magusate substraatide alalhoidmisel. Et selle nähtuse põhjused olid tundmatud ja arusaamatud, siis anti talle esialgu erinimetus *Fermentatio*, et teda eraldada teistest orgaaniliste ainete teisenemise ja hävimise reaktsioonidest, näit. mädanemisest (*Putrefactio*), seedimisest (*Digestio*). A. 1625 esines kuulus J. Becher väitega, et fermentatsioon on võimalik ainult magusates substraatides, et fermentatsiooni tulemusena ilmub vahest alkohol ja ta ei peitu varjatud kujul magusais aineis. A. 1697 kuulutas G. Stahl, olevat olemas käärivas sulatises isesugune aine, iseäralises vibreerivas olekus, mis võivad oma vibratsioone edasi anda suhkrule, seega esile kutsudes suhkruosakeste lagunemist CO_2 -iks ja alkoholiks. Sellele ainele andis ta nimetuse ferment. Lavoisier seadis a. 1750 üles keemilise käärimisreakts. valemi ja tema ning Gay-Lussac'i arvamise järele põhjenes käärimisnähtus isesugustel hapniku mõjuavaldustel magusais substraatides. Caignard Latour, Schwann ja Kützing tõestasid 1835—37, et kõigis käärivais substraatides leidub pärme, nad seadsid käärimise lahutamatu ühendusse pärmide füsioloogiliste protsessidega ja on n. n. vitaalteooria isad. Liebig ei pooldanud nende arvamist; Liebig oli töötanud diastaasiga ning peptaasiga ja temale paistis olevat palju tõenäosem, et ka sel korral on peateguriks mingisugune käärimisferment, mis oma lagunemisega indutseerib suhkrus analoogse lagunemisreakts. (mehaaniline teooria). Klassiliste katsetöödega näitas siis Pasteur 1857—1860, et käärimine tekib ainult pärmide juuresolekul ja seisab lähedas ühenduses nende sigimisega; ta lahendas teatavas mõttes ühtlasi ka vana kuulsa probleemküsimuse — kas on olemas „*Generatio equivoca, spontanea*“, kas võivad tekkida meie oludes organiseeritud olevused orgaanilisist aineist.

Pasteur tõestas, et kõik senised katsed, mis näisid toetavat arvamist, et mikroobid võivad tekkida orgaanilistest ainetest, olid ekslikud katsetehniliste puuduste tõttu ja et Harvey ülesseatud lause — *omne vivum ex ovo* — on maksev tänapäevani.

See uuem vitaalne käärimisteooria võeti revideerimisele 1897 Buchner'i ja Hahn'i avastuse põhjal. Buchner'il läks korda käärimisprotsessi esilekutsuva fermendi — tsümaasi — eraldamine õllepärmidest ja käärimise läbiviimine pärmide kindlal puudumisel. Sellest järgnes parata-

mata, 1) et käärimine pole mitte lahutamatult seotud pärmide sigimisega ning arenemisega ja 2) et arvatavasti ka mitmed teised biokeemilised reaktsioonid on entsüümide abil katalüeeritud protsessid ja teostatavad elusa rakukese äraolekul, eeldusel — kui korda läheb entsüümide eraldamine, kättesaamine aktiivses olekus. Ka tänapäev ollakse veel põhimõtteliselt samal arvamisel, kuid nähtavasti on ikkagi olemas entsüüme, mis väljendavad täielikku aktiivsust ainult elusa protoplasma juuresolekul¹⁾.

Entsüümide algupära ja keemiline loomus.

Entsüüme leidub kõigis füsioloogiliselt aktiivseis vegetabiilseis ja animaalseis rakukestes ja nad moodustuvad seal arvatavasti vähemalt kahest osisest, mis nimetatud tsümogeen ehk proentsüüm ja kinaas ehk ko-entsüüm. Üksikud taimele liigid sisaldavad oma rakukestes omapärast entsüümide süsteemi, millede kvantitatiivne vahekord võib teatavais piirides muutuda ja see ents.-süsteem ehk määrabki iga liigi loomuse. Keemilise iseloomu poolest pole seni korda läinud neid asetada mingisugusesse tuntud org. ainete liiki; kindel on enam-vähem see, et nad ei kuulu karbohüdraatide ega proteiinide hulka ja esinevad ikka kolloidolekus. Enamik sisaldab N ja PO_4 , veega nad moodustavad emulsioonkolloide, mõned diffundeerivad vähesel määral membraane, teised mitte. Uuemat ajal on siis selgunud, et senine püüd defineerida entsüüme kui keem. indiviide on õieti lootuseta algatus, sest et iga entsümaatilise reakts. puhul on ikkagi tegemist teatava ents.-kompleksiga, milles üht osa moodustab arvatavasti kolloidkandja ja teist — org. või anorgaanilised ained, mis esinevad reakts.-käigus aktiivsete teguritenä. Selle järele on arusaadav, et senised katsed isoleerida entsüüme haril. viiside järele pidid ebaõnnestuma, sest et see ents.-kompleks liiga kergesti laguneb ja sellega oma katalüütilised omadused osalt või täielikult kaotab. Entsümaatiliste preparaatide valmistamiseks on järgm. viisid tarvitusel: 1) Entsüüme sisaldav substants ekstraheeritakse veega või lahja alkoholiga ja lahusest (emulsioonist) sadestatakse entsüümid soolade abil (näit. diastaas, invertaas, peptaas). 2) Kui entsüümid ei diffundeeru, siis purustatakse entsüüme sisaldavad rakukesed näit. ränihüüva ning klaaspulbri abil ja saadud tainast pressitakse entsüüme sisaldav mahl välja paarisaja atm. rõhu abil (Buchner'i viis). 3) Protoplasma ja entsüümi ühend laostatakse autolüüsi või plasmolüüsi teel, seejuures laguneb ehk denatureerub protoplasma ja vabaneb entsüüm.

Preparaadid hoitakse alal kas glütseriinis või kuivatatud kujul. Kuivatamine toimugu muidugi võimalikult madalas temp.-is ning vaakuumis, et hoiduda ents. kolloidi rikkumisest. Preparaatide puhastamisel tarvitatakse korduvat lahustamist ja sadestamist, dialüseerimist või entsüümide väljapüüdmist veelahuses adsorbeerivate ainete abil nagu kaoliin ja $Al_2(OH)_6$. Viimane — Willstätteri viis — loetakse kõige paremaks. Võrdlemise puhtal kujul on invertaas ja katalaas kätte saadud.

1) Entsüümid katalüseerivad eeskätt bioloogiliste ainete reaktsioone.

Entsüümide abil katalüseeritud reakts. moodustavad isesuguse rühma, mille nähtused ei allu täiesti üldiste keem. reakts. kohta maksvaile seadustele, millede loomuse selgitamisel pole veel kuigi kaugele jõutud.

Igal entsüümil on spetsiifiline katalüüt. võime, s. t. ta reageerub kas ühe ainsa keem. individiga või keem. ühendite tüübiga. Diastaas näit. suhkurdab ainult tärklis, invertaas hüdrolyseerib ainult sahharoosi. Iga kord tekib entsümaat. katalüüsi puhul ajutine ents. ja katalüseeritava aine vaheühend, ja reakts. selgitamiseks on siis üles seatud hüpotees, et ents. laostab vee molekulid, moodustades n. n. enhüdroonid

[ents. — $\bar{OH}$] $\overset{+}{H}$ aktiivse vesinikuga. Aktiivne vesinik ja enhüdrooni moodustamise puhul tekkivad ents. vabad valentsid aitavad enam-vähem rahuldavalt selgitada vähemalt üht osa entsümaat. katalüüsist, milles siis veel tähtsat osa etendavad enhüdroonide hüdraadid [ents. — $\bar{OH}$] $\overset{+}{H}$. $[H_2O]_n$.

Et nüüd ents. ja aine vaheühend on vist peamiselt adsorptsiooni loomusega ühend, siis alluks reakts.-käik, vastavalt valitud tingimustele, adsorptsiooni-isotermi valemile $x(a-x)^n=k$, kuid tegelikult kujuneb asi palju keerulisemaks mitmete teiste mõjuvate tegurite tõttu. Otsustava tähendusega on muu seas — pH^1), kolloidide dispergeerimisaste, temp.²⁾ ja elektrolüüdid.

Katalüütiliste võimete põhjal jagunevad entsüümid kahte suurde liiki: 1) Hüdrolaasid ja 2) desmolaasid.

Hüdrolaasid teostavad reakts. süsiniku sekundaarsidemete kohtadel O- ja N-ga, kusjuures osutub vähene vaba energia kahanemine.

Desmolaasid esinevad eeskätt ainevahetuse reakts. entsüümidena, nemad laostavad süsinikuaatomite omavahelisi sidemeid välisenergia tarvitamisel suurema energia vabanemisel, mida rakused osalt kasutavad hingamise ja teiste füsioloogiliste protsesside jaoks (dissimilatoorsed ja assimilatoorsed). Eirühma moodustavad siis veel hapendamis-ents. ja teised, millede abil vesinik ühe aine molekulist ümber paigutatakse teise.

A. Hüdrolaase tarvitatakse tegelikus tööstuses: 1) kõrgemate karbohüdraatide hüdrolyseerimisel, lihtsamate suhkrute saamiseks. Diastaasi = amülaasi abil saadakse tärklisest maltoos, $(C_6H_{10}O_5)_{2u} + nH_2O \rightarrow n \cdot C_{12}H_{22}O_{11}$. Maltaas = glükaas hüdrolyseerib maltoosi dekstroosiks, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow 2C_6H_{12}O_6$.

1) Invertaas = sahharas invertteerib sahharoosi dekstroosiks ja levuloosiks. Tsellulaas hüdrolyseerib tselluloosi tsellobioosiks. Suhkruvate ents. optimaalne pH reakts. substraadis on 4.4—4.7.

2) Rasvaineid hüdrolyseerivad ents. nimetatakse lipaasideks. Sel korral saadakse vabad rasvahapped ja glütseriin vastavalt üld. valemile: $R(COOR_1)_3 + 3H_2O \rightarrow R(OH)_3 + 3R_1COOH$.

1) pH = vesinikuioonide kontsentratsioon = aktiivne happensus, mis väljendatakse käesoleva lahuse normaalsuse negatiivse dekaadilise logaritmiga. Diastaasi opt. pH = 4.7, ptüaliini = 6.4, pankrease diastaasi opt. pH = 8.5.

2) Entsüümid on väga tundlikud temp. suhtes ja igaühel on oma opt. temp., kus ta avaldab parimat katalüütilist võimet.

3) Hüdrolaaside hulka kuuluvad ka veel mõned ents., mis laostavad proteiinaineid ja need ents., mis katalüseerivad glükosiidide hüdrolüüsi.

B. Desmolaasidest huvitavad tehniliselt seisukohalt esiteks n. n. proteaasid, mis laostavad ja hüdrolüseerivad päris proteiin-aineid lihtsamaiks — kuni amiinhapeteni ja isegi $CO_2 - H_2O$ ja NH_3 -ni. Nende kohta maksab tänapäev järgm. liigitus: 1) Peptidaasid — laostavad kõrgemate proteiinide ahelaid lihtsamaiks ühenditeks (erepsiin); 2) pepsinaasid teostavad kolloidkeemilisi disassotsiatsioone; 3) trüptaasid katalüseerivad 1 ja 2 all tähendatud reaktsioone (trüpsiin-pankrease-ents.). Erilist huvi pakuvad käärimisentsüümid, mis katkestavad süsiniku-aatomite omavahelised sidemed karbohüdraatides ja moodustavad reakts. tulemustena alkohole, aldehüüde, ketoone, happeid, estreid ja mitmeid teisiprodukte. Erakorralise tähendusega on siin tsümaas ja laktatsidaas, millede reaktsioonide loomus ehk kõige paremini on selgitatud ja pärastpoole üksikasjalisemat käsitlemist leiab.

Tähtsat osa etendavad rakukese eluprotsessides energia-allikatena oksüdeerimisreaktsioonid, mis katalüseeritakse n. n. oksüüdo-reduktaaside abil. Selle reakts. mehhanism pole veel leidnud üsna rahuldavat selgitamist, olgugi, et ta on ammugi tarvitusel äädikhappe-tööstuses¹⁾. Nimetatud olgu siis veel: koaguleerivad entsüümid, vitamiinid ja hormoonid. Esimesi tarvitatakse juustutööstuses (laap); vitamiinid on paratamata tarvilikud loomaorganismi korralikule arenemisele ja hormoonide valmistamine (adrenaliin, insuliin) on kujunemas tehnoloogia tööstuseharuks.

Entsüümide eraldamine üksteisest ja ents. preparaate katsumine. Ligikaudne eraldamisviis on rajatud üksikute entsüümide kapillariseerimisvõimete peale. See meetod on E. Grüss'i poolt välja töötatud ja võimaldab kindlaks teha, missugused ents. on olemas katsealuses substraadis.

Mingisuguse ents. preparaadi väärtust võib ainult katse teel kindlaks teha ja vastavalt ents. reakts. mitmekesisusele on praegu veel mitmed katseviisid tarvitusel. Diastaasipreparaadi headust võiks näiteks sel viisil kindlaks teha, et määratakse preparaadi hulk, mis kulub selleks, et suhkurdada 2%₀-lises tärkliselahuses ühe tunni vältel ja 20° temp.-is niipalju tärklisk, kui tarvis on 5 sm³ Fehling'i lahuse taandamiseks.

Entsüümide ratsionaalse nimetuse asjus on printsiibiks seatud, et nimest peab tundma entsüümi omadust. Nimetuse esimene osa ütleb, missuguse ainega ta reageerub ja lõpp on ikka „aas“, mis tähendab,

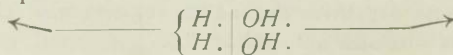
1) Võiks oletada, et neil on olemas energiline vee molekuli laostamise võime ja kui on käepärast ollused, millel suurem sugulus vesiniku ja hapniku suhtes, siis järgneb nende hapendamine ja taandamine. Sääraseid aineid nimetatakse aktseptoriteks.

Skeem.

1. aktseptor

Oksüüd-reduktaas

2. aktseptor.



Vesinik *in statu nascendi* redutseerib ja H_2O_2 laguneb veeks ning akt. hapnikuks ja mõjub hapendavalt.

et on tegemist entsüümiga. Malt-aas tähendab, et see on spetsiifiline maltoosi ents., sahar-aas, — et on tegemist saharoosi entsüümiga jne.¹⁾

Olgu veel kord rõhutatud, et ents. pole mingisugune keemiline indiviid, vaid on ikka kompleksmoodustis ja sageli isegi mitmete komplekside süsteem, nende uurimine kuulub raskemate ülesannete hulka, ja nende orgaaniliste katalüsaatorite tehnilise kasutamise edaspidisel arenemisel on laiad võimalused.

Käärimistööstused.

Need tööstused olid esimesed, milledes pisikud ja entsüümid leidsid sihikindlat ära kasutamist, alguses puhtempiirilisel, traditsiooniliste kogemuste varal ja möödunud sajandi lõpupoolest alates enam-vähem teaduslikult kindlustatud alusel.

Õllepruulimine. Õlle ja õlletaoliste jookide valmistamine kuulub kõige vanemate keemiatööstuse harude hulka. Koosseisu poolest on õlu keeruline süsteem, sisaldades: vett, alkoholi, suhkruid ja dekstriine, valk-, lõhn-, maitse- ja mineraalaineid, happeid, CO_2 , entsüüme jne. Alkoholisisaldus kõigub 1—7% ja ekstrakti (lahustunud ainete) sisaldus 1—9% vahel.

Lähteained on vesi, oder ja humalad ning nende omadustest oleneb peamiselt õlle headus ja loomus. Vesi olgu omaduste poolest hea tarbevesi, mida pehmem, seda kohasem, sest et entsümaat. reakts. toimuvad korralikult ainult teatava *pH* korral. Kipsi kalkus pole takistav, kuid suurem karbonaadikalkus on lubatav ainult tumeda õlle pruulimisel. Pehmet vett võib kergesti parandada, kuna kalgi vee pehmendamine võib sel korral õieti ainult kas keetmise teel sündida, mis on kulukas viis, või elektro-osmootiliselt²⁾.

Oder, *Hordeum sativum*, on vist kõige vanemaid kultuurtaimi, kasvab kõigis kliimalistes oludes, esineb mitmessajas variatsioonis, milledest pruulimiseks on kõige paremad kahehõlased sordid, näit. Imperial, Svalöf, Chevalier, Hanna, Probsteier. Tärklisesisaldus 60—70%, proteiine 8—14%, rasvaineid 2—3%, sahharoosi 0.5—2.0%. Proteiinidest on üksikasjalisemalt uuritud edestiin ja hordeiin. Kõrgem *N*-sisaldus raskendab linnaste kasvatamist ja meskimist, tärkliserikkad sordid on kõige kohasemad ja üldiselt on hea pruulimisodra hind vähemalt 25% kõrgem haril. kauba hinnast. Pruulimiskaup olgu täiesti valminud, puhas, terad ühesuurused ja idanemisvõime vähemalt 95%. Hindamisel võetakse veel arvesse valkaine-%, värvust, terade kaalutist ja kesta jämedust.

1) Et hoiduda arusaamatustest, soovitatakse ajalooliselt tähtsate entsüümide endisi nimetusi edasi tarvitada, näiteks: diastaas, invertaas jne.

2) See puhastamisviis on omandanud viimasel ajal suure tähenduse.

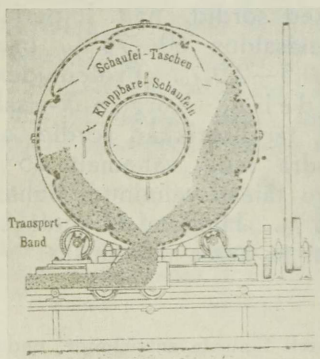
Humalad, *Humulus lupulus*, kuuluvad nõgeste liiki ja pruulimiseks kõlbavad üksnes Euroopa kultuur-emahumalad. Parimad humalad kasvavad Lõuna-Saksamaal, Elsassis, Austrias, Belgias, Poolas ja Böömimaal. Olulised osised on: õlid, vaikained, parkained, millede hulk ja vahetõrge määrab kauba väärtust.

Õllepruulimise ülesandeks on: odra-ainese üleviimine lahustuvasse olekusse ja humalatega keedetud virde teisendamine maitseks joogiks pärmide abil, käärimisprotsessi kaudu. Käärimisel tekkiv alkohol soodustab käärimisprotsessi puhtust ja kaitseb teataval määral valmis kaupa rikundumise eest. Hea õlu on hügieenilises mõttes päris puhas jook, värskendav, teatava toiteväärtusega ja dieetiliselt tähendusega, temas leiduvate mineraalsoolade ja entsüümide puhul, kahjulik on muidugi liigtarvitamine.

Linnaste kasvatamine on — sisuliselt võetud — õieti entsüümide kasvatamine. Kuiv oder puhkab, temas on taime füsioloogilised reakts. minimaalsed; rõskes, leotatud olekus algab odratera idanemine, millele eelneb nende entsüümide moodustumine, mis üle viivad tera substantsi osised — eeskätt karbohüdraadid ja proteiinid — idule kättesaadavasse, lahustuvasse olekusse (tsütaas, diastaas, proteaas). Need reakts. tarvitavad energiat, energia-allikana esinevad peamiselt suhkrud ja linnaste kasvatamise eesmärk on siis nende reakts. otstarbeline reguleerimine ning heade linnaste valmistamine võimalikult vähese suhkruhulga ärapõlemisel.

Hoolega puhastatud ja pestud oder leotatakse puhtas vees ja vastavas aparaadis, korduval õhu läbipuhumisel, 3—4 päeva; leotamine lõpetatakse vastava immutamisastme saavutamisel, mis on tuntav empiiriliste katsete varal. Leotatud oder sisaldab keskmiselt 42% vett ja paigutatakse linnastekeldri põrandale või linnaste kasvatamise aparaati edaspidiseks käsitamiseks. Otsustavate teguritena esinevad kasvatamisel rõskus, temp. ja õhustamine. Odrahunnikuis ja -peenrais tõuseb temp. hapendamishingamisreakts. puhul; kui kasvatamine kestab üldiselt 8 päeva, siis on temp. kõige kõrgem 4-dal päeval ja peab sellest peale langema. Temp. reguleeritakse kühveldamisega ja liigub 8 ja 20° vahel.

Vana kasvatamisviisi keldri põrandal nõuab oskust ja kogemusi ning vajab võrdlemisi suurt põrandapinda; n. n. pneumaatilised linnaste kasvatamise aparaadid on küll kallid, kuid töö-



33. joon. Topf'i linnaste kasvatamise aparaat.

tavad peaaegu automaatselt ka suve ajal. Neist on olemas kolm tüüpi: Saladin'i lahtised kastid, Galland'i ja Topf'i keerlevad trumlid ja Kropff'i suletud kastid; põhimõtteliselt võetud tuleb pidada viimast kõige paremaks.

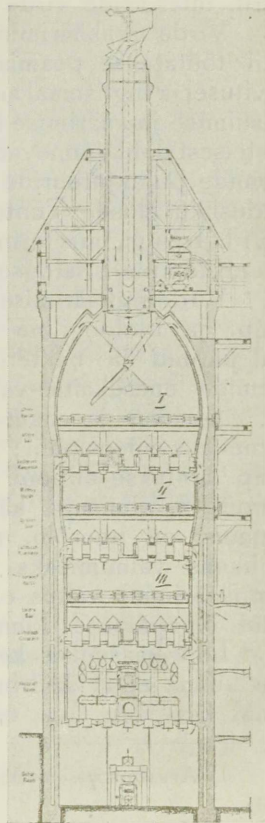
33. joon. esineb Topf'i trummel põigiti läbilõikes. Ühe trumli maht ulatub 50 t-ni, seinad on mulgustatud (perforeeritud) plekist ja samuti sisemine toru, mille kaudu linnastele antakse tarviduse järele kas rõsket või jahedat õhku, temp. ja niiskuse reguleerimiseks. Trumli aeglane keerlemine asendab käsitsi kühveldamise töö.

Odra muutmisel linnasteks arenevad linnase jalad, juurekeste pikkus tõuseb 1.5—2.5-kordse ja leheidukese pikkus tera kesta all 0.75-kordse kuni täie tera pikkuseni. Elavamal kasvamise ajal eritavad linnased värskeste kurkide taolist lõhna, mis kaob lõpu poole, valmis kasvanud toored ehk rohelised linnased sisaldavad 40—45% vett, nad olgu puhtad hallitusest ja terade endosperm-aine loomus, mis on toores odras osalt sarvetaoline, peab olema enam-vähem mure.

Linnaste kuivatamine ja küpsetamine.

Rohelised linnased ei kõlba otsekoheseks pruu-
limiseks, vaid tarvitsevad vastavat termilist kä-
sitamist, mis sünnib linnasteküpsetises (Darre).
Kuivatamine algab seal ~ 30° temp.-is ja lõp-
lik küpsetamistemperatuur liigub 80 ja 95° vahel. Moodsas Brüne küpsetamis-
tares (34. joon.) on kolm ruumi, milledest linnased peavad järk-järgult
läbi käima. Esimeses jätkuvad veel füsioloogilised ja entsümaatilised reaktsioonid ja suurem osa
veest aurustub. Teises ruumis tõuseb temperatuur kõrgemale, ~ 45°-ni, lõpevad füsioloogilised
reaktsioonid, kuna entsümaatilised kestavad osalt edasi kuni 75°-ni. Alumises küpsetamisruumis järg-
neb siis 80—95° temperatuuris maitse-, värv- ja lõhnainete moodustumine suhkrute, valk- ja
rasvainete arvel. Küpsetamine ja soendamine toimub küttesüsteemis kuumaks aetud õhu abil,
mis läbib linnased, voolates altpoolt ülespoole. Üksiku ruumi temperatuuri võib tarviduse järele regu-
leerida, ja linnaste ümberkühveldamine toimub mehaaniliselt. Heledate linnaste küpsetamine kes-
tab 24, tumedate 48 tundi. Üks küpsetise põranda
□ m annab esimesel korral 24 t. vältel 30—44
kg linnaseid ja teisel korral 50—60 kg (kiht
on paksem) 48 tunni vältel. 100 kg kohta
kulub soojust 100 000 kuni 150 000 kalorit.
100 kg otri annavad 130—140 kg leotatud lin-
naseid, 120—130 rohelisi ja 75—82 küpsetatud
linnaseid. Kuivaine kahanemine linnaste val-
mistamisel liigub 8—12% vahel, meskimisel
peab linnaste kuivainest 78—79% lahustu-
vasse olekusse — ekstrakti — üle minema.

Küpsetatud linnased sisaldavad 1.5—4%
vett, nad puhastatakse juurtest (3—5%) ja
hoitakse 1 kuni 2 kuud kuivas laos lõplikuks
valmimiseks; sel ajal võib vee % tõusta 6%-ni.



34. joon. Brüne linnaste-
küpsetis.

Meskimine ja virde keetmine.

Eesmärk on linnaste osiste hüdrolyseerimine neis leiduvate entsüümide abil ja magusa ekstrakti valmistamine, mille ärakäärimisel saadakse vastavate omadustega õlu. Ülesanne paistab lihtne olevat, kuid ta korralik teostamine eeldab oskust ja suuri kogemusi. Jahvatatud linnased soendatakse meskimisaparaadis vastavate temp.-ni haril. sel viisil, et lastakse meskist korduvalt kolmas osa meskikatlasse, aetakse keema ja pumbatakse siis tagasi meskimisaparaati. Temp. tõuseb järk-järgult 50°, 65° ja 75°-ni ja ühtlasi suhkurdab diastaas teatava osa tärglisest maltoosiks (60—80%) ja peptas ning trüptas hüdrolyseerivad valkained albumoosideks ja peptonideks. On soovitatavad resultaadid saavutatud, siis filtritakse kas filtrimisaparaadis või filterpressis. Selge virre keedetakse keedukatlal 1.0—3.0%¹⁾ humalatega ning jahutatakse, peale humalate eraldamist, kahes järgus — kuni 5°-ni (esiti 50°, siis 5°-ni²⁾). Meskimisel on segu reaktsioonil otsustav tähendus ja kõige kohasemaks loetakse $pH = 4.4$, filtrimisel osutuv raba tarvitseb hoolsat virde väljapressimist ning jahutamisel on tähtis infektsioonide ärahoidmine. Haril. õllesortide virde konts. liigub 5 ja 22° Bx vahel.

Virde ärakäärimine on läbiviidav kas põhja- või pealispärmidega, meil töötatakse peamiselt põhjapärmidega, Saksamaal on mõlemad viisid tarvitusel ja Inglismaal ainult pealispärmid. Linnaste kasvatamise, küpsetamise, meskimise ja käärimise teostamise viisid on iga kord isesugused, enam-vähem üksteisest lahkuminevad. E. Hansen'i tööde põhjal algas aastast 1881 pärmide puhtkultuuride tarvitamine ja sellega omandas õllepruulimine kindla teadusliku aluse. Tuntud pärmide liigid on tänapäev Froberg, Saaz, Carlsberg, mis erinevad üksteisest peaaesjalikult entsüümide sisalduselt ja entsüümide sisaldusest oleneb omakord käärimisprodukti loomus.

Virde ärakäärimisel esinevad mõõduandvate teguritena: koosseis, pH ³⁾, temp. ja bioloogiline puhtus. Eriti võivad suurt kahju sünnitada metsikud pärmid ja bakterid, näiteks *Ellipsoideus*, *Pastorianus* ja *Sarcina*; pärmide enesekaitse-vahenditena nende vastu esinevad CO_2 ja alkohol.

Jahedale ja enam-vähem steriilsele virdele lisatakse juurde ~ 0.5% pärmide suspensiooni; peakäärimine kestab 6—12 päeva. Käärimistemp. hoitakse allpool 13° ning reguleeritakse külma vee või jääjahutiga, kõrvuti käärimisega käivad pärmide sigimine ja kasvamine. Peakäärimise tulemus on noorõlu, mis sisaldab võrdlemisi rohkesti pärme ja tarvitseb lõplikuks valmimiseks lõpp- ehk keldrikäärimist madalamas temp.-is. Lõppkäärimise vältus on 4—6 nädalat, alkoholse käärimise kõrval tekivad nüüd omapärased lõhn- ja maitseained, õlu selgib ja küllastub CO_2 -ga⁴⁾.

Lõppkäärimise keldritemp. hoitakse allpool 0 kraadi jää või kunstliku külma abil; käärimistõrred ja aamid ehitati enne ainult tammepuust, kuna tänapäev on tarvitusele võetud isegi 500—600-l tankid tse-

1) Arvatud sissemeskitud linnaste kohta või 0.2—0.6 kg 100 l filtritud meski kohta.

2) Kui käärimine pealispärmidega, siis ~ 15°-ni.

3) Optimaalseks loetakse $pH = 5-5.5$, üle 4.0 ta ei tohi tõusta.

4) Värske õlle CO_2 -sisaldus on 0.35—0.4%.

mendist, rauast või alumiiniumist, viimased muidugi seestpoolt kaitstud vastava lakiga. Pudelite ja vaatide täitmisel läbib valminud õlu veel suletud filtri ja CO_2 kao eest hoidumiseks toimub täitmine n. n. isobaromeetrilise aparaadi kaudu. Pudelite ja seestpoolt pigistatud vaatide puhtusest oleneb õlle hoiduvus. Õlle rikkiminekuks on palju põhjusi. Maitse võib olla kibe, sumbunud, tinditaoline, happeline, tühi, võib meelde tuletada pigi või pärmimaitset. Puudulik selgus võib oleneda bakteritest, pärmidest, valk-, glutiin- ja humal-ollustest või kliistrist. Sageli on õlle lõhn ebanormaalne ja vahupidavus puudulik. Vahu tekkimisel on tähtsad õlle kolloidained — eriti humal-ollused, nemad kannavad positiivset elektrilaengut, anioonid CO_3 , HCO_3 , SO_4 , OH põhjustavad kolloidide koaguleerimist ja vahu hävimist.

On olemas kolm aluskäärimis-õlle peatüüpi: Müncheni, Viini ja Pilseni — igäüks oma variantidega. Pealiskäärimis-õllesortide pruulimisel tarvitatakse ühes odraga ka teisi materjale, ja tähtsamate õlletüüpidenä olgu nimetatud inglisis ning belgia õlled ja n. n. „Berliner Weissbier“.

Õlletoodang oleneb eeskätt kontsentratsioonist. On

näit. virde konts.	5° Bx	10° Bx	15° Bx, siis saadakse
100 kg linnastest	1200 l	640 l	430 l.

Tasuvuse küsimus seisab kõige lähemas ühenduses toodanguga, töö organisatsiooniga ja põletusainete tarvitusega — 100 l kohta kulutatakse 15—30 kg kivisütt. Tööstuse kõrvalained on filtrimisraba ja pärmid, mis sadestuvad käärimisaparaatides, üks osa pärmidest võetakse tööstusesse tagasi, kuna suurem kogu — peale vastavat ümbertöötamist — kuivatatud kujul toiduainena või dieteetilise preparaadina turule läheb.

Õlle tarvitamine aastas ja arvatud ühe elaniku kohta liigub Euroopa riikides 7 ja 220 l vahel. Tulunduslikult vaadeldud ei või tunnistada tööstust juba täiesti rahuldavalt väljakujunenuks; võrdlemisi suur tööstuse riisiko, mis oleneb peaaesjalikult vahelduvate lähteainete omadustest, ja pikaajaline suurte õlletagavarade alalhoidmine takistab tööstuse kapitali ratsionaalset kasutamist. Umbes 20 a. eest esines Nathan oma uue pruulimisviisiga, mis võimaldab ärakäärimist steriilsetel tingimustel ja käärimise vältuse vähendamist 10-ne päevani, kuid mitmetel põhjustel pole uus viis end seni laiemas ulatuses maksma pannud.

Etüülalkoholi valmistamine.

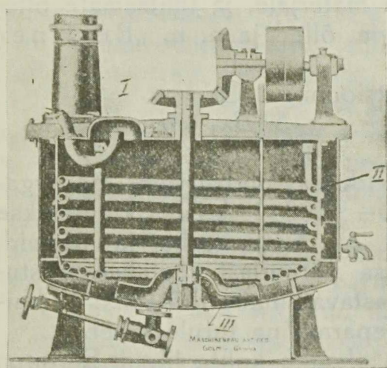
Etüülalk. kuulub kõige tarvilikumate keem. tööstuse lähteainete hulka, teda tarvitatakse põletusainena ja peale selle igapäevases elus mitmeteks otstarveteks. Valmistamine toimub kas käärimise teel või puhtkeemiliselt.

Esimesel korral kõlbavad lähteaineks materjalid, mis sisaldavad suhkrut, tärklisi või teisi kergesti suhkruks muudetavaid osiseid, ja suurima tähtsusega on praegu veel kartul ja teravili.

Kartuli koostis oleneb sordist ja kasvamistingimustest. Tärklisi 14—24%, suhkruid 0.5—1.0%, proteiini 1.2—3.8%, rasv-aineid alla 0.2%, mineraalsooli 0.6—1.2%, kiudaineid 1.0%, vett 69—79%. Tööstuse seisukohalt on muidugi tärkliserikas kartul kõige kohasem, sageli määra-

takse hind tärkliisisalduse põhjal, mille kindlakstegemine sünnib samuti kui kirjeldatud tärkliisetööstuses.

Viinapõletamise ülesanne on tärkliise muutmise alkoholiks, ettevõtte on suuremalt osalt otseses või lähemas ühenduses põllutulundusega, sest et värsket praaka hinnatakse hea loomatoiduna. Viinapõletamise peatappidena tuleksid nimetada: tärkliise kliiisterdamine, suhkurdamine, suhkru käärimine, piirituse destilleerimine, linnaste- ja pärmikasvatamine. Pestud kartuli keetmine ja kliiisterdamine teostatakse „Henze“ aparaadis 2.5—3 atm. rõhumisel; keetmine kestab 1—1½ tundi ja nõuab, olgugi, et ta ehk paistab lihtne olevat, teatavaid kogemusi, sest et keetmisviis peab iga kord kohanema kartuli omadustele: kas ta on tärkliiserikas või -vaene, kas terve, või mädanenud, või külmunud. Henze'st aetakse kartul purustatud kujul meskimiskatlasse, milles esiti läbi viiakse suhkurdamine linnaste abil, siis steriliseerimine, jahutamine ja segamine pärmiga.



35. joon. Meski-aparaat.

35. joon. tähendab I väljapuhumis-toru, II — jahutamistorustikku, III — segajat. Diastaasi optimaalne temp. on 30°, tegelikult suhkurdatakse 50—55° temp.-is, kus hüdroolüüs käib palju kiiremalt, ilma et diastaas just tunduvalt kannataks. Arusaadav, et reakts. käik tarvitseb kontrolli joodilahusega¹⁾ ja ta loetakse lõppenuks, kui maltoosi ja dekstriinide (maltodekstriini) suhe vastab 80:20-le. Filtritud meski kontsentratsioon 17.5° kõigub 16 ja 22° Bx vahel; optimaalseks loetakse 19° Bx.

Et nüüd linnastega kõiksugused pisikud satuvad meskisse, siis on nende hävitamiseks või sigimisenenergia nõrgendamiseks paratamata tarvilik meski soendamine 60—62.5°-ni. Puhtas vees laguneb ses temp.-is diastaas täiesti ja nüüd on huvitav, et suhkurdatud meskis on diastaasi vastupidavus palju parem; kas on siin tegemist diastaasi ja suhkrute stabiilsemate ühenditega, või ehk on teised tegurid mõjuvad, pole veel lõplikult selgitatud.

Pastöriseeritud meski jahutatakse võimalikult kiiresti 25—30°-ni, mille järel pärmid sisse segatakse, ja on jahutamisega jõutud 17—19°-ni, siis pumbatakse ta üle käärimistõrde harilikuks 3-päevaseks käärumiseks.

Linnaste kasvatamise viis on põhimõtteliselt samasugune kui pruulimistööstuses, tegelik vahe seisab selles, et viinapõletamiseks kasvatatakse 12—16 päeva vältel pikemad linnased — suurema diastaasisaldusega. 100 osa tärkliise kohta kartulis tarvitatakse 10—15 otri linnaste jaoks ja umb. 66% sellest kulub meski suhkurdamiseks, kuna 34% tarvitatakse pärmimeski valmistamiseks.

1) Joodilahus valmistatakse: 1 g J ja 2 g JK lahustamisega 250 sm³ H₂O.

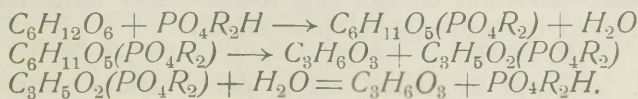
Pärmi valmistamine.

Pärmid peavad sel korral olema eeskätt agarad suhkrukäärijad ja vastavate rassidena esinevad pealispärmid II, XII, M. Meski ärakäärimiseks 2—3 päeva vältel peab talle mahu järele ca 10% pärmimeskit juurde lisama, mis koha peal kasvatatakse vastavalt tehn. puhtkultuuri valmistamise põhijoontele. Selleks on esimesena tarvis vastavat söödet, mis segatakse suhkurdunud meskest ja pressitud linnastest; järgneb linnaste suhkurdamine ja meski soendamine 65—70°-ni ning tarviliku happesuse soetamine. Ennemalt tarvitati selleks spets. piimahappe baktereid, tänapäev peamiselt H_2SO_4 , mis reageerudes org. ja vosvorhappe sooladega moodustab vabad happed ja happelised soolad. Happesus tähistatakse kraadides ja meski happesus on näit.: 2 kraadi, kui 20 sm^3 filtritud meski keskendamiseks tarvitatakse titrimisel 2 sm^3 normaal $NaOH$ lahust.

Soodus happesus on pärmi kasvatamisel 1.2—1.4°, mis kätte saadakse ca 140 kuni 160 sm^3 konts. H_2SO_4 juurdelisamisega 100 l meskile¹⁾. Pärmi kasvatamiseks pakub sel viisil valmistatud ja 30°-ni jahutatud meski igapidi soodsaid kliimalisi tingimusi ja vabriku töö alul külvatatakse meskisse bioloogiliselt jaamalt muretetud puhtkultuur. Kultuuri kasvatamine kestab 16—20 tundi, temp. hoitakse 25° ümber ja lõpu poole võetakse maha n. n. emapärm — juurdelisamiseks järgmisele pärmimeskile, kuna peasa antakse meskiaparaadisse. Et pärmikultuuri headusest oleneb eeskätt alkoholitoodang, siis nõuab just see töökoht hoolsat järelevalvet.

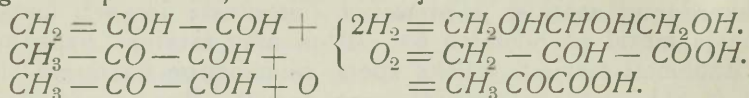
Meskikäärimine toimub käärimiskeldris, lahtistes või suletud puust või rauast ehitatud tõrtes. Suletud aparaadid võimaldavad kinni püüda käärimise aegu aurustuvat alkoholi ja ka CO_2 , kui teda koha peal võib mingiks otstarbeks kasutada. Tõrte maht kõigub 10 ja 2000 hl vahel ja oleneb otsekohe produktsiooni ulatusest. Pärmi sigimise opt. temp. on 28°, tegelikult pole mitte soovitatav minna temp.-ga üle 27.5°; käärimisreakts. tagajärjena tõuseks 20° Bx meskis temp. teoreetiliselt 17° võrra, ja on meski algtemp. näiteks 18°, siis võiks ta tõusta kuni 35°-ni. Selle lubamata temp.-tõusu ärahoidmiseks tuleb meskit aeg-ajalt jahutada või aga valida madalam algtemp. Käärimise esimeses faasis toimub peamiselt pärmi paljunemine (umbes 24 tundi) ja ta loetakse lõppenuks, kui ühest pärmirakukesest on tekkinud 14 noort rakukest; on meskis alkoholisisaldus tõusnud 5%, siis lõpeb pärmi paljunemine. Teine faas on peakäärimine, suhkur käärib entsüüm tsümaasi mõjul alkoholiks ja CO_2 .

Alkoholne käärimine on kõige põhjalikumalt uuritud entsümaatiline reaktsioon ja Harden'i ning Neuberg'i uurimiste järele kujuneb ta oma põhijoontes järgmisena: Meskimisel tekkinud maltoos hüdrolyseerub pärmientsüümi maltaasi mõjul dekstroosiks, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow 2C_6H_{12}O_6$. Dekstroosiga reageerivad substraadis ja pärmis leiduvad vosvorhappe ühendid vastavate entsüümide vahetalitusel.



1) Iga viinapõletamise lähteaine kohta tuleb tegelikus tööstuses kindlaks teha, milline H_2SO_4 hulk kohane on; toodud andmeil on enam informatiivne tähendus.

Heksoosi-divosvorhappe tekkimine on enam-vähem kindel, kuna ühendi $C_3H_6O_3$ loomuse kohta lähevad arvamised lahku. Arvatakse, et see võiks olla glütseriini-aldehüüd, mis omalt poolt võiks muutuda dehüdreerimise puhul metüül-glüoksaaliks, $CH_2=COH-COH$ ehk $CH_3-CO-COH$ (enool ja ketovorm). Need on ebastabiilsed ja õieti reaktts.-võimelised ained, mis kergesti hapenduvad, hüdreeruvad ja laostuvad.



Valemite järele võivad tekkida: glütseriin, oksüüpüro-viinamarjahape ja püroviinamarjahape ja eeskätt huvitab siin viimane, mille olemasolu kääriavas substraadis on kindlaks tehtud. Tema käärub kergesti tsümaasist eraldatava osa-entsüümiga = karboksülaasiga, mille puhul saadakse: $CH_3COCOOR \rightleftharpoons CH_3COH + CO_2$. Eelkainud oksüdoreduktsioonidel tekkinud vaba H_2 redutseerib atseetaldehüüdi siis alkoholiks, $CH_3COH + H_2 = CH_3CH_2OH$. Aldehüüdi kui vaheaine tekkimine on jällegi eksperimentaalselt tõestatud. Kui kääruvale substraadile juurde lisada Na_2SO_3 , siis tekib nimelt kergesti isoleeritav aldehüüdsulfiit-ühend, $CH_3CHOHOSO_2Na$, ja et sel korral vabal H -ul puudub aktseptor aldehüüd, siis ühineb ta substraadis leiduva glütseriinaldehüüdiga — glütseriiniks. Nii siis esineb käärimisreaktsioon terve reakttsioonide süsteemina, mille üksikud faasid katalüseeritakse — ise-entsüümide abil, näit. vosvataasi, karboksülaasi, tsümaasi abil, kuna seda entsüümide kompleksi nimetatakse ikkagi tsümaasiks. Igas kääruvas substraadis leiduvad glütseriin, püroviinamarjahape ja atseetaldehüüd, millega reaktts. süsteemi lõpuosa omandab suure tõenäosuse, kuna esimene osa on hüpoteetiline.

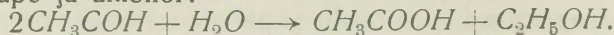
Haril. käärimisvalemis:

I. $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CO_2 + 2C_2H_5OH$,
esinevad ainult alg- ja lõppained ja selles suunas toimub reaktts. neutraalses ehk happelises substraadis. Kui juurde lisada vastav hulk Na_2SO_3 , siis käib reaktts. teisiti:

II. $C_6H_{12}O_6 \rightarrow CO_2 + CH_3COH + C_3H_8O_3$;
sel teel on saadud aldehüüdi kuni 80% teoreetilisest toodangust ühes vastava osa glütseriiniga. Sooda või vosvaadi juuresolekul esineb kolmas käärimisvariant:

III. $2C_6H_{12}O_6 + H_2O \rightarrow CH_3COOH + C_2H_5OH + 2CO_2 + 2C_3H_8O_3$.

Et siin puudub aktseptor aldehüüdi jaoks, siis järgneb Canizarro dismutatsioon, mis tähendab, et aldehüüdist võib tekkida teatavalt tingimustel hape ja alkohol:

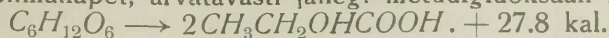


Neljas käärimisvariant on siis veel iseloomustav mitmetele reakttsioonidele, mis tekivad bakterite ja hallituse mõjul:

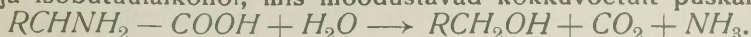
IV. $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2 + C_4H_8O_2$
kujutab näit. võihappe-käärimist, mille puhul tekib vaba H_2 vastava aktseptori puuduse tõttu.

Normaalseil käärimistingimustel käib peareaktts. valem I järele, kuid ühtlasi võib ikka konstateerida piimahappe ja n. n. valkainete

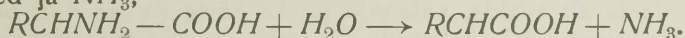
käärimist. Esimese tekitajad on piimahappe-bakterid, mis moodustavad dekstroosist piimahapet, arvatavasti jällegi metüülgлюксаali kaudu,



Valkainete käärumine on pärmi käärimine, kus esinevad lähteainetena amiinhapped ja tekivad kõrgemad alkoholid, näit.: amüül-, isoamüül-, butüül- ja isobutüülalkohol, mis moodustavad kokkuvõetult puskariöli,



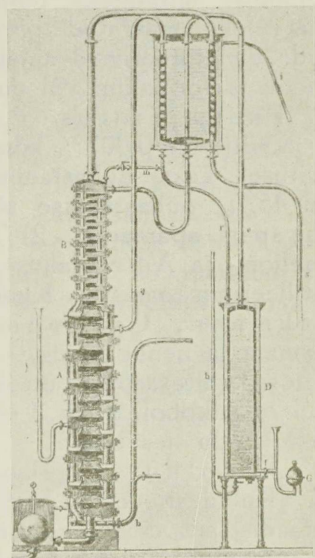
Kõrgemate alkoholide hulk oleneb amiinhapete sisaldusest (peamiselt leutsiin — isoleutsiin); neid võib asendada ka $(NH_4)_2SO_4$ ja piimahappe ammoniumiga. Leelises meskis saadakse amiinhapetest õllepärmide abil rasvahapped ja NH_3 ,



See reaktsioon võiks tulevikus omandada tehnilise tähenduse.

Lõppkäärimine. Kui peakäärimine kestab 10–14 tundi, siis on lõppkäärimise vältus ca 36 t. Selles faasis peab ära kääruma meskis leiduv dekstriin, mis on ainult sel korral võimalik, kui on olemas meskis aktiivne diastaas ja vastav *pH*. Lõppkäärimisel hoitakse temp. 25–27° vahel, happesus ei tohi tõusta üle ühe kraadi ja küpse meski kontsentratsioon — mõõdetud sahharomeetriga — kõigub 0,02–3,0° vahel¹⁾.

Destilleerimine. Alkoholi eraldamine meskist toimub destilleerimis-kolonn-aparaadis (36. joon.): *A* — meskikolonn, *B* — rektifikaator, *C* — deflegmaator, *D* — jahuti, *E* — meski regulaator. Põhimõtteliselt vaadeldud, võimaldab dest.-aparaat läbi viia ühes kompleksis „korduvat destilleerimist ja rektifitseerimist, fraktsioonilist jahutamist ja lõplikku kange piirituse kondensimist ja kättesaamist täiesti rahuldava soojuse-ökonoomia puhul“. Küpse meski jookseb toru *a* kaudu meskikolonna ülemise taldriku peale ja sealt allapoole, kokku puutudes piirituse- ja veeaurudega, mis altpoolt ülespoole tõusevad. Jõudes meskikolonna alumisse osasse, aetakse tast toru *b* kaudu sissevoolava auruga viimne alkohol välja ja regulaator *E* toimetab praaga automaatselt edasi. Rektifikaatori ülemise taldriku peale jookseb deflegmaatorist *C* lahja piiritus (= lutter), liigub ülevalt allapoole, kuna meskikolonnist tulev piirituseaur läbib rektifikaatorit vastupidises suunas. Selle tõttu tõuseb alatasa piirituseauru konts. ja üle minnes deflegmaatorisse *C* kaotab ta selles veel teatava osa veest, nii et siis jahutist *P* ca 93°/o-line



36. joon. Destilleerimisaparaat.

1) Ärakäärimis-aste oleneb: kartuli headusest, meski kontsentratsioonist ja käärimise puhtusest; mida madalam ta osutub, seda parem. Maisi ümbertöötamisel võib konts. olla 0° ja rukki põletamisel on ta ca 1–1,5° Bx.

piiritus kätte saadakse. Deflegmaator on ühtlasi meski eelsoendaja; väike aparaat *G* võimaldab destilleerimiskäigu ja piirituse kanguse kontrollimist.

36. joon. näitab dest.-aparaadi algtüüpi, mis ehitatakse vasest; on olemas muidugi mitmed teised variandid ja päris automaatselt töötav „Ilges'e“ aparaat on rauast ehitatud. Välja kujunenud piiritusetööstuses, leidis kolonnaparaat aja jooksul tarvitamist kõigis tööstustes, kus on tegemist vedelikkude või gaaside segude ratsionaalse lahendamisega ja töötamisviisi poolest kuulub ta kõige huvitavamate aparaatide hulka.

Alkoholitoodang. Piirituse hulga ja kanguse määramiseks on meil veel endine vene viis tarvitusel, mille järele esineb mõõtmisühikuna üks kraad $= \frac{1}{100}$ pange. Lääne-Euroopas tarvitatakse liitrit ja liitri protsente. Vastavalt reakts. valemile peaks kätte saama ühe puuda tärglase kohta lähteaineis: 95.32 kraadi alkoholi; tegelikult saadakse 84—93% sellest teoreetilisest toodangust¹⁾. Suurima alkoholikao põhjustavad kõrvalkäärimised ja tärglase puudulik suhkurdamine.

Lõpp-produktidena esinevad praak ja toorespiiritus. Praaka saadakse 100 pange meski kohta 110—115 pange, ta toiteväärtus on 2.8—3.8% lähteainete väärtusest, kuid ainult sel korral, kui ta värskest ära tarvitatakse.

Toorespiiritus sisaldab 0.2—0.5% puskariõlisid, mis ei takista tema tarvitamist mitmeteks tehnilisteks otstarveteks. Et muuta tehnilisteks otstarveteks määratud piiritust joomiseks kõlbmatuks, segatakse talle juurde denatureerivaid aineid, näit.: metanooli, püridiini, ketoonõlisid või tümooli ja formaliini või metanooli ja bensiini — 3—10%.

Puhas piiritus. Puhastatud piiritus sisaldab vähemalt 95% alkoholi ja mitte üle 0.007% kõrvalaineid (aldehüüde, eetrit, kõrg. alkohole). On tarvitusel kaks puhastamisviisi: 1) Toorespiiritus lahjendatakse veega kuni 45%, puhastatakse söefiltrites (lastes seista ~ 24 t.) ja destilleeritakse spets. aparaadis. 2) Toorespiiritus puhastatakse kaltsineeritud sooda, kamelioni- ja *NaOH*-lahusega, 24-tunnilise seismise järel võetakse piiritus destilleerimisaparaati. Kuulsamad aparaatide tüübid oleksid: Savalle, Beckmann, Guillaume, Barbet. Viimased kaks töötavad vahet pidamata ja nende spets. konstruktsioonid võimaldavad võrdlemisi puhta piirituse kättesaamist otsekohe küpselt meskest. Harilikul rektifitseerimisel on alkoholi kadu 3—5%. Eraldatud kõrg. alkoholidel, eriti amüül-alkoholil, on hea turg.

Absoluutse alkoholi valmistamiseks on leitud uus, kasulik viis. Kui destilleerida hariliku piirituse ja benseeni segu spets. kolonn-aparaadis, siis destilleeruvad sellest ternaarsegust esimestena vee, alkoholi ja benseeni lahus, mis tööstusse tagasi võetakse, kuna absoluutne alkohol leidub aparaadis.

Mõned praktilised andmed. Henze aparaat: Maht — 60—200 puuda kartuleid; ühe puuda kartulite jaoks tarvis 1.5—2.3

1) Arvutatud meetrilises süsteemis, oleks teoreetiline saak: 1 kg tärglist $= 0.7154$ l alkoholi, kuna tegelikult saavutatakse kõige paremal korral 0.665; hea töö puhul 0.645 a puudulikult töötamisel 0.605 liitrit.

pange mahtu ja ühe puuda teravilja jaoks 5—6 pange. Korralik keetmine on kergemalt teostatav väikestes kui suurtes „Henze' des“.

Linnastekelder. Põrandapinna suurus oleneb päeviti tarvilikust odra hulgast ja arvatakse ühe puuda kohta 13—16 m². Meskitõrre maht. 1 pd. teravilja annab 6 pange meskit, 1 pd. linnaseid 4 ja 1 pd. kartuleid 1.75 pange. Meskitõrre maht võetakse 40% suurem kui meski kogu. Käärimistõrre maht olgu 10% suurem meski kogust. Destilleerimisaparaadi läbilaskevõime tunnis kõigub, suuruse järele, 80—450 pange vahel. Üldine aurutarvitus, 1000 kraadi kohta arvatud, on kartulipõletamisel ca 825 kg ja teravilja põletamisel ca 1000 kg. Piirituse mõõtmisel alkoholomeetriga tuleb silmas pidada, et andmed muutuvad suuresti temp.iga. Et alkoholi ja vee segamisel esineb segu kontraktsioon, siis lähevad mahu- ja kaaluprotsendid üksteisest tunduvalt lahku.

Igas viinavabrikus on olemas Siemens'i konstrueeritud kontrollaparaat, mis registreerib automaatselt temast läbi joosnud piirituse hulga ja kanguse.

Teised piirituse valmistamise viisid. 1. Puutselluloosist. Tselluloosi suhkurdamine ei paku laboratooriumis erilisi raskusi, kuid tööstuse ulatuses on selle probleemi lahendamiseks vastu uue ajal korda saadud. Peataktused olid senini aparatuurimaterjali küsimus, happe tagasisaamine ja puudulik suhkurdamine; alles nende takistuste kõrvaldamisel võis arvestada säärase viisi rahuldavat tasuvust. Sõja ajal leiti Prantsusmaal uus mass — prodoriit, mis koostub pigist, jämedamast ja peenemast liivast ja on rahuldava vastupidavusega isegi HCl-gaasi vastu. Sellega leidis materjali küsimus ajutise lahenduse. Prantslased suhkurdasid peamiselt HCl-gaasiga, kuna nüüd on tarvitusel 40% HCl, ja erilist huvi väärib HCl kättesaamise viis. Harilik destilleerimine pole sel korral lubatav suhkrul lagunemise tõttu ja uue viisi printsiibi põhialus seisab selles, välja aurustada HCl tolmustatud suhkrulahusest vaakuumis, kus ta kokku puutub jällegi tolmustatud kuuma gaasiõliga, mis esineb soojust kandjana. Selle meetodiga on 100 osa puidu kohta kätte saadud 30 l alkoholi endiste 10 l asemel ja hoolimata kulukast sisseseadust arvestavad asjaomased isikud rahuldavat tasuvust, sest et saepuru ja teised puutööstuse jäätised on väga odavad ja happe kadu minimaalne.

2. Alkohol sulfiittselluloosi punasest lahusest. Lahuses leidub 2—3% suhkruid, mis on tekkinud heksosaanidest, umbes 75% kuuluvad ärakäärivate suhkrute liiki. Peale lahuse õhustamist ja neutraliseerimist ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ ja CaCO_3 -ga) lisatakse juurde lämmastikolluseid pärmitoitmiseks ja korralikul ärakäärimisel saadakse punasest lahusest, 1000 kg väljatöötatud kuiva tselluloosi kohta arvatud, 45—90 l alkoholi.

Kõigi haril. käärimisviiside puhul on kõrvalkäärimiste tõttu teatav kadu möödapääsmata. Amüüloviis võimaldab sellest üle saada, kui töötatakse algusest lõpuni steriilse meskiga. Suhkurdamine viiakse lõpule suletud aparaadis diastaasirikka seenega *Amylomyces Rouxii* ja samas aparaadis toimub siis ka käärimine pärmipuhtkultuuri abil, kõrvalkäärimiste ärahoidmisel.

3. Sünteetilised meetodid, etüleenist¹⁾ ja atsetüleenist. Alkoholi valmistamine etüleenist on käsitletud peatükis „katalüütilised reakt.“; mis puutub ta sünteesi atsetüleenist (kaltsiumkarbiidist), siis ollakse arvamusel, et see viis tänapäev veel ajakohane ei ole, osalt hinna poolest, osalt üldtulunduspoliitiliselt seisukohalt.

Veinitööstus. Veine valmistatakse viinamarja-, puuvilja- ja aiamarjade mahlast, veini headus ja väärtus oleneb peaaesjalikult materjalide ekstrakt-, lõhn- ja maitseainete loomusest. Kõige paremad veinid valmistatakse viinamarjust, kuid ka puuvilja ja aiamarjade mahlast on võimalik saada häid veine nende korralikul ümbertöötamisel. Meie kliimalistes oludes valminud vili sisaldab harilikult liiga vähe suhkrut ja rohkesti happeid, nii et loomulikku mahla tuleb parandada selleks, et head veini saada. Veini alalhoiduvus oleneb alkoholisisaldusest; kerged veinid sisaldavad ca 8% ja kangemad, hästi alalhoidavad, kuni 16% (mahu %). Et nüüd kaks osa suhkrut annavad käärimisel umbes ühe osa alkoholi, siis on tarvis nõrgale mahlale iga kord vastav hulk puhast suhkrut juurde lisada. Happesus kõigub 0.3 ja 2.5% vahel, hapu maitse oleneb vesinikuioonide kontsentratsioonist. Marja ja vilja mahlas leiduvad õunahape ja sidrunihape; on happesus liiga kõrge, siis võib teda teataval määral vähendada puhta vee juurdelisamisega. Igal veinil on omapärane optimaalne happesus, kuid mitte vähem kui 0.6%. 100 kg puuvilja või marju annavad 65—85 l mahla.

Koosseisu suhtes vastavalt parandatud mahl pannakse veinipärmi puhtkultuuriga käärimisele. Peakäärimine kestab 3—10 nädalat ja tarvitseb sageli temp. reguleerimist. Noor vein valatakse ettevaatlikult pärmi pealt lõppkäärimis-nõusse. Lõppkäärimine toimub keldris, mille temp. peab olema võimalikult ühetaoline ja allpool 10°; umbes ühe aasta pärast on kerge vein valminud. Peab hoiduma äädikhape käärimise tekkimisest, hoolitsema tarviliku puhtuse eest tööruumides ja eriti käärimiskeldris, kus ei tohi hoida näiteks kapsaid, sibulaid ega heeringaid.

Eestis tärkas ellu veinide valmistamine laiemas ulatuses alles uuemal ajal ja nii on arusaadav, et kaup kvaliteedi poolest veel täiesti ei rahulda. Kõige rohkem valmistatakse õuna- ja sõstraveine.

Alkoholita mahlajookide valmistamine pole senini tulunduslikult rahuldavaid resultaate annud, sest et alalhoiduvuse küsimus on raskesti lahendatav.

Presspärimi-tööstus. Presspärmie tarvitatakse leiva ja saia tegemiseks pagaritööstuses ja majapidamises. Kiiresti sigivad, hästi alalhoiduvad ja kohase käärimisvõimega pärmitõud, näit. II ja M, on kõige paremad. Põhiprintsiip on muidugi pärmide kasvatamine optimaalsetel kliimalistel tingimustel.

1) On olemas põhjendatud lootusi etüleeni üle viia alkoholiks liitumisel veega, kõrgemal rõhumisel või kohase katalüsaatori abil; $C_2H_4 + H_2O = C_2H_5OH$.

Söötme valmistamiseks tarvitatakse: suhkrumelassi, linnase jalgu (õllepruulimisest), linnaseid, maisi, rukkeid ja amooniumsooli. Materjalide keetmine ja suhkurdamine toimub võimalikult madalas temp.-is, optimaalne happesus — 1° — saavutatakse piimahappe käärimise kaudu. Meski konts. on $4-5^{\circ} Bx$ ja käärimisnõusse lisatakse juurde filtritud meskile, $16-20^{\circ}$ soojusel, $2-10\%$ emapärme, arvatud kuivade lähteainete kohta. Et sigimine areneb kõige paremini rikkaliku õhu juuresolekul, siis pressitakse meskist perioodiliselt läbi filtritud õhk, kuni $50 m^3$ tunnis iga $100 kg$ lähteainete kohta. Kasvatamist teostatakse mitmete viiside järgi (ka salameetodid olemas) ja kestab $8-36 t$. Peakäärimise temp. on $25-30^{\circ}$; käärimine loetakse lõppenuks, kui meski konts. on langenud $1^{\circ} Bx$ -ni ja lõpujärgus tarvitatakse mitmeid Ca -sooli pärmi elustamiseks.

Pärmi eraldamine jahutatud meskist toimub esimesena separaatori ja siis filterpressi abil. Kõvema kauba saamiseks segatakse pärmid puhta kartulitärklisega ja pressitakse $\frac{1}{8}-1$ naela raskuseiks tükkideks, mis pakitakse paberisse. Kauba alalhoiduvus on võrdlemisi rahuldav $2-10^{\circ}$ temp.-is, kõrg. temp. mõjul algab autolüüs ja lõpuks mädanemine. Bioloogilises mõttes pole pärmid iialgi puhtad, vaid sisaldavad vähemal või suuremal määral: kaampärme, piimahappe- ja heinabaktereid.

Keskmine toodang, arvatud materjalide kohta, on

$30-32\%$ puhtaid pärme ja 12% alkoholi.

Destilleerimisel saadud piiritus sisaldab aldehüüde ja separeeritud pärmi-praaka kasutatakse siin ja seal arstimisvannideks. Pärmi tähendus leivategemisel seisab selles, et ta tekib tainas leiduva suhkru käärumise ja käärimise CO_2 põhjustab taina kerkimist. Kui tainas on pandud küpsetamisahju, siis aitab kerkimisele veel kaasa aurustuv alkohol ja vastavas temp. osutub siis kerge ja hästiseeditav küpsetis.

Pärmi asemel on tarvitusel mitmed pagaripulbrid, mis annavad omavahelise reakt. puhul CO_2 , näit. $NaHCO_3 + CaHPO_4$; $NaHCO_3 +$ viinahape. Võetakse ka lihtsalt $NaHCO_3$ või $(NH_4)_2 CO_3$. Ühele kg jahule lisatakse juurde niipalju, et tekiks vähemalt $2000 sm^3 CO_2$ -gaasi (ca $30 g$). Kauemat aega seisnud pulbrid on sageli kõlbmatuks muutunud. Nende kemikaalide tarvitamine on igal pool lubatud, kuid nendega valmistatud küpsetised on maitse ja dieteetilise väärtuse poolest ikkagi puudulikud, sest et pärmiga satuvad tainasse teatava tähendusega maitse- ja ärritusained, mis siin puuduvad.

Küpsetamisahju aur sisaldab teatavat $\%$ alkoholi, mille kasutamine suuremate katsetulemuste järele ei oleks tasuv.

Kirjandus. E. La far, Technische Mykologie. C. Oppenheimer, Die Fermente und ihre Wirkungen. A. Euler und P. Lindner, Chemie der Hefe und der alkoholischen Gährung. A. Fodor, Das Fermentproblem. M. Rommel und K. Fehrmann, Die Bierbrauerei. M. Delbrück, Brennerlexikon. W. Kiby, Moderne Hefefabrikation. M. Barth, Die Obstweinbereitung. H. Müller-Thurgau, Die Herstellung unvergohrener alkoholfreier Obst- und Beerenweine.

Kiudainete tehnoloogia.

Tekstiiltööstuses tarvitatakse vegetabiilseid, animaalseid ja tehnilisi kiudaineid. Üldine toodang oli 1920. a.:

Puuvilla	4.5	milj. t. väärtusega	7000	milj. fr.
Loomavilla	2.0	" " "	3000	" "
Siidi	0.025	" " "	1500	" "
Lina	0.6	" " "	500	" "
Tehnil. kiudaineid	0.026	" " "	150	" "

Kiudainete tarvitus kasvab alataasa elanikkude arvu tõusuga ja üldiselt suureneva tarvitamisega võrdl. kiires korras, mis nõuab vastavat produktiooni laiendamist.

Tselluloosi kiudained.

Tähtsamad esindajad on puuvill, linad, džuuat ja kanep. Nende kiudude keem. koosseis on öieti lahkuminev, mida võib näha järgm. tabelist:

Puuvill: tsell.	95 ⁰ / ₀	pentosaane	3 ⁰ / ₀	vaha	0.5 ⁰ / ₀	min.·ain.	0.9 ⁰ / ₀
lina:	" 85 "	"	8 "	"	3.0 "	"	1.0 "
džuuat:	" 71 "	"	10—15 ligniini	2.0 "	"	"	1.0 "

Kiudude ehituses etendavad kõige tähtsamat osa tselluloosikristallikesed: nende kavakindlal liitumisel tekivad fibrillid, milledest koostuvad loomulikud kiud, teised kõrvalollused leiduvad adsorptiivses ühenduses tselluloosiga.

Puuvilla taim, *Gossypium*, kasvab soojades maades kas põõsa või puu näol. P.-Ameerika toodab ca 70⁰/₀; väga hea kaup tuleb ka Egiptusest, ja teatava tähendusega on siis veel India, Hiina, Turkestani ja Sudaani kaubad puuvilla-turul.

Puuvillad eraldatakse seemnetest egreniir-masinaga ja kokkusu-
rumine raudvitsadega kokkuseotud, 200—300 kg pallidesse toimub hüdraul.
pressides. Paelasarnase kiu pikkus on 15—50 mm, jämedus 0.014—0.026 mm.
Kiu õõnsuses leiduva niiskuse äraaurdumisel tõmbuvad kiukesed keerdu,
mis soodustab nende ümbertöötamist. Puuvilla väärtust määrab kiu jä-
medus, pikkus, värvus ja läige. Värsked kiud on hügrooskoopseid ja rõs-
kes olekus pehmed ning painduvad, mis väga tähtis ketramisel ja kudu-
misel. Suurema niiskuse sisaldusel lühenevad kõik vegetabiilsed kiud,
kuna animaalsed venivad pikemaks ja kaotavad sellega osa vastupidavusest.
Kui mõjuda puuvillasesse niiti või riidesse ühtlasel venitamisega, 20—23%-
lise, külma NaOH-ga, siis laguneb kutiikula, tekib Na-tselluloos. Kiud
tursuvad ümmarguseks ja püsivad säärastena ka peale NaOH väljapese-
mist, kusjuures Na-tselluloos muutub tselluloosihüdraadiks. Selle n. n.
merceriseerimisega (leidja Mercer) omandab puuvill siidilaadi-

lise läike ja ca 30% võrra parema vastupidavuse. Suurem osa trükitavast riidest allub merseerimisprotsessile¹⁾).

Konts. HNO_3 mõjul omandab puuvill läike, kareduse ja tõmbub keerdu loomavilla sarnaseks materjaliks. Selle reakts. loomus pole veel selgitatud, igatahes pole siin tegemist oksüdeerimisega ega nitreerimisega. Selle n. n. filaniseerimisega kasvab mehaaniline ja tarvitamis-vastupidavus.

Linad, *linum usitatissimum* L., on keskkliima taimed ja kuuluvad rohttaimede liiki, vars on harkoksine. On linade kasvatamise eesmärk hea seemne saamine, siis lastakse nad lõpuni valmida, tahetakse aga head kiudainet saada, siis kitkutakse linad varemalt²⁾. Sileduse, pikkuse ja vastupidavuse poolest väärtuslikud kiud asuvad varre niinosas ja nende eraldamine nõuab omapärasest käsitamist. Peale kugarate kõrvaldamist asetatakse linad leotamisele kas rohu peale (kastmine tarvilik), kas seisvasse või voolavasse vette. Leotamise vältel tekkivate bioloogiliste protsesside tulemusena lagunevad need ollused, mis seovad kiudu varre luu- ja koorosaga ja leotamise korralikust teostamisest oleneb kauba väärtus. Peaosa etendavad orgaan. happed ja bakterid, mis ära käärivad pektiinaineid. Töötades uuema, ratsionaalse viisi järgi, ekstraheeritakse esiti suurem osa suhkru- ja valkollustest, millede käärumisel tekib halb lõhn; peale selle külvatakse linadesse bakteri *Comesii* puhtkultuuri ja viiakse läbi leotamine 18–30° pideva kontrolli all, et hoiduda kiudude rikkiminekest. Kohane leotamisvee kalkus on 13 kraadi ja vesi ei tohi sisaldada *Fe* või *Mn*, mis rikuvad linade värvust. Katsed lühendada leotamise kestust sooja vee ja mineraalhapete tarvitamisega pole annud rahuldavaid tagajärgi. Leotamisele järgneb kuivatamine ja mehaaniline kiudude eraldamine luuosast ja kestadest. Tooreslinade kohta arvatud saadakse 16% linakaupa, 12% takku ja 44% linaluid. Viimaseil aastail on korda läinud saada takkudest jne. keemilise puhastamise, pleekimise ja vastava mehaanilise ümbertöötamisega puuvilla-laadiline kaup. Ümbertöötamisviisi nimetatakse *kotoniseerimiseks*. Kiu pikkus on 300–500 mm ja jämedus 0.225–0.045 mm. Lina-ainese soojusejuhtivus on kõrgem kui puuvilla oma, mille tõttu linane riie tundub külmem.

1) Eesti tähtsamad puuvilla-tööstused 1924. a.: 1) Kreenholm'i ketramis- ja kudumistööstus. Toodang oli 1924. a. 11.5 milj. arss. riidet, 62 500 pd. lõnga. Tööstuses on 470 000 värtnat. 2) Balti puuvilla-vabrik. Toodang oli 1924. a. 12.9 milj. arss. riidet ja 40 000 krossi niiti. 3) „Tekstiil“ Tallinnas. Toodang oli 1924. a. 130 000 arss. riidet jne.

2) Lina kuulub Eestis tähtsamate väljaveo-ainete hulka; 1924. a. oli väljavedu ca 11 000 t. Sisemaal võeti ümbertöötamisele ~ 193 000 pd. linaseemet, millest saadi: 36 000 pd. värnitsat, 8770 pd. linaõli ja 15 300 pd. õlikooke.

Lina ketramis- ja kudumistööstuse kohta informeerivad järgm. andmed:

Eesti linatööstus 1924. a.:

Narva linamanufaktuur. Toodang 1924. a. — 1.4 milj. arss. riidet ja ca 1300 pd. lõnga, Viljandi linatööstus. Toodang 1924. a. ca 310 000 arss. riidet ja ca 8000 pd. lõnga.

Džuut, *Corchorus capsularis*, ja kanep, *Cannabis sativa*, kasvavad kõige paremini soemates maades, nende ümbertöötamine toimub samuti kui linade korral, kiud on jämedamad ja suure mehaanilise vastupidavusega.

Uuemal ajal huvitab mõnede nõgeseliste kasutamine kiudainete materjalina, näit. Hiina rohi ramii j. t.

Proteiin-kiudained.

Siia kuuluvad loomavillad ja siid, mõlemate osised on amorfse olekus ja sisaldavad S, põlemisel tekib isesugune vastik lõhn.

Loomavillad. Villa-ainest on keemiliselt vähe uuritud, teda nimetatakse keratiiniks, lahustub sooja leelises, on võrdl. püsiv lahjade hapete suhtes, tõmbub kokku keevas vees. Peaproductsentidena esinevad lambad ja lambarassist oleneb villade loomus¹⁾. Meriino ja tema sugulased annavad kõige parema kauba (Streichgarn); haril. maalamba villad on jämedamad (Kammgarn). Hindamisel arvestatakse kima-rust, värvust, läiget, pehmust, jämedust, elastsust, vastupidavust, veni-vust jne. Pikkus on 20—300 mm, jämedus 0.01—0.06 mm. Villad on kangesti hügroskoopsed, kauplemisel loetakse normaalarõkuseks sordi järele 17—18.25%.

Kitse- ja kaamel-kitse villad.

Kõige paremad sordid oleksid: 1) mohäär (Angoora kits), kašmir ja tiibet; 2) alpaka.

Kunstvillad valmistatakse vanast ärakan-tud villasest materjalist. Vanutatud riidest saadakse n. n. „muugo“ villa ja mittevannutatud asjadest palju paremat „Shoddy“ kunstvilla. Ümbertöötamine on osalt keemiline (karboniseerimine), osalt mehaaniline. Viimasel ajal on tehtud algust ka pruugitud puuvill- ja linase riide ümbertöötamisega, peasjalikult kiudainete puuduse puhul²⁾.

Loomulik siid

Kultuur- ja metsik siid (Tussah-siid) on siidiliblika *Bombyx mori* rööviku moodustised. Vahemere karbikeses leiduv n. n. karbisiid on tegelikult tähtsuseta. Tuppede ümber-töötamisel valmistatakse sisemisest puuvilla-sarnasest osast n. n. florettsiidi. Tupe kahekordse kiu pikkus ulatub kuni 3000 meet-rini, sellest on umbes 900 m otsekohe haspeldatavad ja 3 kuni 20 kokku-kedratud kiudu annavad tooressiid-niidi — grège, kõvemat niiti — organzin'i — tarvitatakse lõimena, nõrgemat — trame — koena. Mitte-

1) On olemas liha- ja villalambaid.

2) Eesti kalevitööstus 1924. a.

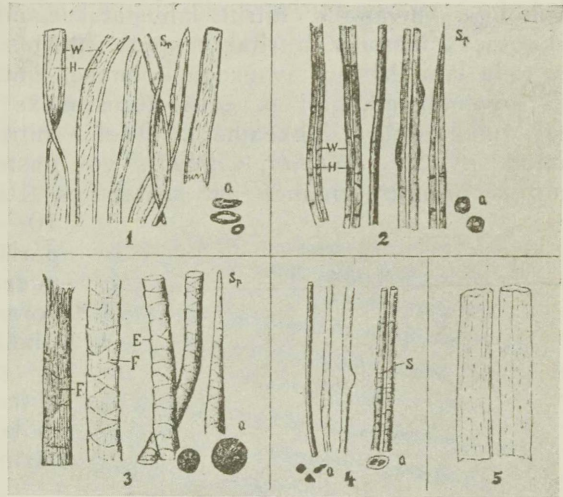
Narva kalevitööstus.	Toodang	ca	165 000	arss.	riiet.
Sindi	"	"	265 000	"	"
Hiiu-Kärdla	"	"	37 000	"	"
			ja	12 000	vaipa.

haspeldatav siid ja kõik puhastamise ning ketramise jäätised (struusi, galettame) tarvitsevad ketramiseni keemilist ettevalmistamist ja annavad odavamad siidikaupa — schappe- ja bourette-siidi. Tupekiu jämedus on 0.013—0.026 mm, väljaspoolne kest koostub seritsiinist, mis sisaldab S, päris niidi-aines on S-vaba fibroiin. Kuum seebilahus kõrvaldab toorest siidist seritsiini — saadakse umbes 75% puhas-siidi. Seebilahus seritsiiniga etendab siidiliimi nimetuse all värvimistööstuses tähtsat osa. Puhassiid-niit on läikiv, vastupidav ja elastiline.

Sajast grammist siidiliblika munadest väljaarenenud röövikud tarvitsevad toitmiseks 3—

4000 kg mooruspuulehti, annavad 80—120 000 tuppe ja 10—15 kg puhas-siidi. Siidainese keemiline loomus sarnaneb loomavilla omaga, normaalne niiskus on 11%. Et puhas siid on liiga kerge, siis praktiseeritakse harilikult siidikauba raskendamist $SnCl_2$, Na_2HPO_4 , vedela klaasi, suhkru, parkhappega jne. $SnCl_2$ hüdrolüseerub kolloidseks Sn-happeks, millel on isesugune sugulus siidainesega.

37. joon. 1 — puuvilla, 2 — linade — 3 — loomavilla — ja 4 — siidikiudude mikroskoobilised pildid.



37. joon. Mõnede kiudainete mikroskoobilised pildid.

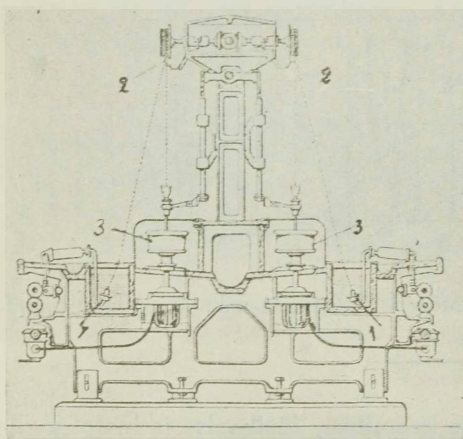
Tehnilised kiudained.

Looduslikkude kiudude keemilise, füüsikaalse ja histoloogilise uurimisega on loodud kindlad alused tehniliste kiudainete sihikindlale valmistamisele. Otsustav tähendus on kiudude kristallikeste korraldusel ja oolluseil, mis leiduvad sideainetena kristallikeste vahel. Muundades looduslikkude kiudude ehitusviise, püüab tehnika leida teid kiudude valmistamiseks, mis oleksid sama head või isegi paremad kui looduse moodustised. Kohaseks lähteaineks näib olevat puutselluloos, kuid tema kiukeste pikkus on ainult 1—2 mm ja tselluloosi ketramise katsed üksinda või segus teiste kiududega pole siiaani rahuldavaid tagajärgi annud. Ümberpööratud võib aga puuvillale, linale ja loomavillale, odavama kauba valmistamisel juurde segada kuni 50% tselluloosi. Palju paremad resultaadid on saavutatud tselluloosi ümbertöötamisel hoopis teisel viisil. Juba XVIII sajandil esines Réaumur väitega, et peaks öieti võimalik olema siidiröövikute ketramisviisi järel aimata, kuid alles 1885 võttis H. de Chardonnet patendi n. n. kunsti siidi valmistamiseks ja esines 1889 Pariisi näitusel oma uue, tol korral väga tulekarde-

tava kaubaga. A. 1893 tuli parem kaup suuremal hulgal turule ja neil aastail algasid katsed vase-, viskoos- ja hiljemalt atsetaat-kunstiidiga. Alguses tuli võidelda suurte raskustega ja lahendada keerulisi spets. masinate ja aparaatide probleeme, järgnes siis hiigla-arenemiskäik ja tänapäev pole tootmisoon enam kaugel 200 milj. kg.

Tööstuse põhimõte on üle viia tselluloos kolloidlahusesse, vormida viskoossest lahusest niit ja regenereerida niidist tselluloos.

Chardonnet viis. Puuvill või puutselluloos nitreeritakse H_2SO_4 ja HNO_3 segus $18^{(1)}$ di- ja trinitroproduktiks, reakt. kontrollitakse polarisats. mikroskoobiga. Hoolega pestud ja tsentrifuugis mehaaniliselt ja alkoholiga kuivatatud nitriit lahustatakse alkoholi ja eetri segus (1:1) viskoosseks massiks, filtritakse spets. filtrites ja vormitakse siis niit, surudes teda läbi 0.1-mm avausega koonuse, ühtlasi värsket niiti venitamisel. Niit kõveneb alkoholi ja eetri aurustumise puhul ja on ses olekus muidugi tulekardetav lõhkeaine²⁾. Tsell.- nitriidi muundamine tselluloosiks toimub: $NaSH$, NH_4SH , $Ca(SH)_2$ või teiste vahendite lahuses 30—34° temp.-is (denitreerimine) ja kestab ca 10—15 t. Haril. kedratatakse



38. joon. Kunstiidi ketramise masin.

10—18 primaarniiti kokku üheks pärisniidiks. 38. joon. näitab uuemat ketramismasinat. 1 — vormimiskoonused, 2 — juhtivad silmused ja ketas, 3 — ketramis- ja kerimispidid, mis tiirlevad mitme tuhande tiiruga minutis ja töötavad paremini kui endised värtnad.

Viskoos - siid on Cross ja Bevan'i leiutus ja esineb tänapäev tulunduslikult seisukohalt kõige tähtsama tehnilise kiudainena. Sel korral valmistatakse tselluloosist $NaOH$ ja CS_2 abil tsell. ksantegonaat, $NaSCSO$ ($C_6H_9O_4$)₂, mida võib vaadelda ksantogeenhappe (OH $CS-SH$) estrina.

Selle ühendi korrapärane valmistamine nõuab häid kogemusi ja massi headusest oleneb peamiselt valmiskauba väärtus. Teoreetiliselt tuleks võtta 165 tsell. kohta 80 $NaOH$, ja 76 CS_2 , segatud umb 540—720 veega, tegelikult tarvitatakse rohkem $NaOH$. Esialgne reakt.-produkt on tainasarnane tumeoranži-värvuseline mass, ta lahjendatakse 15% -lise $NaOH$ -ga ja asetatakse valmimiseks suletud katlasse kuni tarviliku viskoossuse saavutamiseni. Lõpuks olgu tsell. ja $NaOH$ suhe = 7:8.

1) Segu koostis: $24 HNO_3 + 60 H_2SO_4 + 60 H_2O$, sellest 40 osa ühe osa tselluloosile, reakt. vältus umb. 2 t.

2) Alkohol ja eeter saadakse suuremalt osalt jälle kätte aktiivse söe või *Silica-Gel*'i abil.

Niidi moodustamine toimub samuti kui eespool kirjeldatud, kuid kolloidi koaguleerimiseks ja tsell. regenereerimiseks pressitakse sel korral niit ise-koosseisuga happelisse lahusesse (näit.: $\text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{glükoos} + n\text{H}_2\text{O}$). Toores niit tarvitseb siis edasi veel hoolsat pesemist, tekkinud S eemaldamist (Na_2S või polüsulfiidide abil), loputamist lahja HCl -ga, pleekimist ja parkimist — *Stenosage* — mitmete salavahenditega. Pesemine seebiveega ja piimahappega parandab niidi painduvust ning pehmust ja suurt oskust nõuab siis lõpuks kauba kuivatamine. Tekstiilõnga keskmine jämedus on ca 35μ , teisteks otstarveteks valmistatakse jämedam kiud (näit. tehn. hobusejõhvid).

Vasesiid. (Meetodid: Fremery-Urban; Pauly, Thiele). Tsell. lahustamiseks tarvitatakse siin $\text{Cu}(\text{NH}_4)_4\text{O}$ lahust $0-4^\circ$ temp.-is. See kaup on kallim.

Atsetaatsiid. Lederer'i meetod. Äädikhape anhüdriidiga, äädikhapega ja H_2SO_4 -ga atsetüleeritud tselluloosi triatsetaat lahustub kloroformis viskoosseks massiks, mida võib otsekohe ketramismasinas ümbertöötamisele võtta. See atsetaatsiid on küll kõige parem, kuid ka kõige kallim kaup.

Palju suurema tähenduse on omandanud madalamalt atsetüleeritud tsell. laki- ja kunstvaikude tööstustes. Tselliit on näit. atset.-tsell. lahus atsetoonis ja teda hinnatakse väga hea lakina, teatavate lisanditega valmistatakse tselliidist plastilist massi — tsellooni, mida tarvitatakse kunstvaiguna, või lahustatud $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ -is suurepärase lakina just aeroplani- osade lakkimisel.

Nende kiudainete nimetus — kunstiid — on ebaõnnelikult valitud, sest et nende loomus on täiesti lahkuminev loodusliku siidi omast; järgm. kokkuvõtte pakub ülevaate mõnede nende omaduste kohta võrdluses looduslike kiudainetega ja oma vahel.

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I	Rebim. vastupidavus kg mm ²	28.4	14.5	35.6	19	15.6	10	55	50	80	250
II	suhteline „ kuivalt	25	13.0	100	57	37	25	—	—	—	—
III	„ „ niiskelt	30	12	80	40	20	10	—	—	—	—
IV	Võrdlemiseks hinnad			100	66	24	40	—	—	—	—

1 — puuvill, 2 — loomavill, 3 — loodusl. siid, 4 — atsetaatsiid, 5 — viskoos-siid, 6 — nitrosiid, 7 — viiulikeel, 8 — Cu-traat, 9 — raudtraat, — 10 terastraat.

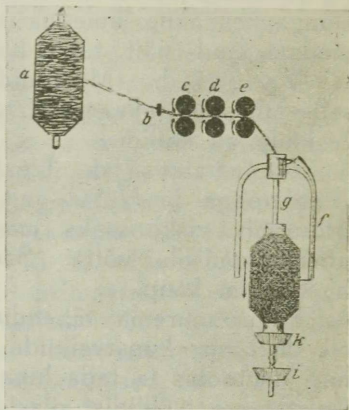
Kui senini tehnilist kiudu kasutati puuvill-, linase ja siidilaadilise kauba valmistamiseks, siis on viimasel ajal korda läinud tarvitada eriviisil valmistatud materjali ka loomavilla asemel, eriti odavama lambavilla aseainena.

Ketramis- tööstus.

Ketramise ülesanne on vastupidava, sileda ja pika lõnga moodustamine lühikestest kiududest. Esimene mehaaniline ketramismasin seati üles 1769, selle leiutaja oli Arkwright, ja tänapäev on moodsa masina produktiivsus ~ 200 korda suurem käsiketramisel saavutatust. Üldiseks informeerimiseks järgneb lühike puuvilla-ketruse kirjeldamine.

Kivikõvaks massiks kokkupressitud puuvill tarvitseb esiti purustamist ja eelpuhastamist vastavais masinais; ühtlasi segatakse seejuures ka ikka mitu sorti, mis tarvilik rahuldavate omadustega lõnga saamiseks. Järgnevais koheldamis- ja puhastamismasinais (huntmasina tüübilised), omandab puuvill jälle oma loomuliku kuju, ning kraasimis- ja sugemismasinais valmistatakse talt kohedad paelad — peenemad või jämedamad — nii kuidas nõuab eelketramine. Paelal peab olema ühetasane jä-

medus ja kiud olgu tas võimalikult paralleelselt korraldatud. Eelketramismasinaid (Fleyer-masinaid) on kolm — eelfleyer, kesk- ja peenfleyer. 39. joon. näitab keskfleyerit. a — kedervars, nii kuidas ta tuleb eelfleyerilt, c, d, e — venitamiserullid, f — tiirlev pool, mis toimetab ketramist, g — värten, f ja g keerlevad teineteisest sõltumatult i ja k abil¹⁾ ja värten g liigub üles ja alla ühetaolise kerimise saavutamiseks. Eelketramine annab loiu keeruga lõnga, mida võib ainult kergesti venitada ta nõrga vastupidavuse tõttu; päris-ketramismasinas, mille töötamisviis on põhimõtteliselt samasugune, kedratakse vastavalt venitatud keeruslõngas lõime või koe jaoks. Loiu keeruga koelõng kedratakse n. n. Mule masinaga, keeruslõng või lõim Water-masinaga. Ingliskeelsed lõnga nimetused on: Mule-twist, Medio-twist ja Water-twist. Medio kuulub omaduste poolest kahe teise vahele. Moodsas ketramismasinas on kuni 1000 värtnat olemas ja kui ta töötab enam-vähem automaatselt, siis nimetatakse teda selffaktoriks. Lõngad tulevad müügile teatava numbri all.



39. joon. Keskfleyer.

Puuvill-lõnga nr. määrab ühe inglise naela kohta mineva vihku arvu (vihk = pasmas = 840 yardi = 768 m). Villase lõnga nr. määrab ühe kg kohta minevate 1000 m pikkusega pasmade arvu ja linase lõnga n.-ri määramisel on aluseks võetud 300 yardi pikkusega pasmade arv ühe ingl. naela kohta (1 ingl. nl. = 453.6 g).

Kõik heegeldamis-, kudumis- ja õmblemisniidid kedratakse kas eelketramis-lõngast, või lõime-, või koelõngast.

Kudumis- tööstus.

Kudumismasina leiutajaks peetakse Cartwright'i 1784. Masina ehitusviisi printsiip on võetud harilikudelt kangatelgedelt ja ta produktiivsus on ca 100 korda parem võrreldes käsitööga; kuid ikkagi on ka käsitsikudumisel veel oma tulunduslik tähendus. Kui enne oli kudumiskava mitmekesisus piiratud niite arvuga, siis kõrvaldas Jacquard 1808 selle takistuse oma paran-

1) Tiirude arv 6000—10 000 minutis.

dustega ning täiendustega, ja sellest ajast peale loetakse tekstiiltööstuse uut ajajärku. Uuemad masinad on niivõrt automaatideks muutunud, et ühe meistri järelevalvele võib usaldada kuni 6 masinat.

Lõngade sidumisviiside järele jaotatakse kudumistooted kolme pealiiki: taft (= kalev), kööper ja atlas (= satiin).

40. joon.: 1 — kööper, 2 — taft, 3 — graniitmuster, 4 — purjeriie. Kolme peakava kombineerimisel osutub riidesortide suur mitmekesisus. Taft on kalevi ja lõuendi kava — kõige lihtsam ja tugevam.

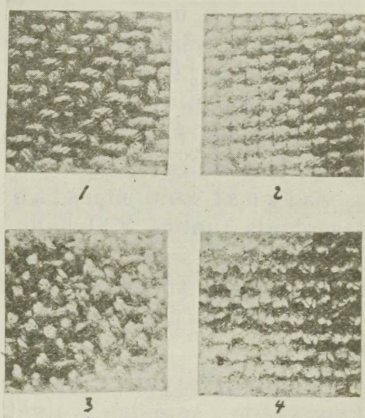
Puuvill-riide tähtsamad tüübid on: 1) tihedad lõuendilaadilised, nagu kattun, širting, nanking, madapolaam, kambrik ja perkali; 2) gaseelaadilised, näit. etamiin, kongress jne.; 3) kööperi skeemi taolised, kroasee, kretong, satiin, barhent jne.; 4) iseiviisi musterdatud ja 5) sametitaolised.

Villane riie. 1) N. n. Streichgarnstoffe: kalev, kasimir, kašmir, coating, double, eskimo, velour, molton, flanell, drapp, ševiot, bukskin jne. 2) N. n. Kammgarnstoffe: kamelott, orleans, bombasiin, krepp, musliin, rips jne. 3) Musterdatud kaup.

Linane riie: Lõuend, batist, linon, damast (on musterdatud kaup) jne. Koti- ja purjeriie.

Kudumislõngad tarvitsevad isesugust ettevalmistamist ja valmis riie enam-vähem keerulist käsitlemist välise ilu tõstmiseks. Puuvillane lõim näit. šlihtitakse tärgliskliistriga või želatiiniga, millega saavutatakse parem siledus ja vastupidavus; valmis riie apreteeeritakse haril. tärgliskliistriga või lahustuva tärglisega ja silitakse kuumade valtside abil. Villane riie pestakse puhtaks õlist ja liimist, vanutatakse ja dekateeritakse. Tähtis talitus on siis veel riide pleekimine, milleks tarvitatakse puuvill-riide korral kloorlupja või Na_2O_2 ; villase riide jaoks NaHSO_3 , Na_2O_2 või H_2O_2 (NH_3 juuresolekul) ja siidi pleekimisel H_2O_2 Na_2O_2 . Ise-peatükk on siis muidugi värvimine ja trükkimine.

Sissejuhatusena värvimis- ja trükkimistööstusele, mille käsitlemine pole kavassee võetud, järgneb lühike väljavõte moodsast värvideõpetusest.



40. joon. Lõngade sidumisviisid.

Värvide- õpetus¹⁾.

Kõik meie maailma ained reageeruvad teataval viisil kiirgava energiaga ja eriti värvitult paistavad meile kõik ained, mis absorbeerivad ühe osa haril. päikesespektrist ja peegeldavad teist osa kas täielikult või murtud kujul. Värvide mitme-

1) Selle lühikese kokkuvõttega tahetakse eeskätt huvi äratada Ostwald'i geniaalse õpetuse vastu. Kahjuks ei olnud võimalik elustada aine käsitlemist kirjude piltidega.

kesisus on väga suur ja senistest katsetest võib järeldada, et inimesel on kõige täielikum nägemismeel üksikute värvide differentsimiseks.

Mõne aasta eest valitses värvide alal veel mingisugune kaos, — puudus kindel alus teatava värvi täpsaks iseloomustamiseks; nüüd on W. Ostwald üles seadnud omapärase süsteemi, mille abil on võimaldunud nende värvide rahuldav karakteriseerimine, mis eeskätt on tarvitusel tööstuses ja igapäevases elus.

W. Ostwald liigitab värvid järgmiselt: I. Mittekirjud värvid = hallid; II. kirjud värvid, mis võivad olla a) puhtad värvid, b) heleselged, tumeselged ja tumedad värvid. I. Mittekirjud värvid moodustavad pidevat rida valgest kuni mustani ja normaalse nägemismeelega isik suudab differentside umbes 200 halli värvi. Kõige puhtam valge värv on $BaSO_4$ (Blancfix), kui selle valge intensiivsust tähistada arvuga 100, siis vastab näit. tsinkvalge arv 95 ja kriidi arv 80-le. Kõige puhtamat musta pakub n. n. must ruum, vastava intensiivsusega ainelist musta värvi pole olemas.

Hallide värvide redelit, ja nimelt 100-astmelist, võiks nüüd katsuda kokku seada, segades valget ühe kuni 99% mustaga. Katse näitab, et säärane teoreetiline skeem pole otstarbeline, sest et vaatleja ei suuda vahet teha üksteise kõrval seisvate hallide vahel, intensiivsus pole otseses vahekorras valge ja musta sisaldusega. Kui näiteks tahetakse saada hall, mis parajasti kuuluks 80 ja 5 vahele, tähendab hall 42.5% peegeldamisvõimega, siis ei osutu nõutud värv mitte halli 80 ja 5 segamisel, mis paistab olevat loomulik (50% üht ja teist). Niiviisi saadud värv on liiga hele ja üsna lähedal hallile 80. Kuid kui segada ühetaolised osad halli 80 ja 20, siis ilmub hall, mida võib hästi paigutada 80 ja 5 vahele. $80:20=4$; $20:5=4$. Esimene valmistamisviis oli aritmeetiline, ta ei annud rahuldavat resultaati; teise geomeetrilise segamise tulemus oli rahuldav, millest võiks järeldada, et inimese nägemismeel on geomeetriliselt orienteeritud. Geomeetrilise viisi järele võiks nüüd üles seada 100-astmelise hallide redeli, kuid tegelikult on sellest loobutud ja tarvitusele võetud 20-astmeline hallide värvide redel — kümme värvi 100 ja 10 vahel ja kümme värvi 10 ja 1 vahel. Nende 20 halli normide koosseis on ümmargustes arvudes järgmine:

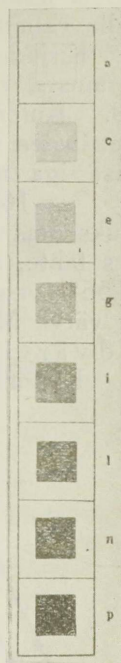
89.	71,	56,	45,	36,	28,	22,	18,	14,	11,
a,	b,	c,	d,	e,	f,	g,	h,	i,	k,
8.9,	7.1,	5.6,	4.5,	3.6,	2.8,	2.2,	1.8,	1.4,	1.1,
l,	m,	n,	o,	p,	q,	r,	s,	t,	u.

Arvude asemel tarvitatakse harilikult juurdelisatud tähestikku. Selle skeemi järele tähendab näit. hall värv g, et on tegemist värviga, mis sisaldab 22 osa valget ja 78 osa musta, ehk peegeldab — teiste sõnadega öeldud — päikese valgusest 22%.

Harilikult tarvitatakse 10-astmelist rida ja nimelt a, c, e, g, i, l, n, p, r, t, ja 41. joonisel on neist ainult 8, sest et mustas osas neid korduvat reprodutseerimisel pole enam võimalik teravalt ära tunda.

Kirjud värvid. Põhivärvidena esinevad: kollane, *u*-sinine¹⁾, punane ja mereroheline. Peavärvidena nimetatakse: kollane, oranž, punane, violet, *u*-sinine, jääsinine, mereroheline ja leheroheline. Need värvid on võetud päikese spektrist, kuid veidike teisiti korraldatud, ja on sellepärast igal pool kergesti reprodutseeritavad. Looduses leidub väga vähe sääraseid puhtaid värve, seal on kõik värvid enam-vähem kompleksmoodustised.

Kui hallide värvide pideva rea ülesseadmine oli võrdlemisi kergesti lahendatav, siis on asi kirjade värvidega palju keerulisem. Kui segada kaks peavärvi, siis tekivad: I segavärvid, näit. kollakas-pruun, sinikasroheline jne. II. Segades kirjut värvi valge värviga, osutuvad helekirjud värvid, ja kui juurde lisada kirjule värvile musta, siis saadakse tumedad värvid. Nii siis moodustavad kirjud värvid, Ostwald'i järele, kolmedimensioonilise mitmekesisuse, segavärvid, helekirjud ja tumedad. Missugune võiks nüüd olla loendatud peavärvide korraldamis-skeem? Kui seda ülesandeks teha mitmele normaalse nägemismeelega isikuile, siis selgub, — üllatav fakt —, et nad toimetavad lahendamist kõik ühel viisil, s. t. seavad need värvid kokku ühes ja samas kindlas järjekorras, vaatamata sellele, et üks ehk algab kollasega, teine sinisega jne. See tähendab, et on olemas üksikute värvide vahel teatav sugulus.



41. joon.
Hallide rida.

Kui siis sel viisil kokkuseatud sirge värviderida kokku painutatakse ringiks, siis selgub, et esimene ja viimane värv jällegi hästi kokku lähevad ja nii esineb lõpuks see ring pideva kirjade värvide reana.

Eespool on loendatud peavärvid vastavalt sellele loomulikule korraldusele, alates näit. kollasega on ühel pool oranž ja teisel pool leheroheline, mis seisavad kollasele — tundmuse järele — kõige lähemal, s. t. algus läheb lõpuga hästi kokku.

Kahe kõrvuti seisva värvi segamisel saadakse ülemineku- — vahetvärvid; kui segamist korduvalt läbi viia ja on jõutud 300 värvi lähedusse (8—16—32—64—128—256), siis on selles 300-arvulises pidevas värvide ringis just veel võimalik täpsalt vahet teha kõrvuti seisvate värvide vahel. Vahe on tundmuse järele kõige suurem diametraalselt asuvate värvide vahel, ja kui neid segada, siis osutub hall värv. Kollase vastandvärv on näit. violet, ringis edasi minnes kasvab jälle sarnasus kollasega, kuna siis viimase ja kollase vahel isegi juba raske on vahet teha. Kas nüüd alata kollasest või mingist teisest värvist, on päris ükskõik — igal värvil on oma vastand olemas, millega segatult ta annab halli värvi, kuna teistel kordadel tekib ikkagi kirju segavärv. Normaal-värvideringi on üles võetud 100 värvi — nr. 1 — nr. 100. Esimeseks on valitud kollane.

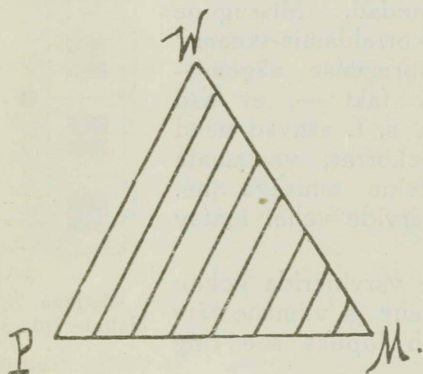
1) = ultramariin.

Tegelikult tarvitatakse 24-astmelist pidevat värvideringi, tema värve nimetatakse normaalvärvideks ja selles ringis leiduvad muidugi ka pea- ja põhivärvid ja nende normaalvärvide loomus on täpsalt fikseeritud kindla valmistamisviisiga keem. puhtaist aineist.

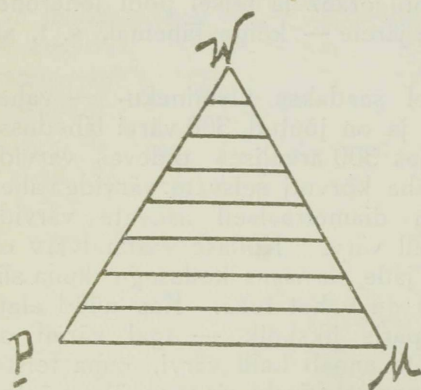
Kirjude värvide loomust võib teisendada, juurde lisades kas valget, või musta, või halli värvi. Esimesel korral osutuvad heleselged värvid. Kui nende valmistamist samuti teostada nagu hallide korral (geomeetrilistes vahekordades) ja arvata peavärvi musta asemikuks, siis saadakse iga normaalvärvi kohta 7 heleselget ehk 24 normaalvärvi kohta $24 \times 7 = 168$ heleselget värvi. Värviringis on kirjud värvid tähistatud igaüks oma numbriga, heleselgete tähistamiseks lisatakse numbrile juurde kaks tähte, näit. 54 ca tähendab, et on tegemist u -sinisega, mis on segatud 56% valgega (halli redelis tähendab $c = 56$) ja a tähendab üldiselt heleselget värvi. Musta juurdelisamisega saadakse sama põhimõtte järgi tume selged värvid ja 54cb tähendaks siis tumeset u -sinist, milles on 56% musta.

Keerulisemaks kujuneb pilt kirju värvi segamisel halliga, sest et siis on tegemist kolme osisega — puhas värv + valge + must. Hallide redel oli 8-astmeline; et igast hallist võib tumeda värvi valmistamisel vähem või rohkem tarvitada, siis ei tulda toime nende pildistamisel sirge redeliga, vaid tuleb appi võtta kolmnurga koordinaadid, kus täpp P tähendab puhtkirjut, W — puhtvalget ja M — puhtmusta värvi. Igale täpile kolmnurga pinnas vastab muidugi üks tume värv, mille heli on määratud ta koordinaatidega $P + W + M = 100$. Sellest lõpmatu suurest arvust huvitavad eeskätt ainult need, mis vastavad hallide redelile, millede geomeetriline koht on joon WM . Paralleeljoontel PM leiduvad kirjud värvid konstantse valge sisaldusega ja muutuvate kirju ja musta protsentidega, paralleeljoontel PW on värvid kindla musta hulga ja muutuvate kirju ja valge sisaldustega. Joon PW on heleselgete, PM tumeselgete redel. On kaks koordinaati antud, siis võib värvi geomeetrilist asukohta geomeetriselt kergesti leida. Olgu näit. $M = 40$ ja $W = 20$, siis annab vastavate paralleelide lõiketäpp tumeda värvi asukohta O , mille koordinaadid on $Wc = 40$ (must), $Pb = 20$ (valge) ja $Ma = 40$ (kirju).

Kui tõmmata 8 paralleeli kolmnurga külgedele PW ja MP , siis osutuvad 28 nelinurka, milles igaüks on ühe tumeda värvi pilt teatava puhta

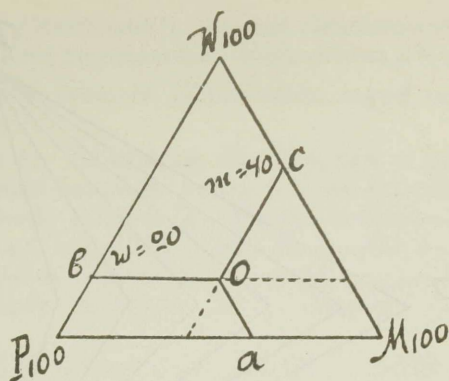


2. diagramm.



3. diagramm.

kirju värvi suhtes¹). Et normaalvärve on olemas 24, siis on üldine tumedate värvide arv $28 \times 24 = 672$. Kui juurde arvata 8 hallide redelist (siin kirju värvi hulk = 0), siis saadakse 680 normaal-värviheledat. Nende tähistamise viis selgub järgm. näitest: **29-le** on normaalvärv 29 (= punane), mis sisaldab 8.9 osa valget ($l = 8.9$ hallide redelis) ja 36 osa musta ($l = 36$ hallide redelis). Esimene täht määrab valge sisalduse, teine musta ja selle kirjutamisviisi abil võib värve määrata samasuguse täpsusega nagu muusikaheli nootidega.

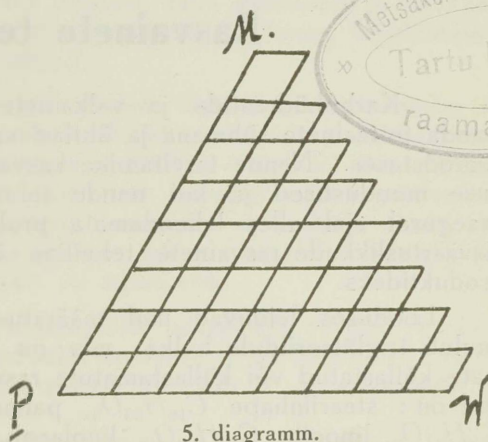


4. diagramm.

Kokku seades 24 värvide kolmnurka külgedega WM osutub kahekordse-kuhikuline värvide keha, mille üks ots on puhtvalge ja teine puhtmust, kuna perifeerias leiduvad 24 normaalvärvi (6. diagr.). Valgepoolses kiilu osas on heleselged, mustapoolses tumeselged värvid.

On värvi kehas kolmnurgad korraldatud vastavalt pidevale värvi ringile, siis on tas ka vastandvärvid asetatud diametraalselt. Joonele WM paralleelseil lõikeil leiduvad n. n. varjatud värvid, mis sisaldavad üht ja sama kirju värvi osa, kuid muutuvaid valge ja musta osi.

Värvide kooskõla. Teatavasti sobivad mõned värvid üksteisega hästi ja teised mitte, ja on veel selgitamata, kas on siin tegemist inimese traditsiooniliselt orienteeritud tundmusega või mingisuguse seaduspärasusega. Meeldivalt mõjuvad harilikult vastandvärvide ning nende tulemuste kombinatsioonid, ja Ostwald näitab, kuidas leida kooskõlastatud kombinatsioone tema ülesseatud värvide korralduse alusel²).

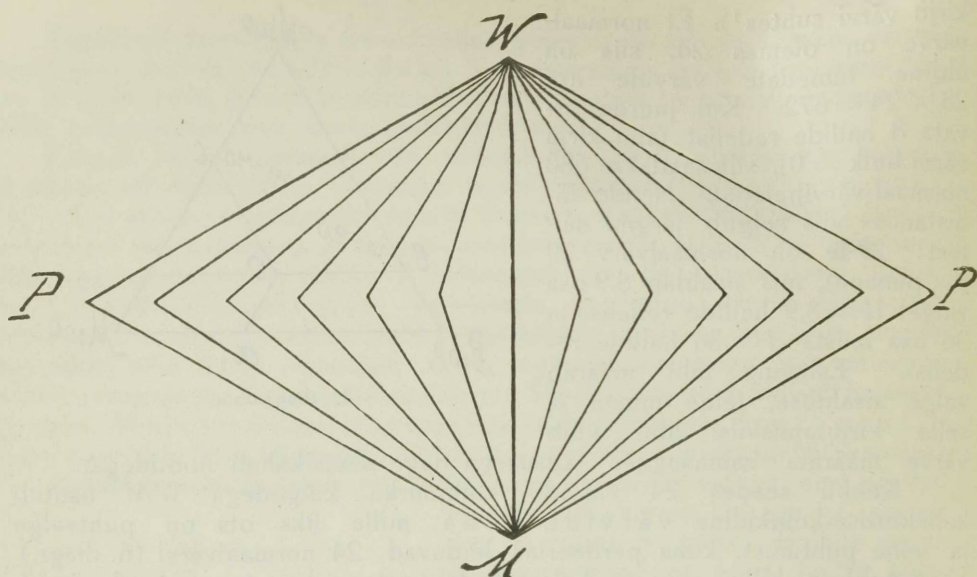


5. diagramm.

Kirjandus: W. Ostwald, Die Farbenlehre. W. Ostwald, Die Farben-fibel. W. Ostwald, Die Harmonie der Farben.

1) Ülevaatlikkuse tõttu on paralleelid tõmmatud üksteisest ühekaugusel, mis ei vasta geomeetriliselt korraldatud halli reale.

2) Ostwaldi õpetus — eriti „värvide kooskõla“ osa — on kunstnikkude ringkonna elavaid vastuvaidlusi esile kutsunud, mis on täiesti arusaadav, sest et looduseuuri ja kunstniku psühholoogia ning ilmavaated pole mitte iga kord ühtlaselt orienteeritud.



6. diagramm.

Rasvainete tehnoloogia.

Karbohüdraatide ja valkainete kõrval esinevad rasvained kolmanda toiteainete rühmana ja ühtlasi suure tähtsusega lähteainetena keemiatööstuses. Nende tarvitamine kasvab kiires tempos, nad on elusa looduse moodustised ja kui nende tehniline, sünteetiline valmistamine on praegusel ajal alles lahendamata probleem, siis on ikkagi korda läinud alaväärtuslike rasvainete tehniline ümbertöötamine kõrgeväärtuslikeks produktideks.

Looduses leiduvad nad määratus mitmekesisuses ja valdav enamus kuulub triglütseriidide hulka, mis on glütseriini, $C_3H_5(OH)_3$, ja kõrgeimate küllastatud või küllastamatute rasvahapete estrid. Tähtsamad happed on: steariinhape $C_{18}H_{36}O_2$, palmitiinh. $C_{16}H_{32}O_2$ (kõvad h.), õlih. $C_{18}H_{34}O_2$, linoolh. $C_{18}H_{32}O_2$, linoleenh. $C_{18}H_{30}O_2$, füseet-õlih. $C_{16}H_{30}O_2$, klupanodoonh. $C_{18}H_{31}O_2$, ja ritsinoohl. $C_{18}H_{34}O(OH)$. On olemas liht- ja segaglütseriidid; need, millede on rohkem steariin- ja palmitiinh., esinevad harilikus temp. kõvade ainetena — rasvad, kuna teised on vedelad — õlid.

Taime- ja loomaorganismis tekivad rasvained peaaesjalikult arvatavasti suhkrutest, kusjuures esinevad vaheainetena püroviinamarjahape ja atseetaldehüüd. Reaktsiooniskeem oleks siis järgmine: glükoos — püroviinamarjah. —

— atseetaldehüüd — aldool — glütseriinester¹⁾. Loomad süntetiseerivad peale selle oma individuaalsed rasvained taimeraskvadest, loomarasvadest ja N-aineist.

Looduslikud rasvained on ikka mitmete glütseriidide segud teatava vabade rasvahapete sisaldusega.

Rasvainete omadused: Erikaal on alla ühe, nad ei lahustu vees, lahustuvad vähe alkoholis ja hästi bensiinis, eetris, CS_2 -es, kloroformis, etaani ja etüleenil Cl -derivaatides (erand: riitsinusõli). Paberil sünnitavad nad püsiva, läbivalendava pleki, laostuvad kõrgemas temp.-is ja osalt ka destilleerimisel veeauruga (tekib akroleiin), moodustavad veega teatavalt tingimustel emulsioone, näit. Na -oleaati, kolloidse SiO_2 , želatiini juuresolekul.

Alalhoidmisel esineb sageli mõrunemine, mis teeb rasvaine alaväärtuslikuks. Õhk, valgus ja vesi on mõrunemise soodustajad, kusjuures tekivad — peamiselt küllastamatuist happeist — oksühapped, ketohapped, aldehüüdid ja ketoonid (Dakin'i reakt.²⁾. See on n. n. õlihappe mõrudus. Hallitused *penicillium* ja *aspergillus* teostavad entsümaatilist rasvade hüdrolyüsi, millega tekivad vabad happed ja neist, samuti kui eespool, haisvad laostumisproduktid. Selle — ketoonmõruduse — all kannatavad eriliselt palm- ja kookosõlid.

Suurima tehnilise tähendusega on rasvainete seebistumine anorg. või orgaaniliste katalüsaatorite abil, või $NaOH$ ja KOH -ga.

Hariliku valemi järele oleks seebistumine tetramolekulaar-reaktsioon: $C_3H_5(OR)_3 + 3NaOH \rightarrow C_3H_5(OH)_3 + 3NaOR$ (R = rasvahappe radiikaal), kuid näib olevat tõenäosem, et tekivad vahetproduktidena esialgu di- ja mono-glütseriidid, millele siis järgneb vaba glütseriini ja rasvahappe ilmumine. Leelist seebistamist tarvitatakse seebitööstuses, katalüütilist — rasvahapete ja glütseriini valmistamisel.

Looduslike rasvainete päritolu äratundmiseks tarvitatakse katse teel kindlaks tehtud määramisarvusi, näit.: erikaalu, sulamistäpi³⁾ murdumisarvu, joodi-, happe-, seebistumis-, atsetüüli- j. t. arvusi. Rasvadel puudub optiline aktiivsus. Teatava taime- või loomaliigi rasvade määramisarvud kõiguvad teatavalt piirides, võrdl. konstantne on joodiarv. Otsustava tähendusega on konstitutsiooni küsimus, kas on rasvad liht- või segaglütseriidid, kas sisaldavad nad mono- või diglütseriide.

Taimeõlides leidub ikka aromaatilist alkoholi: fütosteriini, $C_{27}H_{46}O$, ja loomarasvad sisaldavad selle isomeeri — holesteriini. Esimeste joodiarv liigub peale mõne erandi 79–190 ja loomarasvade oma 8–80 vahel⁴⁾.

1) Eksperimentaalse tõestuse annab pärm *Endomyces vernalis*, mis moodustab atseetaldehüüdist rasvaineid.

2) Dakin'i järele tekib oleval tingimustel H_2O_2 , mis kergesti hapendab rasvah, eriti NH_3 juuresolekul.

3) Rasvad näitavad harilikult kahekordset sulamistäppi: kui hangunud rasva teist korda sulatada, siis osutub teine sulamistäpp. Põhjus: kaks koordinaat-isomeerset vormi.

4) Kookos-, palmiõli, kakaovõi ja mõne teise joodiarvud on õige madalad.

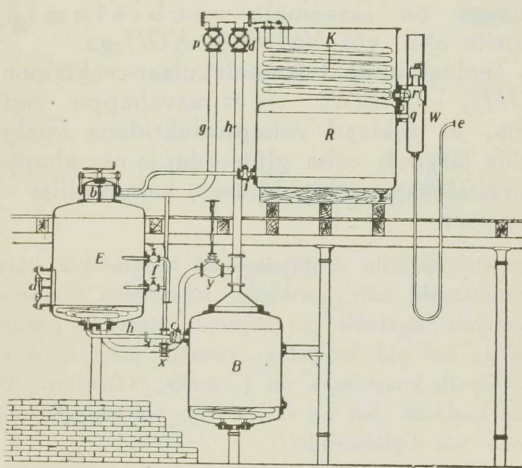
Taimerasvad ja õlid.

Taimedes leiduvad rasvained seemneis ja puuvilja lihastes osades (näit. oliivid, palmid), nad esinevad peamiselt tagavara-ainetena ja on olemas seemneid kuni 57% rasvaine sisaldusega. Suurem hulk kuulub õlide liiki, mõned on haril. temp. kõvas olekus ja neist on erilise tehnilise tähendusega kookospähkli-, palmi- ja palmituuma rasvad, millede sul.-t. on 20—28° vahel.

Väärtuslikud inimtoit-ained on: oliivi-, palmi-, päevalille-, seesam-, pähkli-, puuvilla-seemne õlid jne. ja iseliigi tehniliselt tähtsaid õlisid moodustavad n. n. kuivavad õlid, mis sisaldavad suuremal hulgal küllastamatuid glütseriide.

Õlide kättesaamine lähteaineist toimub pressimis- või ekstraheerimisviiside kaudu, või mõlemate viiside kombineerimisel, ja üksikud lähteainete sordid vajavad omapärast käsitlemist. Pressimisele eelneb puhastatud kauba peenendamine ja soendamine. Õli väljapigistamiseks on tarvitusel mitmesugused hüdraul. presside tüübid, mis töötavad perioodiliselt või pidevalt, haril. või kõrgemas temp., mitmesaja atm. rõhuga. Nii saadakse tooresõli ja õlikoogid. Õlikoogid sisaldavad 7—12% õli, mida võib ainult ekstraheerimisviisi abil kätte saada.

Sageli tarvitatakse otsest ekstraheerimist vastavais aparatuurides, milledest üht tüüpi näitab 42. joon. E on ekstraheerimiskatel, ses on kaks sõela — üks üleval, teine all, ja soendamistorustik lahustaja väljakeetmiseks. Lahus jookseb destilleerimiskatlasse B, milles lahustuv aine õlist välja keedetakse, jahutis K kondenseerub ja tanki R kaudu jälle ekstraktoris tagasi võetakse. See aparatuur on ehitatud „Soxhlet'i“ ekstraktsiooni-aparaadi printsiibi järele ja töötab minimaalse lahustaja kaoga. Bensiini ja CS_2 tarvi-



42. joon. Ekstraheerimisaparatuur.

pidamise puhul õlide ekstraheerimiseks tuleb miselt tulekardetavaks, eriti CS_2 -u aur lööb põlema isegi kokku puutudes — segus õhuga — kuumade aurutorudega.

Ekstraheeritud pära tarvitatakse loomatoiduks, väetisaineks või kütmiseks vastavalt ta loomusele. Toitõlid saavutatakse ikka pressimise teel ja temp.-is, kus ei või tekkida halva lõhnaga või maitsega kõrvalprodukte

Tooresõli puhastamine nõuab suuri kogemusi, olgugi, et ta sisaldab võrdl. väikest protsenti proteiine, lima-aineid jne. ja toimub kahel astmel. I. Puhastamine. Üldine operatsioonide järjekord on järgm.:

filtrimine, pesemine 0.75 – 1.5% konts. ¹⁾ H_2SO_4 -ga ehk $ZnCl_2$ ga, pesemine veega, keskendamine Na_2CO_3 või MgO -ga ja kuivatamine sooja õhu või CO_2 läbipuhumisega. II. Selgitamine ja pleegitamine. Seda toimetatakse soojalt või külmalt ja tarvitatakse selleks asjaomaseid sooli, $Al(OH)_3$, ränihüüb, floriida mulda, hüdroosilikaate ja lõppfiltrimiseks söefiltrit. Kuulus puhastamisvahend on floridiin, $4MgO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 25SiO_2$, — see avaldab kõige paremat puhastamisvõimet 60–80° temp.-is. Sageli praktiseeritakse siis veel demargarineerimist, s. t. raskeini sulavate rasvade väljaheitmist õli jahutamisel madalamate temp.-ni — ja valastamist metüülvioletiga, kui õli liiga kollane, ja klorofülliga — punase värvuse eemaldamiseks. Puhastamisel tekkivat sadet kasutatakse võimalikult otstarbelisemalt. Valmis turukaup olgu päris selge, läikiv ja puhta värvusega.

Loomade rasvad ja õlid.

loomade toiduna.

Alaväärtuslikust materjalist sulatatakse rasv välja kuumas vees ca 3 atm. rõhuga, sageli juurde lisades H_2SO_4 , ja pära on sel korral ainult väetisainena tarvitatav. Päris rikundunud lähteaineist ekstraheeritakse rasvad ka vastavate lahustajatega ja samal viisil toimub haril. ka kondirasva eraldamine. Kui väljasulatatud rasvad nõuavad puhastamist, siis tehakse seda ümbersulatamisega $NaCl$ või H_2SO_4 lahuse juuresolekul.

Spets. rasvained.

Kalarasvad. Suure tähtsusega on vaalaskalarasv, millest uuemal ajal valmistatakse hüdreerimismeetodi abil kõrgeväärtuslikku kaupa. Toorel rasval on vastik lõhn, mis oleneb lihaosade lagunemisest ja peamiselt klupanodoonhapest. Ühest vaalaskalast saadakse kuni 25 t rasva. Kalamaksa-õli (leebertaan), *oleum jecoris aselli*, sulatatakse välja veeauruga tursakala (*gadus callarias*) maksast (sisaldab joodi). Kondi- ja kabaõlid kuuluvad kõige paremate määreõlide hulka ja piimavõi on kõige väärtuslikum toitrasv.

Tehniline rasvahapete ja rasvade valmistamine.

Selle probleemi kallal on töötatud suure intensiivsusega ja tähtsamaist viisidest, millede abil teda on püütud lahendada, olgu nimetatud järgmised: Zelinsky kloreeris nafta parafiini ja sai Grignard'i meetodi abil kätte mitmesugused rasvahapped.

1) H_2SO_4 asemel tarvitusel ka $NaOH$, $NaCO_3$, NH_3 .

Harries osoneeris gaasõli ja osoniidi; laostamisel veega osutus teiste ainete kõrval kuni 20% rasvahappeid. Kelber sai parafiinõlide hapendamisel hapnikuga 140–150° temp.-is kuni 50% kõrgemaid happeid. Frank tarvitas parafiinide krakkimisel hapendamist soodustavaid katalüsaatoreid (*Mn, Pb, V*) ja sai ligi 80% happeid; kõige põhjalikumalt on uuemal ajal seda küsimust käsitletud ja selgitanud Grün. Parafiinide hapendamine on väga mitmete viiside järele läbiviidav, kergete hapete moodustumine algab juba 110° temp.-is, 120° j. tekivad ka lenduvad happed ja üle 200° algab nende kiire lagunemine. Põlevkivi-õlist (frakts. 225–275°) on 35% kõrgemaid happeid kätte saadud.

Rasvahapete ja glütseriini estrite valmistamine ei paku erilisi raskusi, kuid tähtsate segaestrite süntees pole veel mitte korda läinud ja samuti on ka veel lahendamata glütseriini tehniline süntees (näit. C_2H_2 -st).

Vaha-ained. Need on ühe- või kahevalentsete alifaatiliste või tsükliliste alkoholide estrid, teatava vabade hapete, alkoholide ja süsivesinikkude sisaldusega ning esinevad taimedes osalt füsioloogiliste protsesside jätistena.

Carnaubvaha on Brasiilia vahapalmi moodustis, on kõige parem vaha saapakreemi valmistamiseks. Montaanvaha saadakse bituminoosse pruunsööe ekstraheerimisel (toodang kuni 20%). Spermatseetõli leidub rikkalikult potvaali peas, õlist kristalliseerub valrat. Mesilasevaha koostub peaaesjalikult vabast tserotiinhappest ja melissüülpalmitaadist. Hiina vaha produtseerivad mitmed putukad ja loomad; lambavillade vaha koostub vahadest ja rasvadest (50 + 50%) ja on õieti ebakonstantse ja keerulise koosseisuga. Puhtal kujul nimetatakse teda lanoliiniks, ta suurejoonelisem tehniline kasutamine pole seniajani veel korda läinud.

Rasvade ja õlide seebistamine. Seebistamise eesmärk on vabade hapete ja glütseriinide kättesaamine, mida tarvitatakse seebi-, küünla- ja lõhkeainete tööstustes. Chevreul näitas 1823. a., et rasvained on nimelt nende kahe osise ühendid ja Gay-Lussac sai 1825. a. patendi rasvahapete valmistamiseks $NaOH$ ja HCl -ga, mis aga osutus liiga kalliks meetodiks. De Milly võttis 1833. a. $NaOH$ asemel tarvitusele CaO ja seebistas esialgu kinnises aparaadis, pärastpoole lahtises ja 1851. a. peale jälle kinnises autoklaavis, tarvitades endise 15% CaO asemel ainult 3% ja keetes 8 atm. rõhuga. Viimase viisi järele toimub põhimõtteliselt ka tänapäev autoklaav-seebistamine, kuigi CaO on asendatud kas ZnO või MgO -ga. Pärastpoole leiti, et ka puhas vesi seebistab 180°–200° temp.-is ja samuti H_2SO_4 , kuid mõlemal korral kannatavad happed ja glütseriin kõrg. temp. mõjul.

Seebistamine on katalüütiline hüdrolüüs ja võib oletada, et rasvad ikkagi lahustuvad vees vähesel määral, moodustades *Na*- või *Ca*-seepe, mis soodustavad rasvade emulgeerimist ja lahustuvust. Arvatavasti on reakts. kolmeastmeline, reakts. konstandi kohta on üles seatud järgm. valemid.

1. Aluseline seebistamine: $k = 1/t \ln. 3A/C$.

2. Happeline " $k = 1/t \cdot 1/3A - B \cdot \ln. BC/3AD$.

Esimesel korral on A glütseriidi konts. reakts. alguses ja C ta konts. t minuti järel. Teisel korral tähendab A glütseriidi, B — OH ionide konts. alguses, C ja D — sedasama t minuti järel.

Autoklaav-seebistamisviisi kõrval on olemas veel Twitchell'i-, entsümaatiline ja Krebitz'i meetod.

Autoklaavmeet. teostatakse haril. vaskkatlas¹⁾ 5—8 atm. rõhuga ja ca 8 t. vältel. Parim katalüsaator on *ZnO* (*Zn* lisandusega); *MgO* tarvitamisel on see paremus, et ei teki takistavaid emulsioone. Rasvad peavad võimalikult puhtad olema, *ZnO* ei tohi sisaldada As ega *Fe*. Tekkinud seebid hüdrolüseeruvad osalt rasvahapeteks ja hüdroksüüdideks ja viimased annavad dissotsieerudes *OH'*, mis esineb aktiivse seebistamistegurina (praegune vaade). See viis vajab kulukat sisse-seadu, produktid osutuvad kõrgevärtuslikkudeks, toodang 90%.

Twitchell'i meet. Katalüsaatorina tarvitatakse — esimese patendi järele — sulfureeritud õlihapet ja sulfureeritud aromaatiliste ühendite segu (näit. naftaliini), reakts. kemism ootab alles selgitamist. Katalüsaatorist tarvitatakse 0.3—3.0%, veesisaldus reakts.-massis ei tohi tõusta üle 20%, keetmine lahtistes puunõudes kestab 12—24 t. Siin on sisse-sead odav, happed on tumedamad, keetmise vältus pikem, toodang — 95%.

Ferment-entsümaatiline meet. Rasvaineid hüdrolüseerivaid entsüme — lipaasid — leidub suuremal hulgal taime *Ricinus off.* seemneis; nendest valmistatud emulsiooni, n. n. fermendi, abil seebistatakse peaaesjalikult vedelad rasvained — õlid — 30—40° temp.-is, tarvitades *CH₃COOH* ja ca 0.2% *MnSO₄* reakts. regulaatoritena. Ka sel korral saadakse läbi odava sisse-seaduga, happed osutuvad hästi puhtateks, kuna glütseriin sisaldab proteiine; toodang on ca 85% ja reakts. vältus 2—3 päeva.

Krebitzi meet. Rasvad segatakse 90° temp.-is *CaO*-ga, mille puhtus peab olema üle 90% ja eriti *MgO*-sisaldus vähem kui 1%. Segu muutub teataval temperatuuril ca 24 t. vältel poroosse loomusega *Ca*-seebiks, millest külma vee abil glütseriin välja võetakse, kuna *Ca*-seep laostatakse *SO₂*-ga või üle viiakse *Na*-seebiks keetmisel 35%-lise *Na₂CO₃*-lahusega. Selle viisi tulemused on igapidi rahuldavad, ja tulunduslik tasuvus oleneb eeskätt väiksemaist või suuremaist seebi kaotustest ühes *CaCO₃* sademega.

Tegelikult on kõik neli viisi tarvitusel, ja antud juhul tuleb kaaluda, milline oleks kõige omasem.

Toored rasvahapped pestakse veega, puhastatakse konts. *H₂SO₄*-ga, kuivatatakse auruga 120° temp.-is ja destilleeritakse lõpuks ca 350°-ni

1) Vase asemel: Termosiliid ehk seatinaga homogeenselt kaetud raudplekk.

ülekuumendatud auruga 0.5 atm. rõhul. Destilleerimisel tekivad mitmed lagunemisproduktid; steariin-, palmitiin- ja õlihappe üksteisest eraldamine toimub kristalliseerimise teel ja vedelate hapete väljapressimisega kõvadest.

Toore glütseriini lahuse konts. on 10—15% (fermentmeet. annab 20%-lise lahuse), ta sisaldab muu seas rasvaineid ning proteiine ja keedetakse esiti nende kõrvaldamiseks $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ga. Peale keskendamist H_2SO_4 -ga, mehaan. filtrimist ja tekkinud rasvahapete eemaldamist lisatakse juurde BaCO_3 ja veel $\text{Ba}(\text{OH})_2$ kerge leelise reaktsioonini, filtritakse ja koondatakse vaakuumis 28—30° Bé-ni, millega saadakse n. n. tehniline glütseriin. Puhastamisviis modifitseeritakse vastavalt toore glütseriini loomusele, mis oleneb jällegi seebistamisviisist. Filtritud söefiltrites osutub tehnilisest glütseriinist rafiinitud glütseriin. Keemiliselt puhas ja osalt ka veevaba kaup saadakse rafiin. glütseriini destilleerimisel vaakuumis ülekuumendatud auruga 170°—190° temp.-is, kus ta on lenduv ühes veeauruga.

Üldine toodang ulatub 100 000 t-ni, peatarvitaja on nitroglütseriinitööstus.

Seebitööstus. Möödunud sajandi algusel kuulus seep alles luksusainete liiki. Seebi keetmiseks tarvitati peamiselt oliiviõli — ta kohaste omaduste tõttu — ja KOH või NaOH ; esimene saadi mannermaa-taimede tuhandest ekstraheeritud K_2CO_3 -ist, teine meretaimede tuhandest ekstraheeritud Na_2CO_3 kaustifitseerimisel $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ga. Kaaliseebid muudeti haril. NaCl juurdelisamisega seebile naatriumseepideks. Tehnilise sooda valmistamisega algas seebitööstuses uus ajajärk ja kultuurmais on seep tänapäev üks kõige tarvilikumaid igapäevaseid tarbeasju.

Paarkümmend aastat tagasi oli seebikeetmis-tehnika alles puhtempiiriline. Nüüd on olukord põhjalikult muutunud, seebitööstus on arenenud suurtööstuseks, töötamisviisid on osalt seatud teaduslikule alusele ja ka töö mehhaniseerimine on suurejooneliselt läbi viidud. Ikkagi leidub sel alal veel palju lahendamata küsimusi ja näit. pole ka veel korda läinud igapidi rahuldavalt seletada seebi puhastamisvõimet.

Seep vähendab vee pindpinget ja tõstab sellega pestavate ainete märguvust vee suhtes, mis soodustab mustuse puhtmehaanilist kõrvaldamist. Kolloidainena soodustab seep mustuses leiduvate rasvade emulgeerimist, moodustab nendega adsorptsioonühendeid, mis on jällegi kergemalt kõrvaldatavad. Enne oldi arvamisel, et tähtsat osa etendab pesemisel ka seebi hüdrolüüs, millega tekib vaba leeline, kuid katsed pole suutnud seda vaadet tõestada. Suure tähtsusega on siis muidugi seebivaht — mustuse adsorbens — ja üldiselt näib puhastamisreakts. tänapäev alles niivõrt keeruline olevat, et teda ei või ühe valemi alla seada või paari nähtusega seletada.

Moodis seebitööstus tarvitab pealähteainetena NaOH , KOH , K_2CO_3 , Na_2CO_3 , NaCl , NH_3 , — odavamaid õlisid, rasvasid, rasvahappeid, kollofooniumi ja peale selle mitmesuguseid abiaineid seebi täitmiseks, värvimiseks jne.

Haril. seebid on kõrgemate — vähemalt 8C aatomiga — rasva- või vaikhapete ja Na- või K-soolad, segus mitmesuguste lisanditega. Suurem osa neist sooladest kristalliseerub, teised on plastilised ja moodustavad n. n. vedelaid kristalle. Vesi hüdrolyseerib seebid ja veelahuses esinevad nad kolloid-elektrolüütidena.

Vedelate rasvahapete seebid lahustuvad külmas vees, kõvade omad ainult sooja vees ja viimased avaldavad seetõttu vast kõrg. temp.-is head puhastamisvõimet. Soojalt kontsentritud seebilahused hanguvad jahtumisel mikrokristallilise struktuuriga hüübeks, lahjemaist lahustest kristalliseerub madalamas temp.-is happeline sool. Alkoholis lahustuvad kõik seebid, kuid juba 3—5%-lised lahused, mis sooja valmistatud, esinevad haril. temp. kõvade ainetena (kõva piiritus).

Seebid jaotatakse kolme pealiiki: tuumseebid, liim- ja määreseebid. Moodis seebitööstus püüab toime tulla kõige odavamate rasvainetega, sest et kõik paremad rasvained lähevad margariinitööstusesse.

Kui tuumseebi jaoks tarvitati enne loomarasva, odavat oliiviõli, palmiõli ja õlihapet, siis tuleb nüüd leppida alaväärtuslikuma materjaliga; tarvitatakse muu seas ka hüdreeritud õlised, tselluloositööstuse kõrvalsaadusi savonett- ja tallõli jne. Rasvade segu joodiarv olgu ikka väiksem kui 110.

Liimseebi keetmisel esinevad tähtsamate osistena odavamad kookos- ja palmiõlid, ja roheline ehk määreseep valmistatakse peaaesjalikult linaõlist. Rasvainete asemel võib muidugi tarvitada vabu rasvahappeid.

Kui nüüd ühelt poolt seebid jaotatakse keetmisviiside järele kolme liiki, siis on teiselt poolt üksikute seebisortide arv väga suur ja sellega seebitööstuse loomus väga keeruline. Peapõhjused selleks oleksid järgmised: keetmisel ehk üldiselt seebivalmistamisel reageeruvaist aineist lahustub üks osis vees väga vähe; ainult sel korral, kui ta on hästi emulgeerunud, toimub reakts. korralikult ja edasi on rasvade emulgeerimisvõimed väga mitmesugused. Tekkivad soolad on kolloid-elektrolüüdid, millele kolloidolek oleneb kontsentratsioonist, temp.-ist ja teiste elektrolüütide juuresolekust; keetmise vältusel ei tohi nad eritada veelahust, sest et säärane enneaegne väljasoolamine rikuks keetmisprotsessi. Konts., mille juures esineb keetmistemperatuuril väljasoolamine, nimetatakse vastava rasvahappe soola piir-leelise kontsentratsiooniks, mis jällegi muutub elektrolüüdi loomusega. Järgm. andmeist on näha, missugustel NaCl ja NaOH konts. toimub mõnede tähtsamate rasvainete tarvitamisel tekkinud seepide väljasoolamine:

Linaõli	6° Bé NaCl;	9° Bé NaOH
Puuvilla-õli	6° "	8.5° "
Palmiõli	5° "	7.5° "
Palmituuma-õli	16.5° "	19.0° "
Kookosõli	19° "	23.0° "
Searasv	6° "	8.0° "
Loomarasv	5° "	7.0° "

Mõnede õlide seebistumine algab haril. temp., teised vajavad soendamist, kolmandad seebistuvad ainult kestva keetmise teel. Mitmesuguste lisan-dite tarvitamine nõuab siis veel muidugi omakohast tööviisi modifitseerimist.

Tuumseebi keetmine. Haril. keedunõu on lahtine, tulega või auruga köetav raudkatel, mille ruumalaga on jõutud kuni 500 m³-ni; viimasel ajal toimetatakse keetmist ka autoklaavis, kõrg. rõhu all — reakt-siooni kiirendamiseks. Sulanud rasvadele lisatakse *NaOH* juurde kolmes osas. Esimene osa konts. 8–10° Bé, millega kätte saadakse emulgeeri-mine ja esialgne ühendus. Teise osa konts. on 16–32° Bé (oleneb rasvadest), teda peab juurde andma enne esimese osa lõplikku sidumist. Peale viimase osa 25–30° Bé *NaOH* lahuse äratarvitamist olgu tekkinud seebi liimis vaba alkaali sisaldus 0.2–0.3%. Lõppkeetmisel õiendatakse vaba *NaOH* või *KOH* hulka vaba rasvahappe juurdelisamisega.

Seebi tekkimise reakts. on eksotermiline, valminud mass — seebi-liim on täiesti homogeenne ja sisaldab 45–50% rasvahappeid.

Taimeõlide tarvitamisel töötatakse 28–30° temp.-is ja kui *NaOH* asemel võetakse *KOH*, siis toimub sageli seebistumine isegi haril. temp.-is.

Välja minnes vabust rasvahappeist, lastakse sula hape aeglaselt kat-las keeva 25–30° Bé soodalahusesse ja lõpuks neutraliseeritakse *NaOH*-ga. See viis on igapidi lihtsam, *CO*₂ tekkimise tõttu olgu katlas suur vaba ruum vahu jaoks ja ülekeemisest hoidumiseks. Esimesel korral vältab keetmine 24–72 t., teisel korral on ta teostatav palju lühema ajaga ja viimane on õieti moodis keetmisviis, — haril. kombineeritud Krebitz'i see-bistamismeetodiga. Kui nüüd seebiliimisse antakse täielikuks väljasoolam-iseks tarvilik osa *NaCl*, siis jaguneb mass katlas kahte faasi — peal-pool seebituum, allpool alusleeline, milles leidub suurem osa glütseriini, elektrolüüte jne. Peale alusleelise väljalaskmist keedetakse seebituum haril. veel kord *NaCl* + *NaOH* lahusega, mille puhul osa see-bist lahustub liimiks, saavutatakse seebituuma puhastamine ja peale liimi ja tuuma üksteisest erinemist puhastatakse homogeenne ja läbipaistev tuumseep.

Alaväärtuslikumate materjalide tarvitamisel võetakse väljasoolamiseks vähem *NaCl*, siis esineb osaline väljasoolamine ja tekib kaks faasi, mille-dest alumine — liimifaas — sisaldab suurema osa mustusest, kuna üle-mine on võrdl. puhas tuumseep. Üldiselt on keetmisel mitmed variat-sioonid võimalikud ja tarvitusel.

Veel vähema *NaCl* hulga juurdelisamisel püsib mass katlas ühe ainsa faasina ja erinemine kaheks kõvaks faasiks toimub alles seebi jahtumisel teatavas temp.-is. Sel viisil keedetakse kuulsad eshveger'i seebid.

Liimseebi keetmisel jääb väljasoolamine täitsa ära, ka jahtunud seep esineb ühefaasilise süsteemina. Liimrasvade omadused lubavad tar-vitada mitmesuguseid täiteaineid toodangu tõstmiseks, näit. neutraalsooli, vedelat klaasi, talkumit, kolloidsavi, proteiinaineid jne.¹⁾ Et eshve-geri ja liimseebi keetmisel kõik tarvitatud ained seebisse jäävad, siis pea-vad lähteained puhtad olema.

1) Kuuldavasti on korda läinud bensiini inkorporeerimine seebisse kohase abiai-nega, mis oleks väga tähtis tehnilises mõttes

Määreseebid on tähtsad tehnilised seebid ja keedetakse taimeõlidest *KOH*-ga või vastavaist rasvahappeist. Tarvitatakse linaseemne-, kotton-, maisi-, oliivi-, päevalille-, soojaõli ja ka kalarasva. Nad kuuluvad põhimõtteliselt liimseepide liiki, on pehmed ja väga hea puhastamis- ja vahutamisvõimega.

Seebitoodangu arvestamise alus on rasvahapete anhüdriidid. Kui on saadud 100 osast anhüdriidist 600 osa seepi, siis on toodang = 600%.

Keedukatlast läheb seep jahutamis-sisseseadu, mis peab iga kord vastama seebi loomusele, sest mõned tarvitsevad kiiret, teised aeglast jahtumist. Suured jahtunud kangid lõigatakse peene traadiga tükkideks ja odavad seebid lähevad sel kujul müügile, kuna paremad sordid ise-ümbertöötamist vajavad.

Peaseebiliikide keskmine koosseis on näit. järgmine:

Liik:	rasvah. anh.	alkaali ¹⁾	H ₂ O	vaba alk.	lisandid
Marseille tuumseep	57.8%	6.66%	32.8%	0.53%	2.3%
Oranjenburg. „	63.8 „	7.68 „	28.4 „	0.04 „	0.1 „
Eschweger'i „	48.0 „	6.90 „	39.3 „	1.20 „	4.6 „
Odav liimseep	13.5 „	4.8 „	76.7 „	— „	9.0 „
Määre- „	39.4 „	9.1 „	59.5 „	0.45 „	1.5 „

Peenseebid, piliirutud seep, valmistatakse paremaid tuumseepidest, mis keedetud loomarasvade ja palmi- või kookosõli segust. Tuumseep-põhiseep kuivatatakse spets. aparaadis 70–80% rasvahappe sisalduseni, võetakse sealt segamismasinasse, kuhu juurde lisatakse värv- ja lõhnained, läbib homogeniseerimisvaltsid (Broyense), siis pressi „Pelouteuse“, millest ta vorstilaadilise kehana välja tuleb ja tükkideks lõigatult lõpuks pressvormides valmiskaubaks vormitakse. Heledavärvuselise kauba valmistamisel pleegitatakse põhiseep keedukatlas 0.1–0.5% blankiidi abil ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$).

Viimasel ajal on just seebitööstuses töö mehhaniseerimises suuri edusamme tehtud, alates keedukatlast kuni kasti pakkimiseni toimub kõik automaatselt, ja keetmisel suletud katlas võib mitmeid seepe — arvatud keetmise algusest — 6–7 t. vältusel valmis teha.

Erisordid. Seebipulbrid pesupesemiseks on seebi ja mitmete lisandite segud, milledest on tähtsamad sooda ja vedel klaas. Sooda suurendab seebi puhastamisvõime mitmekordseks ja kui veel juurde lisada Na-perboraati või perkarbonaati, mis vajavad stabilisaatorina vedelat klaasi, siis saavutatakse pesemisel ühtlasi ka nõrk pleekimiseffekt, kuid sageli riide vastupidavuse arvel. Kuulsad preparaadid on persil ja nitra.

Habemeajamis-seebid on steariinirikkad, kookosõli sisaldavad kaaliseebid, mis moodustavad hästi peent ja püsivat vahtu.

Ravitsemis- ja kosmeetilised seebid. Neid on olemas turul väga suurel arvul, tegelik väärtus on vähemalt kahtlane, ja ainukesed tunnustatud liigid oleksid: tõrva-, väävel- ja kresoolseebid ning mõned *Hg*-seebid, milledes *Hg* on olemas kompleksühendina.

1) = üldalkaali = $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} +$ nende karbonaadid.

NH_3 -seebid esinevad uue tüübina, mis valmistatakse esiti vabust rasvahappeist ja NH_3 -ist ja üle viiakse korduva väljasoolamisega $NaCl$ abil Na -seebiks. $NaOH$ ehk Na_2CO_3 pole sel korral tarvis ja NH_3 võetakse tööstusesse tagasi; selle huvitava viisi tehniline külg pole veel lõplikult välja arendatud.

Et looduslike rasvainete hinnad alatasa tõusevad, siis esineb praegu aktuaalsema küsimusena nende asendamine kohaste tehniliste rasvahapetega, mis on näit. kättesaadavad süsivesinikkude hapendamisel või küllastamatute hapete hüdreerimisel; teatavat osa etendavad ka juba naftenhapete seebid ja võib oletada, et tööstusel korda läheb tulevikuski seepi igauhele kättesaadava hinnaga turule saata, sõltumatult looduslike rasvainete hinnast.

Kuivavad õlid ja nende kasutamine.

Mitmed taimeõlid muutuvad õhu mõjul lühema või pikema aja vältusel — eksponeeritud õhukese kihina — kõvaks ja vastupidavaks massiks = „linoksiin“, mis ei lahustu haril. lahustajais.

See nähtus, mis iseloomustab kuivavaid õlisid, ootab veel rahuldavat selgitamist ja on nähtavasti õige keeruline reakts. Esiteks on siin tegemist hapendamisega — oksüüdide ja peroksüüdide tekkimisel —, teiseks toimub kuivamise aegu glütseriidide osaline hüdrolüüs, mille tagajärjena võivad tekkida vabad happed, di- või monoglütseriidid, ja kolmandaks esinevad polümeriseerimis-, assotsieerimis- ja isomeriseerimisproduktid. Eriti viimased ühendid moodustavad õli kolloidi dispersioonifaasi, ja hapete sisaldusest oleneb nende dispers.-aste. Kuivamise kiirust võib suurendada katalüsaatorite abil ja õlide kuumendamisega.

Tähtsamad kuivavad õlid on linaõli ja hiinapuu-õli; neid tarvitatakse: värnitsa, oksüdeeritud õlide — linoleumi, vahariide, lakkide jne. valmistamisel.

Värnitsa keetmine.

Selleks tarvitatakse peaaesjalikult linaõli, mis sisaldab ca 90% küllastamatu õli-, linool- ja linoleenhappe glütseriide. Kõige paremat värnitsat annab külmalt pressitud õli; soojalt pressitud õlist keedetud värnits muutub alalhoidmisel tumedamaks ja läheb paksuks. Õli olgu selge, läikiv, ja proovikeetmisel keeduklaasis ei tohi tekkida sade. Värnitsa keetmisel lisatakse juurde 1—3% Pb või Mn ja õli- või vaikhapete seepe. Esimesel korral saadakse linoleaat-, teisel korral resinaatvärnits. Keetmine toimub ca 150° temp.-is, ja lahustunud metallseebid esinevad värnitsa kuivamise kiirendajaina. Tarvitajad nõuavad heledamat ja tumedamat, vedelamat ja paksemat värnitsat, sageli lisatakse keetmisel kolofooniumi juurde, kuid selle sisaldus ei tohi tõusta üle 3—4%. Hea värnits kuivab õhukese kihina 12—24 t. vältusel, linaõli 3.5—6 päevaga, kuivamine toimub ka õhu äraolekul. Seniajani loetakse värnits küll kõige paremaks

raua kaitseks roostetamise vastu, kuid mitte päris rahuldavaks, sest et vabade hapete tekkimine on üks negatiivseid nähtusi ja teataval ajal võib värnits — hapendumise puhul — värvist täiesti ära kaduda — ära põleda.

Kuivavate õlide ja vahade (ka kalarasva) keetmisel õhu juuresolekul saadakse n. n. oksüdeeritud õlid, mida tarvitatakse mitmetes tööstustes (linoleum, vahariie jne.), ja lakkide valmistamiseks on kõige tähtsam lähteaine *standoil* = paks õli (ka litograafiavärnits), mis keedetakse lina- või puuõlist 280° juures õhu äraolekul 12 t. jooksul¹⁾.

Lakkide tööstus. Lakk-kate kaitseb puud, nahka, metalle jne. ilmastiku mõjude vastu; lakkide tarvitamise hiiglatõusuga, mis ühenduses autode-, lennukite- ja elektrotehnika-tööstuste arenemisega, on ka nende valmistamine suurtööstuse loomuse omandanud. Algainetena tarvitatakse lenduvaid lahustajaid — alkohole — tärpentiini — või õlisid, värnitsat, keedetud õlisid jne., milledes lahustatakse looduslikud ja tehnilised vaigud ning mõned tselluloosi derivaadid. Tähtsamad vaigud: jaapani lakk — jaapani lakkpuust, *Rhus vernificera*. Sellak — mõnede India *Ficus*-puuliikide moodustis sümbioosis putukaga *Coccus lakka*. Hiina lakk on mastiksi, sandaraki ja gurjunlakkide segu. Aafrika saadab turule kopaal-vaikusid ja sandarakki, damara vaik tuleb India ookeani saartelt, mastiks on põõsataolise taime vaik, mis kasvab Vahemere saartel. Odav vaik on kolofoonium ja teatavat osa etendab ka merivaik. Kunstlikest vaikudest tarvitatakse laiemal ulatusel kumaroon-vaiku ja n. n. albertooli. Lakkide valmistamine on praegu veel enam-vähem täiesti empiiriline, mis seletatav sellega, et lakid esinevad väga keeruliste kolloidsüsteemidena.

Määreõlid, nende loomus ja valmistamine.

Kõik keerlevad ja liikuvad masinaosad tarvitavad määrimist kohase määreainega. Puudulik määrimine võib põhjustada mehaanilise jõu kadu kuni mitmekümne protsendini, masinate rikkimineku või masinaosade enneaegset ärakulumist. Määreained on vedelad ja konsistentsed, nad kuuluvad kolloidainete liiki ja nende headus oleneb eeskätt pindpingest või adhesiooni omadustest. Tähtsat osa etendavad siis veel keemiline loomus ning venivus ja parem määreõli on see, mille venivus muutub võrdl. vähe vahelduvais temperatuurides. Raskete masinate osade määrimiseks tarvitatakse kõrgema viskoossusega, kergete osade jaoks madalama venivusega õlisid või konsistentsmääreid.

Venivuseühik on c. g. s. süsteemis = „P o i s e” = η ; vee venivus 20° temp.-is = 0.01, naeriõli = 1.0 η . Haril. tarvitatakse 100 korda suuremat

1) Värnitsat ja teisi õlisid falsifitseeritakse sageli odavate lisanditega, nagu vaik, vaiguõlid, mineraalõlid, kalarasv jne

ühikut, mille järele siis vee venivus oleks = 1. Tehnilisteks otstarveteks määratakse relatiivne venivus vee suhtes, milleks on olemas mitmed aparate tüübid (Engler, Redwood, Saybolt).

Umbes 50 a. tagasi olid taime- ja loomarasvad ainukesed määreained, nende venivus on vahelduvas temp. võrdl. konstantne, kuid praegu on nad liiga kallid ja ainult teatavil kordadel tarvitatakse ehk veel näit. naeri-, oliivi-, sinepi-, beheen-, päikli-, riitsinuse- ja kondiõli. Nende asemele on astunud palju odavamad süsivesinik-määreained, mis saadakse naftast või utmistõrvast. Nende venivuse puudulikku püsivust parandatakse oksüdeeritud taimeõlide juurdesegamisega.

Viimasel ajal on otsene mineraalõlide omaduste parandamine n. n. voltoliseerimisega korda läinud. Need voltolõlid tekivad kõrgepinge elektrivoolu tasase puhumise (tühjenemise) mõjul ja sisaldavad venivust stabi iseerivaid kolloidseid õlide polümiseerimisprodukte.

Väga tähtis määrimisvahend on kolloidgrafiit, mille paari protsendilise juurdelisamisega võib harilikkude õlide määrimisvõimet mitmekordselt suurendada; analoogselt mõjuvad mõned küllastamatud rasvahapped.

Määreainel on suur tulunduslik tähendus ja sel alal on veel palju küsimusi lahendada.

Kirjandus: L. Ubbelohde, Handb. d. Chemie u. Technologie d. Fette u. Öle. D. Holde, Kohlenwasserstofföle u. Fette. Elliot A. Evans, Lubricating und allied oils. W. Fahrion, Die Chemie d. trocknenden Öle.

Kõrgete temperatuuride tehnoloogia.

Siia kuuluvate tööstuste töötamisviisid on rajatud reaktsioonidele, mis toimuvad kõrg. temperatuurides ja peenendatud tooresainete segudes. Need reakts. jõuavad sulatistes teatava tasakaaluni ja peatuvad poolel teel n. n. pehkimisfaasis (Sinternungsphase), nad ei allu enam affiniteedi ja reakts. kiiruse suhtes haril. reaktsioonide seadustele ja üle 1500° on nähtavasti mõõduandvad ainult mingisugused lõppvalentsid ja — tähtsat osa etendavad arvatavasti vabad elektronid.

Reakts. uurimine on äärmiselt raskendatud sellepärast, et puuduvad rahuldava vastupidavusega materjalid katsete aparatuuri jaoks. Praegusel ajal tarvitatakse kõrg. temp. kättesaamiseks plahvatavaid segusid ja katseid toimetatakse n. n. kuum-külmas ruumis, püüdes hoiduda sel viisil kõrg. temp. hävitavast mõjust aparaatidesse.

Oksüüdide, sulfiidide ja soolade segudes algavad omavahelised reakts. sageli temp.-is, mis on palju allpool kõige kergemalt sulava osise sulamistäppi. Nende kontaktreaktsioonide tulemusena tekivad esialgu ühe molekuli paksused uue ühendi kestad kokkupuute-kohtadel, mis siis aegamööda kasvavad. Tähtsat osa etendavad iga kord eutektilised segud, mis põhjustavad pehkimisnähtust ja on erakordse tähendusega keraamikatöös-

tuses. Pehkimine võib teinekord esineda võrdl. madalas temp., kuna käesolev segu haril. tehnilistel tingimustel täielikult üldse ei sula.

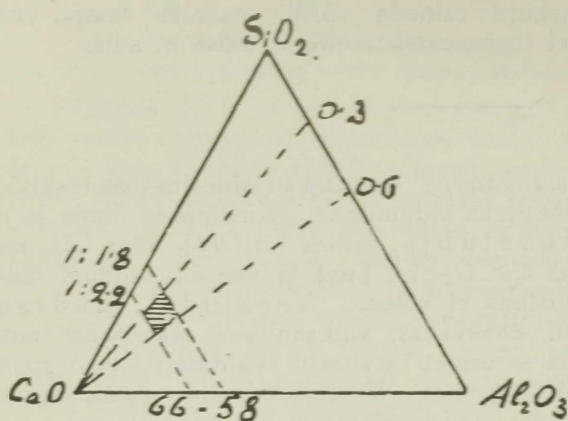
Tsemenditööstus. Kõik kivehitised tarvitsevad sideainet ehituskivide omavaheliseks sidumiseks. Kustutatud lubja ja jämeda liiva segu annab ehituselubja, milles Ca(OH)_2 õhu CO_2 mõjul aegamööda muutub kõvaks CaCO_3 -eks, kuna ta vee all muidugi üldse ei kõvene ja veealusteks ehitisteks ei kõlba. Veekindel, hüdrauliline ehituselubi valmistati ennevanast vulkaanilisest materjalist, mida põletati ühes lubjaga, ja seda sideainet tarvitasid laialdaselt vanad roomlased oma suurepäraste ehitiste juures. Veel möödunud sajandi alguses eksportis Itaalia seda kaupa „putsolaan“-mulla nimetuse all.

Moodsa tsemenditööstuse sünniaasta on 1824, kus inglise müürsepp John Aspdin asutas esimese tsemenditööstuse, ja et uue sideaine värvus oli võrdne Portlandi maakonnas leiduva ehitusekivi värvusega, siis ta nimetati portlandi tsemendiks. John Aspdin'i leitud kuulub meie tehnilise ajajärgu kõige tähtsamate saavutuste hulka. Praegune üldine toodang = ligi 50 milj. t, ja eesotsas seisab P.-Ameerika. Umbes 30 a. oli portl. tsemendi valmistamine Inglismaa monopol, 1855 leidis sakslane Bleibtreu tema valmistamisviisi teist korda ja sellest ajast peale levis tsemenditööstus-kunst Saksamaalt teistesse maadesse¹⁾.

Portlandi tsement pole kindla koosseisuga keemiline ühend, vaid ta osiste loomus ja hulk võib teatavais piirides kõikuda, ilma et selle all tunduvalt kannataks kauba väärtus. Uuemad koosseisu piirarvud on järgmised: CaO — 58–66%, SiO_2 — 18–23%, Al_2O_3 — 6–9%, MgO mitte üle 5%, Fe_2O_3 — 2–3%, SO_4 mitte üle 2.5%, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ — 0–3%, $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ — 0.8–10%.

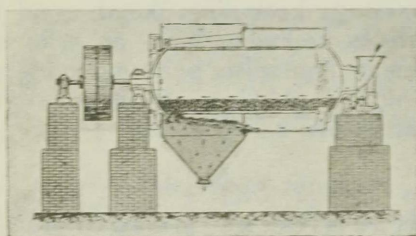
Kindlamalt on määratud: 1) suhe CaO ja $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ vahel, mida nimetatakse tsemendi hüdrauliliseks muuduliks — ta peab langema 1.8 ja 2.2 vahele — ja 2) silikaatmuudul = $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ja SiO_2 kvotsient, mis kõigub 0.6 kuni 0.3-ni. Viimased tsemendid seonduvad esialgu aeglaselt, kuid omavad suurt lõppkõvadust, kuna Al_2O_3 -rikkamad tsemendid esialgu kiiresti kõvenevad, kuid vähemat järelkõvenemist näitavad. Kui oletada, et Fe_2O_3 ja MgO esinevad tsemendisüsteemis tähtsusega lisanditena, siis pakuvad kolmnurga koordinaadid ülevaatliku pildi sellest ternaarsüsteemist: $(\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)$, mis vastab nõutava tsemendi koosseisule. Iga kolmnurga külje peal on kahe osise võimalikud segud, jooned a ja b lõikavad kolmnurga pinnast välja selle osa, milles CaO on 58–66% ja selles ribas määravad punkteeritud jooned pindala, milles iga üksik täpp vastab ka veel sili-

1) Eesti tsemenditööstus 1924. a.: On olemas kaks enam-vähem moodsate siseseadudega vabrikut — Kunda ja Aseri —, mis võivad valmistada aastas à 300 000 tünni tsementi. Mõlemad tarvitavad põletusainena põlevkivi.



7. diagramm.

ral enam-vähem kindlustatud, kui nad on hästi peenendatud ja segatud. Materjalide ettevalmistamise järele eritletakse kaks tsemendivalmistamise viisi — kuiv ja märg viis. Esimesel korral läbivad kuivatatud lähteained eelpeenendaja ja juhitakse siis tangutaolise massina siilosse, kusjuures läbi viiakse esimene titrimetriline koosseisu kontroll. Siilodest läheb materjal peenjahvatamis-aparaadisse ja seal segamis-siilosse, kus koosseis katsete põhjal lõplikult reguleeritakse. Peenjahvatamine toimub



43. joon Toruveski.

harilikult kuni 10 m pikkuses toruveskis, teras- või tulekivimunade abil. Peenendatav materjal antakse toruveskisse paremalt poolt, kuna teisest otsast välja tuleb jahupeen mass. Keskmise suurusega veski tarvitab 30 hj ja jahvatab tunnis 3000 kg.

Ergoveskis ja sooloveskis eraldatakse kohe peenosa jämedamast, nii et esimest pole tarvis veskis ühest otsast teiseni kaasa vedada

ja kombinaatoris on ühendatud üheks kompleksiks eelpeenendamise ja lõpliku jahvatamise aparaadid.

Peenjahu segatakse niiskel kujul ca 10% koksi- või söepuruga ja segust pressitakse poole telliskivi suurused tükid, mis asetatakse põletamiseks šaht-ahju. Tsemenditööstuse vanemas ajajärgus põletati kuivatatud kivid koksiga võrdl. lihtsais šaht-ahjudes; need ahjud kadusid tööstustest toruahju ilmumisega, kuid uuemal ajal on nad parandatud kujul ja mehaniseeritud töötamisviisiga jälle toruahjuga võistlusse astunud. Moodis konstruktsioon on näit. taifun-šahtahi. Ta töötab vahet pidamata, täitmine toimub mehaaniliselt, samuti ka klinkri väljatoimetamine ja eelpurustamine kahe keerleva terasvaltsi abil. Põletamiseks tarvitatakse pressõhku ja tõmme reguleeritakse ventilaatoriga. Uusi šaht-ahje on olemas mitmed tüübid, nende kõrgus kõigub 10–15 m vahel, põletamise kestus

kaatmuuduli kohta maksimaalse nõudeile. Kõik $\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ segud, mis koosseisu poolest langevad šrafeeritud pinnale, kõlbavad tsemendiks.

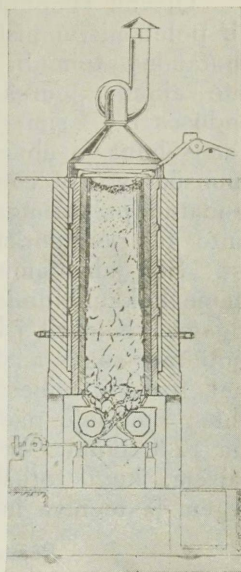
Lähteaineina tarvita-takse tsemenditööstuses kriit-lubjakivi, savi ja teisi mineraale, mis koosseisu poolest on selleks kohased. Kui kõvad ained peavad kõrg. temperatuuris omavahel reageeruma, siis on täielik reaktsioon ainult sel kor-

on 20 kuni 40 tundi (oleneb süsteemist) ja kõrgeim temp. 1450°, milles kivid peavad viibima 3–6 tundi.

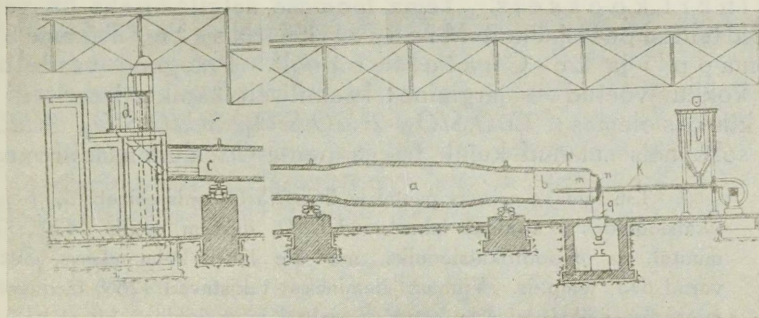
Kui tsement valmistatakse märja viisi järele, siis jahvatatakse kas kuivalt või märjalt samades veskites või vastavalt modifitseeritud konstruktsioonides. Lõpuks valmistatakse ikka tainalaadiline mass 38–40% veesisaldusega, mis segatakse põhjalikult pressõhu abil segamisaparaadis, parandatakse seal koosseisu suhtes ja pumbatakse siis põletamiseks toruahju. Märg jahvatamine tarvitab vähem jõudu ja massi homogeensus osutub paremaks.

Toruahi on Ameerika leiutus ja loetakse tänapäev kõige paremaks ahju tüübiks, ta töötab pea-aegu automaatselt ja on oma suure kohanemisvõime tõttu kohane õieti mitmesuguste ainete põletamiseks ja kuumendamiseks, kas kuival või niiskel kujul. Skeemiline 45. joon. pakub pildi ahju konstruktsioonist ja töötamisviisist¹⁾. Terasplekist ehitatud toru pikkus liigub 50 ja 100 m vahel, diameeter on 2–4 m. Seestpoolt on plekktoru vooderdatud tulekindla kiviga, ja kõige parema materjaliga peab olema kaitstud allpoolne ots, kus on kõige kõrgem temp. Toru ülemine ots lõpeb tolmukambris, kuhu pidevalt sisse pumbatakse ja tigu abil edasi toimetatakse põletatavat massi.

Tolmupüüdmiseks on ka Cotrell'i viis tarvitusele võetud, ja viimasel ajal



44. joon. Taifun-ahi.



45. joon. Pöörlev toruahi

on katsed käimas kasutada torus tekkivat auru, mis senini korstnasse läks, aurukatelde kütmiseks. Katsete kordaminek tähendaks muidugi soojuse ökonoomiat ja toruahju positsiooni kindlustamist. Ahi seisab ja keerleb viie rullipaari peal, ta on monteeritud põletatava materjali edasi liikumiseks tarviliku langusega, jõutarvitus on 20–30 hj ja selle 500–600 t raske masina soliidne ja korrektne ülesseadmine kuulub tegeliku inseneri kõige raskemate ülesannete hulka.

1) Suure pikkuse tõttu on ahju keskmine osa ära jäetud.

Ülevalt allapoole veeredes läbib materjal ahju 2—8 tunniga ja lah-
kub põletamisruumist helekuumas olekus kerakujuliste väikeste tükkidena.
Jahutamine toimub vanemais ahjudes väiksemas lisatrumlis ehk — uue-
mate ahjude juures — põletamisahju alumisele otsale juurde lisatud pi-
kenduses b. Esimesel korral tarvitatakse jahutist tulevat kuuma õhku põ-
letamisõhuna ja ahjude kütmine sünnib kas õliga, gaasiga või kivisöe-
pruunsöe- või põlevkivi-pulbriga, mis puhutakse põletamisruumi eelkuu-
mendatud pressõhuga. Söepulbri täielik ja kiire ärapõlemine oneneb ahju
seinte temperatuurist (üle 1200°), pulbri peenusest, tuha- ja veesisaldu-
sest. Söe jahvatamise ja kuivatamise kulud kompenseeritakse osalt põle-
tusaine kokkuhoidmisega, täielikult ärapõlemisel, peaaegu teoreetilise õhu-
hulgaga. Klinkrit jahutatakse veega. Kui võrrelda mõlemaid võistlevaid
ahjutüüpe, siis saadakse järgm. pilt: šaht-ahi tarvitab 10—28% põletus-
ainet, toruahi, millesse asetatakse märg mass, 28—30% arvatud tsemendi
kohta; šaht-ahju päevane toodang on maks. 300 tunni tsemendi, toruahu
oma 1200 tunni. Sellega oleks esimene tüüp soojustulunduslikult ratsio-
naalsem, kuid toruahi annab ühetaolisema toote, klinkri jahvatamine on
kergem ja teeniva inimese tööjõud minimaalne.

Põletamisahjus toimuvad pidevalt järgm. reaktsioonid: 1) niiskuse-
vee aurustumine, 2) hüdraatvee kadu, 3) CO_2 lahkumine lubjakivist ($\sim 900^\circ$),
4) Ca - ja Al -silikaatide tekkimine (1000—1400° j.), 5) tsemendi osiste moo-
dustamine ja massi pehkimine (Sinterung) 1450—1500° temp.-is. Al_2O_3 roh-
kus tõstab, suurem Fe_2O_3 -sisaldus alandab pehkimistemp. 1800° j. sulab
mass mustaks obsiidianisarnaseks klaasiks, millel ei ole enam mingit. hüd-
raul. omadust.

Klinkri koosseis. Tema loomuse selgitamiseks on väga palju
uurimistöid tehtud peaaesjalikult Michaelis'e, Naske, Törnebohm'i,
Glasenapp'i ja Le-Chatelier poolt. Praegune vaade oleks —
lühidalt kokku võetud — järgmine: keemiliselt karakteriseeritud ühendi-
tena on klinkris olemas: $CaO.SiO_2$, $2CaO.SiO_2$, $3CaO.SiO_2$, $3CaO.2SiO_2$
ja peale selle neis sulanud kujul tri- ja penta- Ca aluminaadid ning CaO .

Tähtsamaks osiseks peetakse $2CaO.SiO_2$, mis esineb α -, β - ja γ -modi-
fikatsioonides ja sisaldab lahustunud CaO , α -vorm tekib 1430°, jahtumisel
muutub ta β -modifikatsiooniks, mis üle läheb kolmandasse, mittehüdraul.
vormi 675° temp.-is. Viimast üleminekut takistavad 1285° tarduvad Ca -alu-
minaadid, ümbritsedes ja kattes β -osakesi kõva kihina, nii et nad edaspidi-
sel temp. langemisel ei või paisuda, mis on sel korral tarvilik ühe vormi
muutmisel teiseks. Allpool 675° on siis β -vorm püsiv.

Endisist osiste nimetustest: A-liit, B-liit, C-liit ja F-liit on mõlemad
viimased nüüd liigseteks tunnustatud. Hulga poolest seisab A-liit =
= $8CaO.2SiO_2$, Al_2O_3 esimesel kohal, B-liit on $2CaO.SiO_2$.

Klinkri jahvatamine tsemendiks võetakse ette peale klinkri
valmimist tagavara-ladus, valmimise ajal muutub vaba CaO — $CaCO_3$ -ks
ja mass immutab enesesse õhust teatava osa H_2O . Jahvatamiseks tarvi-
tatakse eespool-loendatud veskeid ja et tsemendi headus oleneb muu seas
ta peenusest, siis on ka just peenendamistehnika viimasel ajal võimaluse

järele parandatud ja täiendatud. Vanemaist tsementidest jäi sõela 900 auku sm^2 kohta kuni 30%, uuemal ajal nõuti, et sõela 4900 auku sm^2 ei tohi jääda üle 15% ja tänapäev on mõõduandev sõel 10 000 auku sm^2 . Sageli lisatakse tsemendile jahvatamisel juurde 2—3% toorest kipsi, et kindlustada ta aeglast seondumist ja parimat kõvenemist.

Veskist tõstetakse tsement haril. siilosse ja langeb sealt tünnesse, millede bruttokaal on ca 160 kg. Kõik masinad, milledes tekib tolmu, on ühendatud tolmutõrjajatega, mis on kottfiltrid või Cottrell'i sisseseadud.

Tsemendi omadused ja katsumine.

Seondumisaeg. 100 osa tsemendi ja 25—30 veeosa segu omandab teatava kõvaduse poole kuni nelja tunni vältel; ühtesid nimetatakse, tarviliku aja järele, kiiresti, teisi aeglaselt seondujaks. Orgaanilised happed lühendavad, mõned kolloidid pikendavad seondumisaega. Kui tsement sisaldab põletatud CaSO_4 või CaO või MgO , siis esineb seondumisel ja kõvenemisel massi paisumine, mis pole kogunisti soovitatav nähtus. Seondumisaaja pikendamiseks meelega juurdelisatud $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ei põhjusta paisumist.

Kõvenenud tsement on madalama temp. piirkonnas rahuldava vastupidavusega kuumuse ja külma vastu, aluselised ja suurem osa neutraalsoolade lahustest ei mõju, sulfaadid võivad põhjustada paisumist, ja kontsentritud kloriidide ja nitraatide lahused on hädaohtlikud¹⁾; mõnedel korradel on ka merevesi lõhkunud tsementehitisi. Happed mõjuvad muidugi destruktiivselt, aeglasemalt isegi CO_2 , mõjudes aluminaatidesse ja silikaatidesse.

Mehaaniliste omaduste kindlakstegemiseks määratakse vastavalt valmistatud katseobjektide rõhumis- ja rebimis-vastupidavus. Mõni aeg tagasi nõuti norm. tsemendilt rõhum. vastupidavust 250 kg/ sm^2 ja rebimis-vastupidavust 12 kg/ sm^2 , tänapäev on maksvad kõrgemad normid ning kõrgemaväärtuslikud tsemendid ja spetsiaaltsemendid omavad endiselt nõutud vastupidavust juba 3 päevaga, kuna 28 päevaga (s. o. norm. kõvenemisaeg) rõhum. vastupidavus tõuseb kuni 450 resp. 650 kg/ sm^2 .

Teised hüdraul. sideained.

A. Tsemendiräbu valmistatakse aluselisest kõrgahju räbust. Räbust ja lubjast põletatakse klinkrit; 30 osa klinkrit jahvatatud 70 osa räbuga osutub rahuldava kvaliteediga tsemendiks.

B. Raud-portlanditsement. Valmistamine on põhimõtteliselt nii kui eespool, kuid klinker jahvatatakse 30 räbuosaga (70 osa klinkri kohta). Hinna ja headuse poolest võrdub ta portlandi tsemendiga, olgugi, et CaO -sisaldus on 54—60%.

C. Ciment fondu tuli mõne aasta eest turule Prantsusmaalt ja koostub peaaesjalikult bauksiidist, mis leidub seal suures puhtuses

1) Normaaltsemendis ei tohi olla üle 3% HCl -is mittelahustuvaid aineid.

Les Beaux linna läheduses. Selle tsemendi koosseis on: Al_2O_3 35—45%, CaO 35—40%, Fe_2O_3 10—15%, SiO_2 5—15% ja valmistamisviis sarnaneb portlandi tsemendi omaga. Uus toode kõveneb palju kiiremalt, kõvadus on suurem, ta on vastupidav hapete vastu ja värvuse poolest peaaegu valge, hind on kõrgem haril. tsemendi hinnast. Saksa keemikul J. Kaul'il on korda läinud kätte saada haril. savist tulunduslikul viisil materjali, mis koosseisu poolest bauksiidi ($= Al_2O_3$ 50 - 70%, Fe_2O_3 1—20%, SiO_2 2—25%, H_2O 10—20%) sarnane, nii, et nüüd ka Saksa maal uue tsemendi valmistamine on võimalik.

Viimased edusammud näitavad, et tsemenditööstusel ees seisavad mitmed arenemisvõimalused ja muu seas on huvitav, et mõned mittehüdraulilised ained muutuvad hüdrauliliseks juba põhjaliku mehaanilise peenendamisega (iseäranis räbud).

Tsemendi kõvenemise reakts. kemism pole veel täiesti selgitatud. Mikroskoobilisel vaatlemisel on näha, et üksikuist tsemendiosakestest kasvavad esialgu välja nõelasarnased kristallikesed ($Ca(OH)_2$ ehk $CaOSiO_2$), kuna osakeste vahel ilmuvad väiksemad ja suuremad heksagonaalkristallikesed ($3CaO.SiO_2 + Ca(OH)_2$?); siis tekib osakeste ümber klaasitaoline geel, mis aegamööda täidab vaheruumid kristallikeste ja tsemendiosakeste vahel. See on üks Ca -hüdrosilikaate, mis etendab just sideaine osa. Kui nüüd seondumine on niikaugele jõudnud, et tsemendimassisse väljastpoolt enam vett sisse ei pääse, siis imeb mittehüdratiseerunud tsemendiosa sellest geelist kättesaadava vee välja, ja on see reaktsioon teatava tasakaaluni jõudnud, siis on tsement kõvenenud.

Tsement on universaal-ehitusmaterjal. Segus 3 kuni 9 osa jämedama liivaga ja vastava veehulgaga on ta kõige parem sideaine ehitiste juures ja materjal, millest kõiksuguseid asju võib vormida ja valada. Tsemendi, liiva, kivipuru ja vee segu nimetatakse betooniks ja on uue aja tähtsam ehitusmaterjal. Kui nõutakse betoonilt suurt vastupidavust — eriti ka rebimis-vastupidavust — siis asetatakse betoonisse raud-konstruktiooniosad — seda kombinatsiooni nimetatakse raudbetooniks. Viimasel ajal esinevad autosõidu-teede ehitused suurimate tsemenditarvitajaina, eriti P.-Ameerikas.

Kirjandus: E. Heusinger v. Waldegg, Die Ton-, Kalk-, Zement- und Gipsindustrie. C. Naske, Die Portlandzementfabrikation. W. A. Brown, The Portland Cement Industry.

Keraamika- ja savitööstused.

Valmistavad väga mitmekesist kaupa majapidamisele, keemiatööstusele, ehitus- ja elektrotehnikale. Keraamikatööstus on mineraalainete süntees. Asjade omadused olenevad lähteainete loomusest ja töötamisviisidest. Tähtsamate lähteainetena esinevad mitmesugused savisordid, Mg -silikaadid, SiO_2 , MgO jne.

Savi oluline osis on kaoliin, $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$, mis on tekkinud ja tekib põldpao $K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$, ortoklaasi ja oligoklaasi lagunemisest vee, CO_2 , humiinhapete ja vahelduvate temp. mõjul. Põldpagu leidub peaaesjalikult graniidis, gneisis ja porfüüris ja savilademeid nimetatakse

primaarseteks, kui nad asuvad tekkimiskohal, ja sekundaarseteks ehk tertsiarseteks sel korral, kui vesi ja tuul on savi ümber paigutanud teistele kohtadele ühes teiste olustega. Puhta kaoliini leiukohti on ainult mõned üksikud olemas, primaarlademeis on ta segus räniga ja vilgukiviga, kuna teised savi liigid esinevad võrdl. keeruliste segudena.

Primaarkaoliin on HCl -is peaaegu lahustumata, 550° temp.-is laguneb ta oma osistesse, $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$, ja 900° temp.-is moondub Al_2O_3 raskesti lahustuvaks modifikatsiooniks.

Sekundaar- ja tertsiarsavid sisaldavad kaoliini, SiO_2 -hüdraate, SiO_2 , $Fe(OH)_3$, TiO_2 , $CaCO_3$, $CaOSiO_2$, $MgOSiO_2$, $CaSO_4$, alkaalisilikaate ja orgaanil. olluseid, ning nende kvantitatiivsest vahekorrast ja peenusest olenevad savi omadused ja väärtus. Paremad liigid on tulekindlad ja põlevad valgeks kuni kollakaks, haril. savi on põletatud olekus suurema $Fe(OH)_3$ -sisalduse tõttu kas pruun või punakas või kollane. Mergel ja lihtsavi (Lehm) sulavad juba punases kuumuses, sisaldades rohkesti $Fe(OH)_3$, $CaCO_3$, $MgCO_3$, $CaSO_4$, FeS_2 ja alkaalisilikaate. Karbonaadirikad savid suurema FeS_2 -sisaldusega ei kõlba lähteaineks savitööstusele.

Savi oluline omadus on ta vormitavus = plastilisus, mis oleneb kaoliini disperg.-astmest, SiO_2 -hüdraatide ja $Fe(OH)_3$ -kolloidolekust, kõigil teistel osistel puuduvad plastilised omadused. 25–40% veega sõtkutud savist vormitud asjad ei muuda kuivamisel ega põletamisel oma kuju, kuid võivad kuni 20%-ni kokku kuivada ehk kahaneda, kui savi oli rasvane, s. t. kõrgeplastiline. Liiga rasvast savi võib lahjendada šamottjahu (= põletatud kaoliin), liiva, grafiidi ja karbonaatide juurdelamisega, puudulikku vormitavust võib parandada sõtkumisega, mudastamisega, mädanemisega ja sageli ka huumushapetega. Kui sõtkumisel juurde lisada 1–3% $NaOH$, siis muutub mass niivõrt liikuvaks, et lubab valamist vormidesse. Vormitavus ei olene mitte üksinda savi keemilisest koosseisust, vaid ka osiste peenusest ja hüdratiseerumisastmest.

Toore savi loomuse parandamine toimub kas pesemisega, uhtimisega või elektro-osmoosi teel. Elektrivoolu mõjul rändab kaoliin savisuspensioonis anoodi juurde ja suurem osa teistest osistest katoodi juurde, mis võimaldab kätte saada väärtuslikumat savi alaväärtuslikumaist sortidest¹⁾.

Nähtused savi kuivamisel ja põletamisel. Vee äraauramisega lähenevad üksteisele üksikud saviosakesed, üldmaht kahaneb, mass on muidugi urbne, kõva, kuid ikkagi kergesti purustatav. On savi liiga rasvane, siis tekivad lõhed. Sõtkutud ja niiskelt vormitud ning kuivatatud savi on kõvem kui kuivanud toores savi, — võib oletada, et mikrokristalliinsed osakesed orienteeruvad plastilises massis vastavalt endi pindadele ja ühinevad kuivamisel suuremaiks aggregaatideks. Põletamisahtus järgneb alguses osakeste lähenemine ja mass muutub tihedamaks; temp. tõusuga esineb siis pehmenemine ja osaline kokkusulamine (= pehkimine). Kui põletamine selles faasis lõpeb, siis osutub urbne (= poroosne) kaup, kestab aga põletamine edasi kuni pooride kadumiseni, siis saadakse päris tihe mass. Temp. ei tohi tõusta massi lõpliku sulamistäpini; objekti

1) Elektro-osmoosi läbiviimiseks tarvitatakse kas isesuguseid osmoos-aparaate või filterpresse.

kandvat luukere moodustavad iga kord kõige raskemalt sulava osise osakesed¹⁾.

Savikaup liigitatakse omaduste põhjal järgmiselt:

A. Mass urbne, mitte läbivalenduv.

- | | | | |
|-------------------------|---|--|--|
| 1. telliskivi-
kaup. | 2. valgeks põlev
savikaup.
Šamottkivi
jne. | 3. värvitud pott-
sepa-kaup
jne. | 4. haril. kivikaup.
Valgeks põlev
tulekindel kaup.
jne. |
|-------------------------|---|--|--|

B. Mass pehkinud-tihe, mitte läbivalenduv.

- | | | | |
|--|---|-------------------------------------|--|
| 1. klinkrikivid
põrandaplatid
jne. | 2. valgeks põlev.
happekindlad
kivid, isolaatorid
jne. | 3. värvitud
keemil.
nõud jne. | 4. peaaegu valgeks põlev
päris kivikaup
„terrakotta“, „wedge-
wood“, kromoliit jne. |
|--|---|-------------------------------------|--|

C. Mass valge, tihe ja läbivalenduv.

- | | |
|--|---|
| 1. tehniline kaup
kõvast portselanist,
Elektrotehnika-asjad jne. | 2. Mitmesugused
majapidamis- ja kunstasjad
kõvast portselanist jne. |
|--|---|

Üle 6000-aastases keraamika ajaloos vahelduvad õitse- ja languperioodid ja praeguse tööstuse eesmärk on suurima mehaanilise ja keemilise vastupidavusega kauba valmistamine, milleks uuemad teaduslikud uurimised on aluse loonud.

Harilikud, tulekindlad jne. telliskivid.

Haril. ehituskivi valmistamiseks kõlbavad kõik savi liigid, millede põletamisel ca 1000° temp.-is saadakse poroosne ja ilmastiku mõjustuste suhtes rahuldava vastupidavusega materjal. FeS_2 ja kips rikuvad kvaliteeti, $CaCO_3$ sisaldus ei tohi tõusta üle 10% ja ta peab igatahes savi massis täiesti ühetaoliselt hajunud olema. Valmistamine algab savi sõtkumisega, on ta liiga rasvane, siis lisatakse juurde liiva või telliskivi-jahu ja homogeniseerimisele järgneb pressimine ning kuivatamine kuni 120°.

Hea savi koosseis: SiO_2 68.4, Al_2O_3 16.3, Fe_2O_3 5.6, CaO —, MgO 1.5, Na_2OK_2O 3.8, H_2O + org. aine 4.3%

Halvema savi koosseis: SiO_2 58, Al_2O_3 12.0, Fe_2O_3 5.2, CaO 14.7, MgO 1.7, K_2ONa_2O 3.7, H_2O + org. aine 4.6

Neid andmeid tuleb mõista üldinformatsioonina. Kivide põletamiseks on kõige kohasem pidevalt töötav Hoffmann'i ringahi, mis töötab — soojustulunduslikult seisukohalt — kõige parema kasulikkuseteguriga, kasutades suitsugaaside soojust kivide eelkuumendamiseks ja põletatud kivides peituvat soojust põletamisõhu temp. tõstmiseks — 1000°-ni. Pää-

1) Kui enne kasutati mikroskoobilisi lihve põletamisel toimuvate struktuurosakeste oleku muutmiste uurimiseks, siis lubavad tänapäev röntgeni interferentsnähtused korda saata palju peenemaid katseid.

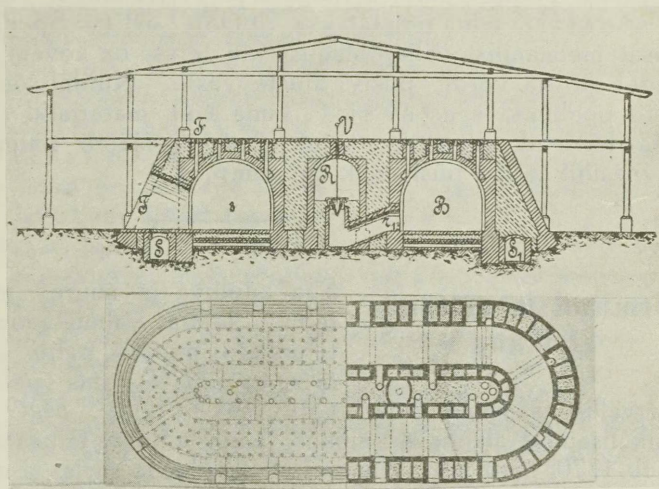
viti täidetakse ja tühjendatakse vähemalt üks kamber, mis sisaldab normaalahjus 20 000 kivi¹⁾). Ahjupealset vaba ruumi kasutatakse kivide kuivatamiseks, nagu näha 46. joon., ja et tööstuse tasuvus oleneb suurel määral materjali ümberpaigutamise kuludest, siis on sel korral töö mehhaniseerimisel erakordne tähendus. Punase värvuse põhjustab Fe_2O_3 ; kui kõrges temp-is tekivad CaO , Fe_2O_3 silikaadid, siis võib punane värvus kaduda ja kui lõpp-põletamine sünnib redutseerivas leegis, siis võivad tekkida mitmesugused teised värvused.

Normaalsed kivi mõõdud on: $25 \times 12 \times 6.5$ sm, kaalutis 3—3.5 kg ja rõhum. vastupidavus 150 kg/sm^2 . Katuse-, maoturutamiskivid ja klinkrid (tihe mass) valmistatakse paremaist savi liikidest.

Tulekindlaid kive tarvitatakse kõigi nende sisseseadude ehitamisel, milledes läbi viiakse reakts. kõrg. temp. piirkonnas ja nende sul. täpp peab olema üle 1580° . Hea kauba kohta on järgm. nõue

üles seatud: töötamistemp. ei tohi kivi mahtu märksa muuta, mehaaniline vastupidavus ei tohi seatud raamist välja langeda, struktuur olgu püsiv ja räbu ning tolmu ei tohi kivi anda sulavaid ühendeid. Tööstuse loomuse järele tarvitatakse kas neutraalseid happelisi või aluselisi kive.

Neutraalsete kivide koosseis on umb. 1 mol. Al_2O_3 , 2 mol. SiO_2 . Happelised sisaldavad rohkem SiO_2 ja neid tarvitatakse peamiselt klaasiahjude ehitamiseks ning rauatööstuses. Aluselised on kõige tulekindlamad, sisaldavad kuni 72% Al_2O_3 ja neid valmistatakse eeskätt baussidist. Kuulus kaup on tänapäev „dünamidoon“-kivid. Haril. tulekindlad kivid on šamottkivid, millede mass segatakse tulekindlast toorest savist ja põletatud ning jahvatatud kaoliinist, mida nimetatakse šamotiks²⁾.



46. joon. Hoffmann'i ringahi.

1) On kütteaine kivilüsi, siis tarvitatakse talt 15—20%.

2) Tulekindlate materjalide tööstus on praegusaja keemikuile seadnud järgm. ülesanded lahendamiseks: 1) puhta Al_2O_3 valmistamine elektrotermilisel teel — savide omaduste parandamiseks; 2) segude valmistamine, mis omavad juba kuivatamisega kõvadust, mis lubaks neid tarvitada ehitusmaterjalina, kuna lõplik kõvenemine järgneks koha peal kuluta põletamisega, näit.: kividest ehitatud ahjus.

Iseliigi moodustavad silikaatkivid — diinas-kivid, mis kõrg. temp-is võrdl. vähe kaotavad oma suurest mehaanil. vastupidavusest.

Nende pea-osis on puhas kvartsit, SiO_2 , mis muutub põletamisel tridümiidiks ja kristobaliidiks; mida kiiremini toimub see üleminek, seda parem on kivi tulekindlus.

N. n. silicakivi sisaldab SiO_2 96 %, CaO 1—2 %; Al_2O_3 1.2—1.6 % ja veel vähesel hulgal MgO , K_2O , Fe_2O_3 . Teatavaiks otstarbeiks tarvitatakse siis veel sulatatud basaltkive ja magnesiitkive¹⁾.

Happekindlad kivid kuuluvad silikaatkauba liiki ehk sarnanevad koosseisu poolest päris kivikauba ja portselaniga. Uus tehniline produkt on steatiit, mida põletatakse $MgOSiO_2$ -ist (= Speckstein), lubab niisama täpsat mehaanilist väljatöötamist kui teras, on kõvem kui portselan, happekindel ja ka võrdl. püsiv aluste vastu. Kindel on siis veel alkaalide vastu pehkinud magnesiit, kuna kõik materjalid Al silikaatide sisaldusega hävivad alkaalide mõjul. Kahjuks jätab palju soovida steatiidi ja magnesiidi mahu püsivus kõrg. temp.-is.

Vormitud ja valatud kivikaup.

Siaa kuuluva ja suures mitmekesisuses turule tuleva kauba valmistamine on keemilises ja tehnilises mõttes palju keerulisem. Tähtsam osis on Al_2O_3 , mis pehmeneb 1000—1400° intervallis ja sulab 2050° (SiO_2 sul.-t. 1700°, MgO 2800°, ZrO 3000°). Kõik lisandid alandavad sulam. temp. ja kõige tähtsam ühend — kaoliin — sulab 1770° temp.-is. Kauba loomus oleneb savist ja mõõduandvama tähen-dusega on savi sulamistemp., mis määratakse haril. „Seger'i“ koonuste abil. Seger'i koonused on enam-vähem kindla sul.-täpiga, mitmetest oksüüdidest valmistatud, püramiidikujulised kehad; nendest asetatakse mõned põletamisahju ja nende pehmenemise ehk kokkusulamise järele võib ära näha, milline oli ahju temp.

Ajalooline arenemine on põhjustanud koonuste isesuguse nummerdamise: nr. nr. 022—016 sulavad 600 kuni 750°; nr. nr. 015a—010a sulavad 790 kuni 900°; nr. nr. 09a—01a sulavad 920—1080°, nr. nr. 1a—6a 1100 kuni 1200° ja nr. nr. 7 kuni 42²⁾ sulavad 1230 kuni 2000° temp.-is. Nii siis 59 koonust temp.-intervallis 600—2000° ja määramise täpsus 20—30 kraadi. Telliskivi, ahjukahvlid jne. põletatakse temp. vastavalt koonustele 010a kuni 10a (= 900—1080°); klunkrid, põrandaplatid jne. koonustel 1a kuni 10 (= 1100—1300°) ja tulekindlad savid on need, millede sulamistäpp on kõrgem kui koonuse 26 (= 1580°) oma.

Fassoneeritud kauba valmistamisel tarvitseb savi veel hoolsamat ettevalmistamist, segamist ja homogeniseerimist ja kui asjadelt nõutakse

1) Eesti telliskivi- ja lubjatööstus 1924. a. Tähtsamad telliskivi-tööstused on: Loksa, Sindi, Valtu ja Ilmatsalu. Suuremad lubjatööstused on: Simsiart Tallinnas, Tam-salu ja Rakke ettevõtted.

2) Puuduvad nr. nr. 21—25.

tihedust vee vastu ja meeldivat välimust, siis tulevad siin kaks operatsiooni juurde: glasuurimine ja kaunistamine maalidega. Glasuuride kokkuseadmine on eriala ja iga üksik kauba liik tarvitseb oma-pärast glasuuri. Odavamate asjade glasuur on klaasitaoline mass — PbO või B_2O_3 klaas, parema ja tulekindla kauba glasuurid on silikaadid ja iga kord peavad olema glasuuri ja savi termilised omadused võimalikult ühesugused, et hoiduda lõhede tekkimisest ja saavutada täielikku seondumist glasuuri ja põletatud savi vahel.

Maalid on kas glasuuri all või peal, esimesel korral tarvitatakse metalloksüüde — CuO , Cr_2O_3 , UO_2 , CoO . . . — mis moodustavad värvitud silikaate, teisel korral esinevad värvid haril. värvitud tina klaasidena, mis peavad jälle muidugi termiliselt sobima glasuuriga.

1. Haril. pottsepa- ja kivikaup. Mass on urbne, värvitud või valge, näit. kivikaup, ja põletamine sünnib madalamail temperatuuridel. Kuulsate tüüpidenä esinevad: majoolika, fajanss, delft, buntslau.

2. Päriskivikaup. Mass on tihe, mitte läbivalendav, kõvem kui teras ja peenem kaup on peaaegu valge, haril. aga hall kuni pruun. Põletamine toimub 1180 kuni 1300° temp-is ja oma suure vastupidavuse tõttu etendavad kivinõud tähtsat osa majapidamises, eriti aga keemiatööstuses, kus nad on samal viisil hädatarvilikud nagu laboratooriumis portselannõud. Hea kivikauba mehaaniline vastupidavus on suurem malmi omast, ja kombineeritud massisse asetatud metallvõrguga on viimasel ajal korda läinud valmistada õieti keraamilist betooni = keramoniiti, mis rahuldab laialdaselt kõik nõuded mehaanilise stabiilsuse suhtes.

Kui hariliku pottsepa-kauba valmistamiseks tarvilikku savi rohkesti leidub, siis on paremad asjad ja päriskivikaup savi kvaliteedi suhtes juba palju nõudlikumad, — viimasel korral peab savi olema tulekindel — ja kõige väärtuslikuma keraamikaproducti — 3 portselani pea-osis on enam-vähem puhas kaoliin. Kaoliini = portselanmulla = china-clay leiukohti on võrdlemisi vähe olemas, ja kõige kuulsamad oleksid: Zettlitz — Böömimaal, Seilitz — Saksoonias, Sennewitz — Halle linna j., St. Yrieux — Prantsusmaal, Cornwall — Inglismaal ja siis veel P.-Ameerikas, Hiinas, Jaapanis.

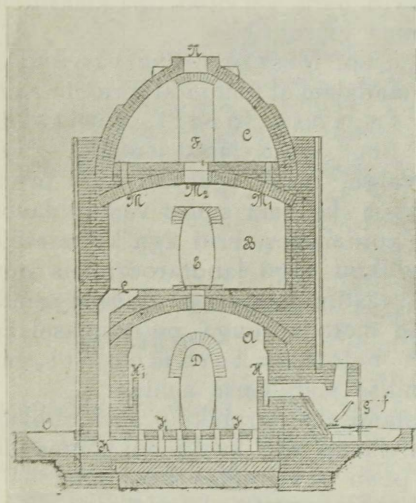
Zettlitz'i portselanmuld on kõige puhtam, uhetud materjali keemiline koosseis on: SiO_2 (+ TiO_2) 46.8, Al_2O_3 38.5, F_2O_3 1.1, $CaO-MgO$ jäljed, $K_2O + Na_2O$ 1.4, H_2O 12.9% ja selle järele ta sisaldab ca 99% puhast kaoliini. Viimane leidub mullas peaaesjalikult amorfainena, kuid osalt ka mikrokristallinses olekus; puhtmulla vormitavus on madal, mulla ettevalmistamine ja plastilsuse parandamine sünnib samuti nagu eespool kirjeldatud.

Portselani toores mass segatakse kokku kaoliinist, põldpaost ja valgest liivast ehk plint-kivist, need lisandid alandavad segu sulam-temp., kuid rikuvad ka portselani termilisi omadusi, kui neid liiga palju juurde lisati. Hariliku portselanmassi segu sisaldab: 55% kaoliini, 22.5 põldpagu ja 22.5 ränihapet, kuid kvantitatiivne vahekord võib olla ka teisugune ja oleneb valmistatavast kaubast.

Massi põletamisel tekivad uued ühendid, milledest on kõige tähtsam „mulliit“, $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Paari aasta eest peeti portselani olulisemaks osi-

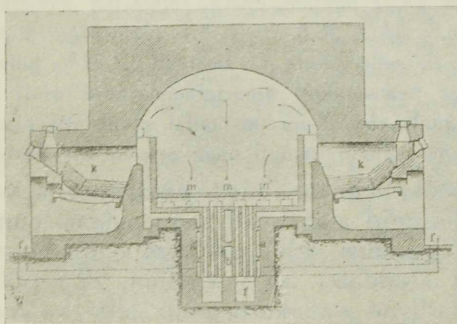
seks „sillimaniiti“, $Al_2O_3 \cdot SiO_2$; selle asemele on uuemate uurimiste tulemusena astunud mulliit, mille kristallikeste arvust ja korraldusest olenevad portselani omadused (samuti ka kivikauba omad). Mida peenemad on kristallikesed ja mida parem nende omavaheline vildistumine, seda parem portselan; aeglasel põletatud kauba jahutamisel võib nende arv liiga suureks tõusta, mis jällegi pole soovitatav. On huvitav, et $Al_2O_3 - SiO_2$ ja põldpao segust ei saa portselani, otsustava tähendusega on just kaoliin, $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$.

Asjade vormimine sünnib kas käsitsi, potikedra abil või valamise teel, ja põletamine teostatakse kahes või kolmes järgus ja peamiselt redutseerivas leegis, et hoiduda valge värvi rikkumisest. Öhu käes kuivanud asjad põletatakse eriti 900° , jahutatakse ettevaatlikult ja kastetakse glasuuri-suspensiooni. Glasuurkattega täiesti kuivanud kauba lõplik põletamine toimub siis $1500-1450^\circ$ temp.-is ja kestab 24—48 t. Põletamiseks asetatakse asjad tulekindlast savist valmistatud kapslitesse, et hoida neid kokku puutumast tahma ja tuhaga; tarvitatakse haril. gaaskütet ja esimesena sulab põldpagu, mis siis edaspidi soodustab ränihape ja kaoliini osalist sulamist ning vastavate reaktsioonide toimumist, millede kemism pole veel rahuldavalt selgitatud.



47. joon. Portselani-ahi.

glasuur sulaks kokku kapsli põhjaga. Vanemad ahjud on kahe- kuni kolmekordsed perioodiliselt töötavad ehitised — näit. 47. joon. Alumises osas toimub lõplik põletamine, keskel eelpõletamine ja ülemises ruumis — kapslite põletamine. 48. joon. on kuulus ühekordne — regeneraatoriga täiendatud, Mendheim'i ahi, milles võib muidugi põletada igasugust keraamikakaupa.



48. joon. Mendheim'i ahi.

Põletamisel kahanevad asjad 10—20% võrra, mida tuleb vormimisel silmas pidada, ja portselanõude põhi on ikka glasuurita, sest Vanemad ahjud on kahe- kuni kolmekordsed perioodiliselt töötavad ehitised — näit. 47. joon. Alumises osas toimub lõplik põletamine, keskel eelpõletamine ja ülemises ruumis — kapslite põletamine. 48. joon. on kuulus ühekordne — regeneraatoriga täiendatud, Mendheim'i ahi, milles võib muidugi põletada igasugust keraamikakaupa.

Uuem tüüp on pidevalt töötav tunnel-ahi, mis lubab läbi saada vähema põletusaine kulu ja tööjõuga. Soojustulunduslikult töötavad portselani-ahjud puudulikult, ja nimelt just sel põhjusel, et pikema aja vältel on lubatav ainult redutseeriva loomusega leek.

Põletamise tulemus jaotatakse kolme liiki — esimene sort, keskmine kaup, prakki ja siis veel murrus.

Kõva portselan on võrdl. temp.-kindel materjal, hapete vastu püsiv ja üks parimaist isolaatoreist, mass on tihe ja läbivalendav ning kõvem kui teras, milliste omaduste tõttu ta esineb kõige väärtuslikuma materjalina keemialaboratooriumis ja elektrotehnikas. Portselanitaolised, kuid hinna poolest ka laiemale ringkondadele kättesaadavad massid on „pehmed“ portselanid. 1) Segerportselan sisaldab 30—35% kaoliini ja vahelduval hulgal ränihapet ja põldpagu, põletamis-temp. on madalam ja üldloomuse poolest soodustab ta igasuguste kaunistamisviiside tarvitamist. 2) Prantsuse pehme portselan on võrdl. alkaalirikas mass ja sarnaneb jaapani portselaniga. Inglismaal valmistatakse n. n. 3) kondiportselani, mille toores mass segatakse kaoliinist, *cornish-stone*’ist ja kondituhast (viimast 30—60%). 4) Fritte portselan — „*porcelaine de Réaumur*“ on juba klaasitaoline mass, valmistati Prantsusmaal ja on oma tähenduse kaotanud. Biskuitportselan on glasuurita põletatud kõva või pehme portselanimass ja tarvitatakse kunstasjade valmistamisel.

Tähelepanu-väärilise eduga on viimasel ajal arenenud spets. keraamiliste masside valmistamine keemilisiks otstarbeiks. On märksa parandatud vastupidavust vahelduvate temp. vastu, gaasi tihedust kõrg. temperatuurides, püsivust hapete ja alkaalide mõjul, ja eriti huvitavad urbsed produktid, milledest valmistatakse filtrimisnõusid ja koonuseid haril. klaaslehtri jaoks jne.

Kirjandus: Stark, Die physikal.-tehn. Untersuchung keramischer Kaoline. K er l, Handbuch der Tonwaarenindustrie. Fr. W e r n i c k e, Die Herstellung der feuerfesten Stoffe. B o c k u. N a w r a t h, Der Ziegelofen.

Klaasitööstus. Klaasi silmapaistvam omadus on läbipaistvus, füüsiko-keemiliselt vaadeldud on ta metastabiilses olekus, klaasi osised ei suuda kristalliseeruda suure sisemise hõõrumise tõttu¹⁾. Klaasi keemilist koosseisu ei ole võimalik väljendada stöhio-meetriliste valemitega, ei ole ka senini veel selge, kas ta koostub silikaatidest või sisaldab peale selle veel vabu oksüüde ja ioone di-, tri- ja polüsilikaatide sulatistes.

Kui nüüd ühelt poolt klaasi valmistamisel tarvitatakse võrdlemisi piiratud arvul lähteaineid, siis on teiselt poolt ikkagi klaasisortide mitmekesisus väga suur ja omadused olenevad tarvitatud aineist, nende kvantitatiivsest vahekorrast, sulatamistem-p. ja vältusest.

Sellega on seletatav asjaolu, et puuduvad klaasi hindamiseks üldised konstandid ehk määramisarvud.

Nii mitmekesine kui klaasi tarvitamine, nii mitmesugused on ka klaasi omadused; on ju selge, et näit. optik ei või tarvitada neid klaasi-

1) Klaas kristalliseerub 750⁰ piirkonnas ja sellest temperatuurist püütakse kauba jahutamisel kiiremini läbi minna.

sorte, mis on kohased keemikuile, et akna- ja lambiklaas peab olema teine kui haril. pudeliklaas, et ühed tarvitajad nõuavad happekindlaid, teised termostabiilseid klaase jne. Ainukesed üldmääramisviisid, mis on praegusel ajal tarvitusel klaasi loomuse äratundmiseks, on: 1) optiline katsumine, 2) paisumiskoeffitsiendi määramine kõrg. temperatuurides ja 3) Mylius'i jooteosiin-proov.

Klaasivalmistamis-kunst on vist niisama vana kui savinõude valmistamine, ja kõige vanem dokument — must helmes — leidub Oxfordi muuseumis. Sanskritis tähendab „kelasa“ läbipaistev, arvatavasti on sellest pärit klaasi nimetus, mis kõlab ühetaoliselt peaaegu kõigis kultuurkeeltes. Klaasitööstus oli juba kauges minevikus võrdl. hästi arenenud, näit. Egiptuses, Rooma impeeriumis ja Bütsantsis, hiljemalt levis ta Böömi- ja Saksa-maal. Praegusel ajal on igas riigis oma klaasitööstus olemas, vähemalt lihtsamate kaupade valmistamiseks, ja mõõduandvad igas suhtes on P.-Ameerika, Saksa-, Prantsus-, Inglismaa ja Belgia. Mõnesaja aasta eest kuulus klaas veel luksuskauba liiki ja 16. sajandil leidis aknaruute ainult rikkaste majades. Tehnilise sooda valmistamisega algas klaasi suurtööstus ja tänapäev on harilik klaaskaup igaühele kättesaadav. Kui tsement on aluselise loomusega aine, keraamikaproduktid peaaegu neutraalse koosseisuga, siis leidub klaasis SiO_2 tähelepandavas ülekaalus

Pea-tooresained on: SiO_2 puhta liiva, plintkivi ehk räniliiva kujul, CaO — marmor, kriit ehk lubjakivi, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_2SO_4 ja PbO , peale selle veel mõned teised ained, näit.: B_2O_3 , Al_2O_3 , ZnO , BaO , MgO , P_2O_5 , spetsiaalklaaside valmistamiseks¹⁾.

Kõige suurema tähtsusega on — tulunduslikult seisukohalt — Na_2O , CaO , SiO_2 ja K_2O , CaO SiO_2 süsteemid, n. n. naatron- ja kaaliklaasid. Kui sulatada Na_2O . $2SiO_2$ eutektikumis vastaval hulgal CaO , siis saadakse järgmised defineeritud ühendid: 1) $2NaO$ CaO $3SiO_2$; 2) Na_2O $2CaO$ $3SiO_2$; 3) NaO $3CaO$ $6SiO_2$. Neist on ainult ühend 2 kõrgemas temp. püsiv, kuid ei esinda klaasi. Vana normaal-lubjaklaasi valem on moolides: $1R_2O$ $1RO$ $6SiO_2$ ($R_2 = Ca$, $R = Na$ ehk K). Sellele valemile on nüüd antud teine, täpsam kuju:

$$1) NaCa \text{ klaas: } SiO_2 = 3(x^2/y + y); x = \text{alkaali-}$$

$$2) K.Ca \text{ „ } SiO_2 = 4(x^2/y + y); y = CaO\text{-sisaldus.}$$

Alkaalisilikaadid on vees lahustuvad, vähese CaO juurdelisamisega tekivad mittelahustuvad ühendid ja suure CaO -sisalduse puhul saadakse päris resistentne klaas; kuid selle massi sul.-t. on nii kõrge ja ümbertöötamine niivõrt raskendatud, et tema valmistamine ei tule küsimusse.

Neis valemities võib SiO_2 osalt asendada B_2O_3 või HPO_3 -ga ja CaO kas PbO , ZnO , SnO_2 , BaO , MgO või Al_2O_3 -ga või teiste oksüüdidega, millega siis kätte saadakse klaaside suur mitmekesisus.

Järgnevates tabelites leiduvad andmed mõnede klaaside koosseisu kohta protsentides ja moolides:

1) Sageli võetakse segusse ka: basalti, trahiiti, graniiti, põldpagu, vilgukivi, fonoliite.

Lubjaklaasid

	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	$(AlFe)_2O_3$	moolides		
			$\frac{0}{0}$				SiO_2	RO	RO_2
Aknaklaas . .	71.4	13.4	—	13.6	0.2	0.8	4.8	1	0.3
Peegli- „ . .	70.6	11.8	—	16.1	0.8	1.0	3.8	1	0.6
Õõnes „ . .	72.1	10.1	5.7	11.5	—	1.4	5.8	1	1.0
Böömi „ . .	75.8	4.8	11.0	7.4	0.1	1.0	9.6	1	1.5
Optiline „ . .	70.1	2.0	15.0	12.1	0.3	1.0	5.2	1	0.8

MgO ja $(AlFe)_2O_3$ on muidugi tooresainetega sisse sattunud ja pole sel korral olulised, moolide vahekorras on näha, et vanal normaalklaasi valemil on ainult informatiivne tähendus.

Mõned tinaklaasid

Kooseis $\frac{0}{0}$ -des:

moolides:

	SiO_2	Na_2O	K_2O	PbO	CaO	$(AlFe)_2O_3$	SiO_2	RO	RO_2
Luksusklaas . .	74.6	—	17.9	0.3	5.6	1.2	12.5	1	2
Kristall- „ . .	52.4	0.1	10.4	35.2	0.8	1.0	5.1	1	0.6
Optiline I (plint)	45.2	—	6.8	47.1	0.4	0.8	3.5	1	0.3
Optiline II „ . .	33.2	0.1	3.1	62.4	0.5	1.2	1.9	1	0.1
Inglis-plint . .	51.9	—	13.8	33.3	—	—	—	—	—
Strass	38.1	—	7.9	53.0	—	—	kunstl. kalliskivide jaoks.		

Keemiliselt resistentsed klaasid:

Keeduklaasid . .	SiO_2	79.1	Na_2O	6.4	K_2O	6.7	CaO	7.6	$(AlFe)_2O_3$	0.2
kõige paremad . .		77.0		5.0		7.7		10.3		—

Termomeetri-klaas (minim. depressiooniga)

Termomeetri-klaas: SiO_2 67.5 B_2O_3 2.0 Na_2O 14.0 CaO 7.0 ZnO 7.0 Al_2O_3 2.5 $\frac{0}{0}$

Seniste kogemuste põhjal on laboratooriumiklaaside koosseisu kohta järgm. piirarvud üles seatud:

	Resistentne klaas	parem klaas
SiO_2	79.5—72.0 $\frac{0}{0}$	73.5—66.0 $\frac{0}{0}$
$Na_2O + K_2O$	13.0—13.0 „	19.0—19.0 „
CaO	7.5—15.0 „	7.5—15.0 „

Meil tarvitatakse laboratooriumides peaaesjalikult Jena ja Thüringen'i klaase. Esimesed on õieti kõige parema keemilise vastupidavusega, kuid klaasipuhumisel raskemalt käsitleda, omadused olenevad B_2O_3 -sisaldusest, mis ei tohi tõusta üle 3—4 $\frac{0}{0}$. Thüringen'i klaas on kõige kohasem aparaatide väljatöötamiseks jootlambi abil, kuid ta vastupidavus on väiksem Jena klaasi omast¹⁾.

Keerulise koosseisuga on uuemad optilised klaasid, milles SiO_2 võib olla täiesti asendatud P_2O_5 ja B_2O_3 -ga; lihvitud kujul, näit. mikroskoobi objektiividenä, omavad nad juba kalliskivi väärtust. Kõige odavam

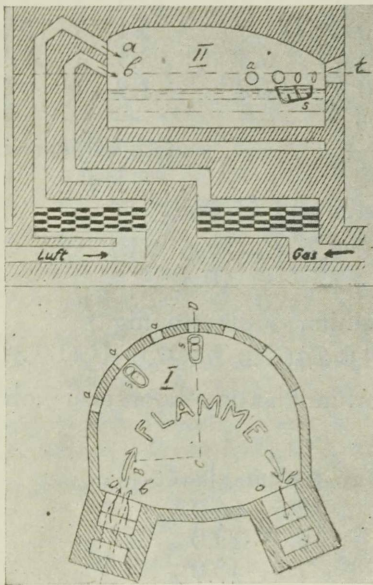
1) Eesti klaasitööstus 1924. a.; Klaasivabrikuid on olemas 3, — Vändra, Eko-Eidapere ja Meleski, mis valmistavad eeskätt pudeleid ja aknaklaasi.

on haril. pudeliklaas, mis sisaldab ikka tooresainetega juhuslikult sissesattunud Al_2O_3 ja Fe_2O_3 .

Klaasimassi sulatamine ja asjade väljatöötamine.

Peenendatud tooresained segatakse võimalikult homogeenseks massiks ja toimetatakse sulatamisahju. Segamine ei toimu mitte täpsalt klaasi koosseisu andmete põhjal, sest et teatav osa lendub kõrg. temperatuuris, teine šlakeerub kokku puutudes ahju materjaliga, ja täielik osiste omavaheline reakts. on üldiselt raskesti kättesaadav. Nii on siis igal tööstusel oma segamisviisid, mis põhjenevad kohalistel kogemustel.

Sulatamisahjude sisemised seinad ehitatakse kõige paremast — happelise loomusega — tulekindlast kivist, põletusainena tarvitatakse haril. generaatorgaasi ja kütisviis on Siemens'i regeneratiivsüsteem, mis võimaldab kasutada ahjust lahkuva gaasi soojust generaatorgaasi ja põletamisõhu eelkuumendamiseks 800—1000°-ni. 49. joon. on näha vannahju plaan ja põik-läbilõige, I ja II.



49. joon. Klaasisulatamis-ahi.

Skeemilises joon. tähendab allpoolne ruuduline osa regeneraatorit, õhu- ja gaasi-kanalitega, a kaudu astuvad gaas ja õhk põletamisruumi ja b kaudu välja regeneraatorisse, t on avaus sulaklaasi väljavõtmiseks ja S on ujuja šlaki kõrvalehoidmiseks. Siemens'i ahi kuulub kõige tähtsamate uuema aja tehniliste saavutuste hulka, kõrg. temp. kättesaamine ühes põletusainete kokkuhoidmisega on tema abil võrdl. lihtsaks muutunud ja eriti klaasitööstuses kulub tänapäev umbes seitsmes osa sellest kütteeaine hulgast, mis enne ära kulutati — 100 kg klaasi kohta 60 000 kal.

Haril. klaasi mass sulatatakse ja keedetakse vannahjus, peenemad klaasid sulatatakse ahju asetatud tulekindlates nõudes, kus nad leegiga otsekohe kokku ei puutu; need nõud ei tohi jahtuda, sest et nad siis kergesti lagunevad. Tooresmassile segatakse sageli hulka vana klaaspuru, mis sulab esimesena ja soodustab peamassi sulamist ja reaktsioonikäiku. Massi sulamine toimub 1300 ja 1500° intervallis

ja sulanud tooresklaas keedetakse kõrg. temp. selgeks ja homogeenseks, tarvitades hapendavate reaktiividenä: As_2O_3 ; MnO_2 ; $NaNO_3$ ja valastamiseks NiO , SeO , MnO_2 , CeO_2 , Nd_2O_3 jne. Ühe vanni valmiskeetmine kestab 12—30 t., päris vedel mass lastakse seista senini, kui ta jahtudes on omandanud tarviliku venivuse edaspidiseks ümbertöötamiseks.

Kuna haril. tarbeklaas on värvitu, valmistatakse teatavaiks otstarbeiks ka igasuguseid värvitud masse. Värvimiseks tarvitatakse metalloksüüde ja sulfide, mis moodustavad värvitud kompleks-silikaate ja aluminaate. FeO Fe_2O_3 värvivad klaasi roheliseks, Fe_2O_3 kollakasroheliseks ja tina

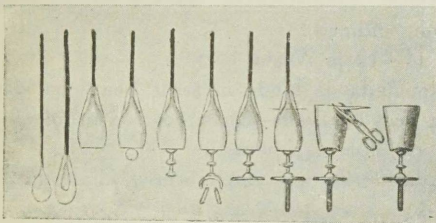
kollakaspruuniks kuni purpurpunaseks. MnO_2 annab pruuni, Cr_2O_3 toreda rohelise („aventuriin“), CuO sinikasroheline, CoO kena sinise värvuse, Mn_2O_3 roosa, UO_3 annab oksüdeerivas leegis kollase, redutseerivas leegis halli kuni musta, Pt , Pd , Ir , Ru , Rh — kloriidid värvivad halliks kuni mustaks jne. Neid värvitud klaase tarvitatakse ka keraamikatööstuses. Isesuguseid effekte annavad n. n. ilmutatavad värvid, millede saavutamiseks tarvitatakse eeskätt CuO ühiselt SnO -ga või Au . Esialgu on jahtunud klaas värvitu — arvatavasti on siis Cu ja Au seotud silikaatidena, kuid kuumendades klaasi uuesti teatava temp.-ni tekib tore punane värvus — „vask- ehk kuldrubiin“, milles esinevad metallid kolloid-disperg. kujul.

Üldiselt on värvitud klaaside valmistamine väga keeruline ala, sest värv ei olene üksinda tarvitatud metallidest, vaid ka klaasimassi koosseisust — temp.-ist, ja eriti mitmekesiseid värvimisresultaate annavad Fe ja Mn oksüüdid.

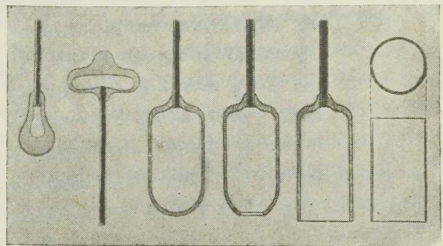
Sulanud klaasimassi ümbertöötamisviiside järele jaotatakse klaaskaup 3-me liiki:

I. Õõnesklaasi valmistatakse kas puhumisega, pressimisega või pressimisega ja puhumisega.

II. Tahvelklaasi valmistatakse kas puhumise, valamise või tõmbamisega.



50. joon. Veiniklaasi valmistamine.



51. joon. Aknaklaasi valmistamine.

III. Spets. klaas, näit. värvitud, matt-, lihvitud, optilised, keemiliselt ja termiliselt stabiilsed klaasid.

Klaasipuhumise pea-tööriist on klaasipuhuja piip-raudtoru, puidust lipsuga ja peale selle — tangid, käärid, raudpulgad, kahvlid jne.; puhumine nõuab suurt vilumust ja oskust, eriti keerulisemate asjade valmistamisel. 50. ja 51. joon. näitavad veiniklaasi ja aknaklaasi järk-järgulist kujunemist. Harilikkude pudelite puhumine on 1905. a. peale mehhaniseeritud. Esimesed masinad ehitasid Boucher ja Severin, kuid alles Owens'i masin lahendas selle vana probleemi lõplikult, valmistades ühe tunniga ja 6-e töölisega 1000 pudelit, kuna käsitöö toodang oleks paremal korral 80 tükki sama tööliste arvuga¹⁾.

Ka klaastorusid tõmmatakse nüüd masinate abil ja paksud peegli- ja aknaklaasid, mis enne valati, valmistatakse nüüd märksa odavamalt

1) Owens'i masina puudus on ta suur toodang; uue ajal on korda läinud väiksemate masinate ehitamine, mis kohased ka keskmise suurusega vabrikutele.

tõmbamisviisi järele, — odavamalt peaaesjalikult seetõttu, et ära jääb kulkas lihvimis- ja poleerimistöö. Üldiselt on praegu klaasi ümbertöötamise tehnika hoogsas arenemises, valatakse ja puhutakse isegi klaas-supelvanne ja erilist huvi pakuvad klaas-ehitusekivid hoonete jaoks.

Klaaskauba omadused ei olene ainult massi koosseisust, vaid ka temp., milles toimus väljatöötamine ning jahutamine. Haril. klaas etendab tardunud vedeliku osa ebastabiilses olekus. Esimesena tarduvad jahutamisel väljaspoolsed kihid — need on siis enam-vähem tasakaalus, kuid nad takistavad sisemiste osade kokkutõmbumist langevas temperatuuris, mille tõttu viimased ei jõua tasakaalu. On muidugi võimalik jahutada niivõrt aeglaselt, et klaasimassis ei püsiks mingisugused sisemised pinged, kuid sel korral tekiks kristalliseerumine, millega häviksid just kõik väärtuslikud klaasi omadused. Nii on siis just asjakohasel jahutamisel suur tähendus ja kui klaasasjade vastupidavus on puudulik, kui nad teinekord isegi põhjuseta — iseenesest — lõhkevad, siis on selles sageli just jahutamine süüdi. Optilise klaasi valmistamisel on just klaasi füüsikaalne olek otsustava tähtsusega ja suuremate läätsede valmistamine nõuab seetõttu mitu aastat aega.

Viimaseil aastail on mitmed uued klaasisordid turule saadetud, milledel iseäranis suur vastupidavus vahelduvate temp. vastu. Pyrex-klaas on Ameerika kaup, Resista-klaasi valmistatakse Saksamaal. Esimese koosseisu kohta on ilmutatud järgm. andmed:

SiO_2 70—80, Al_2O_3 3; B_2O_3 11—12 ja Na_2O 4—5%.

Neist võib kõõgi-keedunõusid valmistada ja hind on sama hea Jena klaasi omast madalam. Lahendamata on veel üks vana klaasitööstuse probleem — painduva klaasi valmistamine, mis ei lõhke ega purustu.

Kirjandus: Dralle, Die Glasfabrikation. Zschimmer, Glasindustrie.

Metallide tehnoloogia.

Umbkaudsed arvutamised lubavad oletada järgm. ainete jaotumist meie planeedi massis: Fe 40%, O_2 27%, Si 14%, Mg 9%, Ni 3%, Ca 2%, Al 1.8 — kokku 97.8%, nii et kõigi teiste elementide peale tuleks ainult 2.2%. Maakera tuuma moodustavad rasked metallid, tuuma raadius on 3470 km ja selle sulatise erikaal ca 9.6 ja temp. 2000—3000°, teda ümbritseb ca 1700 km paksune metallsulfiidide ja -oksüüdide kiht, mille temp. 1500° ja väline osa 1200 km — koostub peaaesjalikult silikaatidest¹⁾. Maakera kujunemisel — mille algusest kuni meie ajani arvesta-

1) Goldschmidt'i järele. Pealmine — sügavuseni 126 kg erikaaluga 2.8, allpool — eklogiit-koor erikaaluga 3.6—4.0.

Silikaatkihi koosseisu kohta maksavad järgmised andmed: SiO_2 59.09; Al_2O_3 15.35 $Fe_2O_3 + FeO$ 6.88, MgO 3.49, CaO 5.08, Na_2O 3.84, K_2O 3.13. H_2O 1.14, TiO_2 1.05, P_2O_5 0.30% ja peale selle kõik teised elemendid vähesel hulgal, näit. Au 10^{-7} ja Ra 10^{-9} kuni 10^{-10} .

takse 1500—3000 miljonit aastat — on siis teatavate katastroofide tagajärjel rasked metallid sattunud ka väljaspoolestesse kihti, kus nad meile kättesaadavad kas puhtal kujul või keem. ühenditena. Nende maakide (metallimuldade) leiukohtade kindlakstegemiseks on uuemal ajal eduga mitmed tehnilised meetodid tarvitusele võetud, näit.: kompass ja magneto-meeter, elastiliste lainete mõõtmine, mis esile kutsutud kangete plahvatustega, elektri juhtivuse kindlakstegemine, raadiomeetodid, raadioaktiivsuse määramised jne.

Kultuurriikide praegune tsivilisatsioon on rajatud raua tarvitamisele ja et nüüd haril. mäetöötamis-viiside abil kättesaadavad raua-tagavarad on kohutavalt kokku sulanud, siis on raua aseainete leidmine tänapäev vist kõige tähtsam teaduse ja tehnika ülesanne, sest et ta lahendamisest oleneb kultuurelu jätkamise võimalus tulevatele põlvetele. Aseainetena võiksid arvesse tulla eeskätt *Al*, *Mg*, *Cu*, *Be* ja nende sulatised teiste metallidega.

Metallitööstuse (metallurgia) eesmärk on puhtate metallide väljatöötamine maakidest kas puhtal kujul või teatavate sulatistena.

Maakide eraldamine väärtuseta kiviliikidest algab juba maa-aluses kaevikus, sortimist jätkatakse päevavalgel ja sortimisele järgneb siis rikastamine kas tuulutamisega, uhtimisega, magnetaparaadis või floteerimisviisi järele.

Vahu ujumis-floteerimisviis.

See uus ja huvitav meetod võimaldab ka nende kehvide maakide kasutamist, millede ümbertöötamine ennast senini ära ei tasunud; teda tarvitati esialgu sulfiidide eraldamiseks, kuna pärastpoole on korda läinud teostada sel teel ka teiste maakide rikastamist. Floteerimise eesmärk on rikkamate kontsentratsioonide eraldamine kehvastest maakidest vahu abil, mis moodustatakse maagi ja vee suspensioonis õhu või muu gaasi läbipuhumisel ja mis pinnale tõustes eeskätt kaasa võtab metallühendid. Vasemaagist 1.5% *Cu*-ga võib näit. nii saada kontsentrati 20% *Cu*-ga ja hõbedamaagist 2.4 g *Ag*-ga tonnis kontsentrati 15 g *Ag*-ga. Maakide kogu, mida uue viisi järgi rikastatakse, ulatub nüüd juba 100 milj. tonnini.

Floteerimine toimub kolmefaasilises süsteemis: 1) peenendatud maa-gid, 2) vesi ja vees lahustunud ained, 3) gaas (atm. õhk). Esimesed kaks faasi koostuvad haril. mitmetest komponentidest, millede loomusest ja vahekorrast oleneb floteerimiskäik.

Maagid jahvatatakse pulbriks, mille osakeste läbimõõt kõigub 0.210 ja 0.074 mm vahel, igal korral määratakse katse teel osakeste optimaalne suurus. Jahvatatakse kuivalt või märjalt; maagi ajalugu — kas aegunud või mitte —, elektrolüütide sisaldus, peenendamisel omandatud elektr. laeng, võivad floteerimisse avaldada otsustavat mõju. Vedela faasi kogu on 2 kuni 10 korda suurem kõva osa omast — arvatud kaalutise järele, tema pea-osis on vesi; vees on siis lahustunud ehk emulgeerunud kujul need abiained, mis võimaldavad floteerimisprotsessi läbiviimist.

Kui mineraloog tarvitab maakide eraldamisel mitmesuguse erikaaluga vedelikke, siis esineb floteerimise eesmärgina maakide ja abiainete aggre-gaatide moodustamine, millede erikaal on väiksem kui üks, mille tõttu nad peavad veepinnale kerkima. Abiainetena tarvitatakse mitmesuguseid õlisid, orgaan. happeid, alkohole jne. ja haril. kahe või mitmete ainete segusid, milledest ühed peavad olema vees lahustuvad. Mittelahustuvate osiste suhtes peab olema eraldataval maagil hea märguvus, kuna lahustuv aine peab vähendama vee pindpinget ja seega soodustama vahu tekkimist õhu läbipuhumisel. Küllastatud süsivesinikud pole mitte kohased õlid, lihtsad küllastamatud on üldiselt nõrgad vahutekitajad ja stabilisaatorid, kõige paremad on — seniste kogemuste järele — substitueeritud küllastamatud süsivesinikud. Laboratoorseteks katseteks soovitatakse õli-hapet ja i-amüülalkoholi, tegelikus tööstuses püütakse muidugi kõige oda-vamate vahenditega läbi saada, olgugi, et ühe tonni maakide kohta kulub maksimaalselt 500 g.

Kui nüüd laboratoorsete katsete varal valmistatud maakide, — vee ja abiainete suspensioonist võimalikult hajunud näol õhk läbi puhutakse, siis tekib enam-vähem kange vahutamine ja õhukese õlikihiga kaetud maagiosakeste ja õhumullikeste aggre-gaatide moodustumine. On nende erikaal väiksem vee erikaalust, siis kerkivad nad ühes vahuga pinnale, kust tekkinud kontsentraadi eemaldamine on hästi teostatav. Mida väik-semad on õlide osakesed ja õhumullikesed, seda paremini toimub eralda-mine. Aggre-gaatide tekkimist seletatakse staatilise elektri mõjustustega, adsorptsiooninähtustega, vabade pinna valentsidega jne.

Juhuslikud või meelega tarvitatud lisandid võivad floteerimiskäigusse otsustavat mõju avaldada. Elektrolüüdid võivad takistada, kuid teinekord võib elektrolüütide abil läbi viia differentsitud eraldamist, ühe sulfiidi eraldamist teisest sulfiidist või oksüüdist jne. Vähesed kolloidainete hul-gad — näit. saponiinid, proteiinid — võivad täiesti takistada vahu tekki-mist, teised võivad esineda vahu stabilisaatoritena, suurem *OH* kontsent-ratsioon on ikka ebasoodus ja tähtis on iga kord veel temp.

Terve ala on praegu alles elavas arenemis-ajajärgus, ja tegelikust tööstusest on kirjanduses väga vähe andmeid avaldatud. On teada, et sulfiidide floteerimisel tarvitatakse: naftaõlisid, benseeni, fenooli homolooge, tärpentini, tõrvaõli, kütteõlisid ja eriti ka α -naftüülamiini-lahust ksüliidiinis.

Õlide asemel tarvitatakse kuuldavasti ka alkaalikarbonaate, mis õieti ei sobiks käsitletud teoreetiliste arvamistega. See meetod ei piirdu siis mitte ainult maakide rikastamisega, vaid on ka teistel kordadel omane, näit. kivisöe eraldamiseks tuhast jne.

Tuntud meetodid on praegusel ajal: Callov'i, Gröndal'i ja Murex'i meetodid, viimane ei tarvitse vahtu. On arusaadav, et kirjel-datud rikastamisviis on võrdl. kulukas ja ta tarvituselevõtmine nõuab hoolsat eelnevat läbikaalumist tasuvuse suhtes.

Metallide väljatöötamine otstarbekohaselt ettevalmistatud ja rikasta-tud maakidest sünnib märjal või kuival teel ja praegusel ajal veel pea-asjalikult viimase viisi järele. Haril. leiduvad metallid maakides oksüüdi-dena; kui nad esinevad sulfiididena ehk karbonaatidena, siis teisendatakse viimased oksüüdid, millede redutseerimine toimub *C* ja *CO* abil. Taan-

damisreaktsioonid toimuvad kõrg. temp. piirkonnas ja põletusainetena tarvitatakse eeskätt kivisöe-koksi, puusütt ja turvaskoksi, mis annavad ka redutseerimiseks tarviliku süsiniku ja CO .

Et maagid sisaldavad haril. mitmesuguseid kivimeid, siis lisatakse neile juurde $CaCO_3$ või SiO_2 , seks et saada teatavalt temp. sulavaid, klaasitaolisi sulatisi — räbusid, milledes lahustuvad kõik ained, millede sattumine metallisse pole soovitatav. Räbud kaitsevad siis veel metalli oksüdeerumise eest põlemisõhu mõjul, nende sulamistäpp peab olema madalam metalli omast, kuid kõrgem temperatuurist, kus toimub metalloksüüdide redutseerumine, et hoiduda viimaste üleminekust räbusse.

Metallide väljasulatamine sünnib kõrgahjus või elektriahjus. Esimesel korral esineb koks soojuseallikana ja redutseeriva vahendina, teisel korral tarvitatakse kõrge temp. saamiseks elektrit ja koksi ainult taandamisreakts. läbiviimiseks.

Raua tehnoloogia.

Rauametallurgia esineb kõige suurejoonelisemalt arenenud tööstusharuna ja üldine aastatoodang läheneb 100 milj. tonnile. 1925. a. andmed tähtsamate metallide produktsiooni kohta pakuvad järgm. pilti: Fe 84, Cu 1.5, Pb 1.1, Zn 1.1, Al 0.2, Sn 0.15 milj. t, Ni 30 000 t, Hg 3000 t, Pt 32000 kg, Au 500 t, 1747 milj. kuldmarga väärtuses, ja Ag 7900 t, 760 milj. väärtuses. Kui eespool on tähendatud, et meie aja tsivilisatsioon on rajatud raua tarvitamisele, siis ei tule mõista raua all puhast elementi, millel puuduvad väärtuslikud tehnilised omadused, vaid raua ja teiste metallide sulatisi, millede loomus oleneb neis leiduvaist keem. ühendeist ja segakristallidest¹⁾.

Puhas raud on sinikasvalge, võrdl. pehme metall, mille sul.-täpp 1528° ja erikaal 7.88. On olemas 4 Fe allotroopilist vormi: α , β , γ ja δ , mis on püsivad vastavalt temp. Metallurgiliselt tähtsamad ühendid on: Fe_3C , Fe_3P ; $FeSi$ ja FeS . Rauas leiduvate lisandite loomus, hulk ja olek määravad raua tehnilised omadused ja kõige tähtsam on ses mõttes C . Süsinikusisalduse järele jagunevad tehnilised rauasordid kahte pealiiki:

1. Malm = raud, mis sisaldab 1.7 kuni 6.7% C .
2. Teras = „ „ „ 0.035 „ 1.7% C .

C leidub rauas kas grafiidina või tsementiidina, Fe_3C .

Esimene tööstuseprodukt on haril. tooresraud 2.6 kuni 10% lisandite sisaldusega, nende hulgas $2.0 - 5.0\%$ C . Sulab 1200° läheduses, on habras ja vähese rebimis-vastupidavusega, lahustub kergesti HCl -is. Tooresrauast valmistatakse halli ja valget malmi ning terast. Teatavaist

1) Raua hävitaja on rauarooste, mille tekkimise põhjuste uurimiseks ja tekkimise ärahoidmiseks on tööstusriikides asutatud eri-instituudid. On arvatud, et 1890. kuni 1923. aastani on 40.7% väljatöötatud rauast roostetamise ja teiste korrosioonide põhjusel hävinud. Kõrgemal temp. mõjuvad rauasse destruktiivselt N ja H ning CO_2 isegi juba 150° -ist peale ja rohkem kui O .

maakidest võib kõrgahjus ka otsekohe malmi välja sulatada ja elektriahjus isegi terast. Tegelikus tööstuses nimetatakse teda siis veel taotavaks — *separaauks*, produkt 0.035—0.5% C-sisaldusega, mis on külmalt taotav, väga sitke ja hea rebimis-vastupidavusega, kuid mittekarastatav, ja teraseks loetakse kõik rauasordid 0.4—1.7% C-sisaldusega. Viimased on karastatavad, painduvad ja elastilised ning väärtuslike mehaaniliste omadustega ja ka keemiliselt vastupidavamad kui teised sordid.

Kuid on olemas terast ka alla 0.4% C-ga, mil korral C on asendatud teiste metallidega — näit.: *W, Cr, Ni, Co, Si, V, Mo* jne. ja need on just kõige väärtuslikumad terased, nii et endine liigitus — separaud, teras — ainult C% põhjal pole enam kohane.

Hall malm. Sul.-t. on 1200°, murre hall, vaba grafiidi tõttu, sisaldab haril. 3—3.5% C ja kuni 3% Si; viimane põhjustab Fe_3C osalist lagunemist Fe-ks ja C-ks. Tsementiiti leidub hallis malmis 0.5—1.0%. Sellest võrdl. pehmest materjalist valatakse haril. malmasju, masinate osi jne.

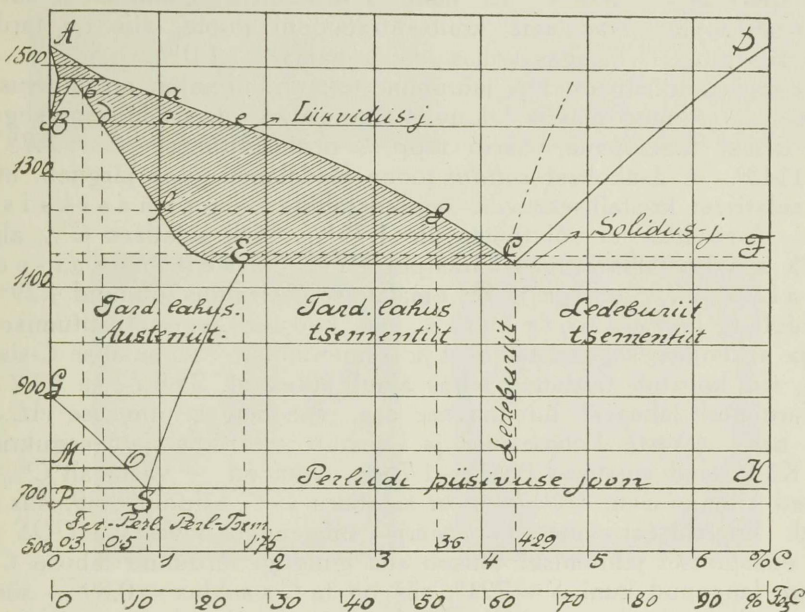
Valge malm. Sul.-t. on 1100°, murre valkjashall, grafiiti vähe, peaosas C leidub Fe_3C näol, sisaldab kuni 5% Mn, mis soodustab tsementiidi tekkimist. Valge malm on kõvem ja hapram kui hall malm ja on terasetööstuse lähteaine.

Peegliraud on valge malm, milles 5—30% Mn, ja ferromangaaniks nimetatakse malmi, mille Mn-sisaldus tõuseb üle 30%. Malmraud läheb vedelast olekust järsku üle kõvva olekusse, kuna teras on teatavas temp. intervallis pehme, taotav ja kokkukeedetav.

Tehnilise raua ja eeskätt terase omadused olenevad peamiselt Fe_3C = tsementiidi = rauakarbiidi sisaldusest, Fe_3C ja rauasulataste ning n. n. segakristallide olekust. Raud esineb omalt poolt neljas vormis, mis erinevad molekulide kristallvõrede suhtes. α -raud on püsiv kuni 768°-ni ja ainuke magnetiline modifikatsioon, β -raud esineb 768 ja 898° vahel ja läheb üle γ -rauaks, mis muutub 1400° temp-is δ -modifikatsiooniks. Üksikute allotroopide olemasolu on termilise analüüsi abil kindlaks tehtud ja kui sularauda aeglaselt jahutada, siis nimetatakse ülemineku peatustäppe Ar_4 , Ar_3 , Ar_2 (= *arrêt refroidissement*). Kui ümberpöördud külma rauda aeglaselt kuni sulamiseni kuumendatakse, siis nimetatakse peatustäppe: Ac_2 , Ac_3 , Ac_4 (= *arrêt chauffage*), — need lähevad esimestest paari kraadi võrra lahku.

Fe_3C lahustub rauas (puhas raud = ferriit) igas proportsioonis, tekitab raua peatustäppe, ja ferriidi- ning tsementiidisegud ei tardu mitte kindlas temp-is, vaid teatavas temp. intervallis, mille ulatus ja temp. oleneb sulatise loomusest. Need vahekorrad on katse teel — termilise analüüsi abil ja metallograafiliselt — kindlaks tehtud ning saadud andmete põhjal on teoreetiliselt ja tegelikult väga tähtis raua- ja süsinikusüsteemi diagramm (52. joon.) kokku seatud. Need uurimised pole veel lõplikult läbi viidud, põhjaneva tähendusega on Roberts-Austen'i, Roozeboom'i, Osmond'i, Martens'i ja Ledebur'i tööd. 52. joonise diagrammis on abstsissiteljel tähistatud C% ja ordinaat-teljel temp., *M*, *G*, *B* on ferriidi ülemineku-täpid β -, γ - ja δ -modifikatsioonidesse. Diagramm on maksev kõikide ferriidi- ja tsementiidisulataste kohta, alates 0% kuni 6.6% C-sisaldusega (= puhas tsementiit), s. t., et temas võib näha kõiki

muudatusi, mis toimuvad puhtas ferriidi- ja tsementiidisulatises aeglasel jahtumisel. A on ferriidi sul.-t. ja ülevalpool joont ACD on kõik sulatised vedelas olekus, see on n. n. "liquidus-joon", $AECF$ nimetatakse "solidus-jooneks", sest et kõik sulatised tarduvad lõplikul jahtumisel temperatuurideni, mis $Solidus$ -joonega on määratud. Need sulatised, mis langevad oma temp. ja C -sisalduse poolest pinnale $AECFD$, koostuvad sulast osast ja tardunud segakristallidest. Tehniliselt on kõige huvitavamad temp., mis vastavad pinnale $APSKFCE$, sest et selles intervallis toimuvad tardunud



52. joon Süsinik-raua oleku diagrammi skeem aeglasel jahtumisel.

lahuses just need struktuuri muudatused, mis määravad terase ja malmi tehnilised omadused. Allpool PSK on süsteemid tasakaalus. Joon. AC pildistab sul.-t. langemist Fe_3C % tõusuga, C vastab sulatisele 64.2%-ga Fe_3C ($= 4.29\% C$) ja temp. 1145°. See on kõige kergemalt sulav Fe ja Fe_3C sulatis ja teda nimetatakse seetõttu „eutektik“ (ευτηκτος = kergesii sulav). Edaspidisel Fe_3C -sisalduse kasvamisega tõuseb jällegi sulam.-temp. vastavalt joonele CD ja puhta Fe_3C sul.-t. on ca 1550° juures.

Üldiseks tutvumiseks käesoleva diagrammi tähendusega olgu jälitud nähtused 15% Fe_3C (1% C)-sisaldusega sulatises aeglasel jahtumisel. Abstsissiteljel on tähistatud C %-id, täpist 1% C tõmmatud loodjoon lõikab AC täpis „a“ ja AE täpis „f“; täpist a tõmmatud paralleelljoon lõikab AC täpis „a“ ja AE täpis „b“ ja ordinaat-telje täpis, mis vastab temp. 1450°. Tähebtab, üheprotsendilises sulatises tekivad esimesed segakristallid temp. 1450°. Nende segakristallide C % on muidugi väiksem sulatise omast ja täpsalt määratav täpist b absts.-teljele tõmmatud loodjoonega.

mõlemate lõiketäpp vastab esimeste segakristallide C -sisaldusele $= 4.5\%$ Fe_3C ($= 0.3\%$ C).

Täpp „ f “ $= 1250^\circ$ on käesoleva sulatise lõplik tardumistäpp, s. t., et ta tardub intervallis $1450-1250^\circ$. Selles intervallis olgu veel vaadeldud täpp „ c “ $= 1400^\circ$. Paralleell absts.-teljele annab lõiketäpi „ d “, millest tõmmatud loodjoon näitab, et C protsent 1400° temp.-is tekkivais segakristallides on 0.5% , kuna emalahus on 2.3% . Segakristallide väljaheitmisel tõuseb emalahuse C -sisaldus ja langeb ta sul.-täpp; on sulatise jahtumine jõudnud täpini f , siis tardub viimane emalahus, milles on C -sisaldus — vastavalt täpile „ g “ $= 3.6\%$. Et nüüd C diffundeerub kohtadest kõrgema kontsentratsiooniga madalama kontsentratsiooni poole, siis on tardunud lahuses keskmine C - $\%$ igas kohas üks ja sama — 1.0% .

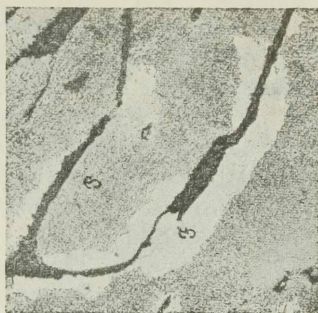
Tegelikus tööstuses, kus jahtumine toimub kiiremini, on tulemus hoopis teine ja tardunud massis leiduvad mitmesuguse C -sisaldusega segakristallid. Erilist tähelepanu väärib täpp E ordinaatidega: $C = 1.75\%$ ja temp. 1145° . E asukohast *solidus*-joone madalamas osas järgneb, et jahtuvast sulatisest kristalliseeruvate segakristallide — primaarkristallide — C -sisaldus ei või tõusta üle 1.75% . Oli sulatises C - $\%$ alguses üle 1.75 , siis kristalliseeruvad pärastpoole Fe_3C ja sekundaarsega kristallid 1.75% C -ga ja on emalahuse C -sisaldus jõudnud 4.29% -ni, siis tardub ta korraga eutektiks, mis koostub aeglasel jahtumisel primaar- ja sekundaar-segakristallidest ja tsementiidist. Oli sulatise C -sisaldus 4.29% , siis koostub tardunud lahus ainult eutektist, $35.8 Fe + 64.2 Fe_3C$.

Tardunud lahusest huvitab see osa, mis langeb pinnasse $AE.SOG$, vastab haril. teraste koosseisule ja koostub γ -ferriidist ja γ -segukristallidest. Kõik need sulatised $0.035-1.75\%$ C -ga on — vastavalt C - $\%$ -le — stabiilsed kuni jooneni $GOSE$. On sulatises C - $\%$ allpool 0.89 , siis algab γ -ferriidi kristalliseerumine, kui temp. on langenud vastava GOS joone täpini, edaspidisel jahtumisel tõuseb siis muidugi tardunud lahuse C - $\%$ ja on temp. langenud kuni $S = 721^\circ$, siis on ta C -sisaldus $= 0.89$ — süsteem on jõudnud tasakaalu, on küllastatud Fe ja Fe_3C suhtes ja S on n. n. eutektoid, ordinaatidega $C = 0.89\%$, temp. $= 721^\circ$ ja teda nimetatakse Ar_1 ehk Ac_1 . Kui tardunud lahus C - $\%$ on üle 0.89 , siis kristalliseerub temast esialgu Fe_3C vastavalt joonele SE ja süsteem jõuab jällegi tasakaalu täpis S . Joon MO tähendab β -ferriidi teisendamise kohti magnetiliseks α -ferriidiks.

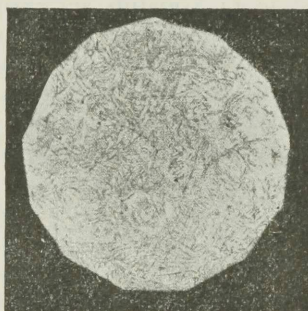
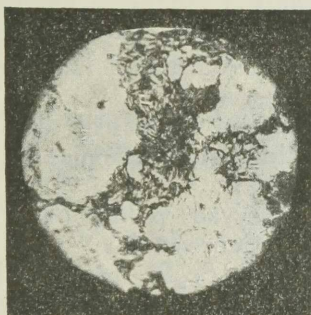
Ka sel korral toimuvad kirjeldatud pidevad nähtused vastavas korrapärasuses ainult aeglasel tardunud sulatise jahtumisel. Sünnib jahtumine kiiremas korras, siis tekivad tehniliselt väga tähtsad uued struktuurelemendid.

Senised olid: ferriit, tsementiit (FeC_3) ja perliit, mis esineb ferriidi ja tsementiidi eutektoidseguna vastavalt täpile $S, 0.89\%$ C -ga. Kiirel jahtumisel tekivad tähtsamad struktuurimoodustised järgm.: martensiit koostub peentest nõelasarnastest osakestest — segukristallidest, differentseeritud püsivusega HCl -alkoholilahuse vastu. See on kõige tähtsam karastatud terase osis. Austeniidiks nimetatakse kiirel jahtumisel saadud produkti, mis ei näita martensiidi omapärast struktuuri. Kui jahtumine toimub kuuma vee või õliga, siis tekivad martensiidi ja perliidi vahele asetatavad trostiit, osmondiit ja sorbiit. Nende osiste

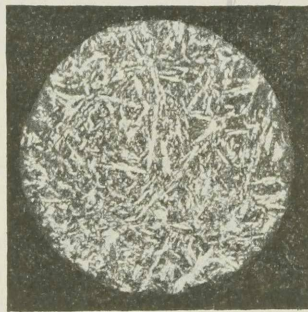
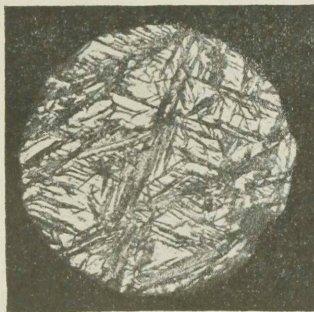
elemente võib metallograafiliselt hästi ära tunda ja täpsalt kindlaks teha nende kvantitatiivset vahekorda. 53. joon. näitab valge ja halli malmi lihve, 54. joon. — perliidi + martensiidi ja martensiidi, 55. joon. — aus-



53. joon.



54. joon.



55. joon.

teniidi + martensiidi ja trostiidi (järelelaskunud terase) lihve ca 150-kordses suurenduses.



Jahtumise kiiruse all on mõeldud aeg, mida tarvis oli jahtumiseks kuni 721° -ni, temperatuuridest, mis vastavad joonele *GOSE*, ja temast oleneb üksikute struktuurelementide kvantitatiivne vahekord. Ainult sulatis 0.89% -ga *C* ($\equiv$ perliit) koostub puhtast martensiidist, kui jahutamine sündis pealpool 721° . Kõik need äkilisel jahutamisel ehk karastamisel tekkivad süsteemid on ebastabiilses olekus ja teisendatakse ning stabiliseeritakse otstarbekohaselt terase järelelaskumisel.

Terase järelelaskumine toimub ülekuumendamisega $220-700^{\circ}$ intervallis. Valitav temp. oleneb karastatud terase loomusest ja kõvadusest, mida tahetakse kätte saada. Haril. klaaskõva terase (martensiidi) järelelaskumist toimetatakse $220-330^{\circ}$ vahel ja terasetüki pinnal ilmuvad teatavais temp.-ides järgm. värvid (järelelaskumis-värvid): helekollane $220-230^{\circ}$; tumekollane 240° , kollakaspruun 265° , purpurpunane 265° , violett 285° , tumesinine 295° , helesinine 295° , hall 330° . Vastava temp.-ni kuumentatud eset jahutatakse saavutatud oleku stabiliseerimiseks. Helekollane on kõige kõvem teras.

Malm sisaldab üle 1.7% *C* ja 4.29% süsinikusisaldusel on tal kõige madalam sul.-t. — 1145° . Seda eutektilist süsteemi nimetatakse „ledeburiidiks“ ja ta koostub segukristallidest (1.75% *C*-ga) ja tsementiidist. On $C\%$ allpool 4.29 , siis koostub tardunud lahus segukristallidest ja ledeburiidist, on $C\%$ üle 4.29 , siis koostub tardunud lahus ledeburiidist ja tsementiidist.

Süsinikurikkamas malmis võib teatavail tingimusil toimuda grafiidi väljaheitmine ja see nähtus oleneb *C*-sisaldusest, jahutamise kiirusest ning teiste metallide juuresolekust.

Loendatud nähtused on täpsalt maksvad puhta $Fe + C$ süsteemi kohta ja muutuvad märksa teiste metallide juuresolekul.

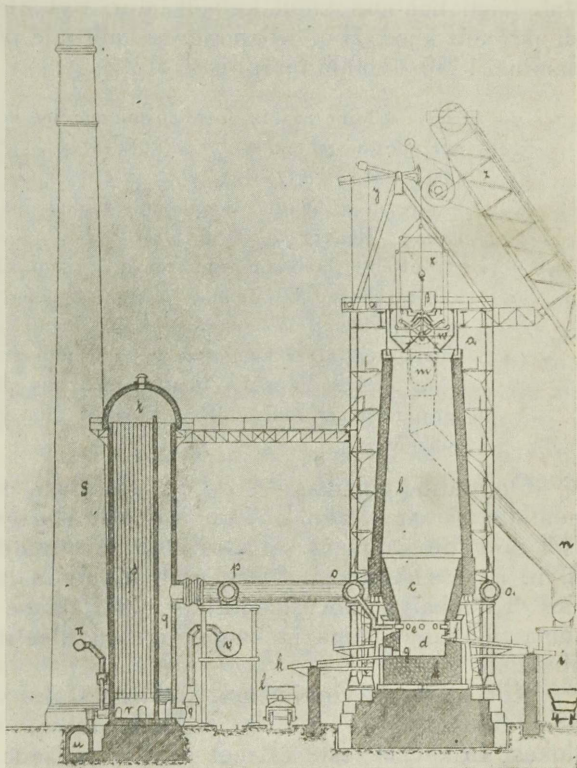
Si moodustab rauaga peamiselt $FeSi$ ja Fe_2Si , mis rauas hästi lahustuvad kuni 33.8% -ni. Need sulatised on tähtsad oma suure keemil. vastupidavuse suhtes. Si asendab *C* ja põhjustab grafiidi väljaheitmist. *P* leidub rauas Fe_2P ja Fe_3P näol, asendab ka osalt *C*, muudab raua hapraks haril. temp., kuid soodustab valamist. *S* esineb FeS kujul ja muudab raua hapraks ka kõrg. temp.-is. *Mn* paralüseerib *S* mõju, tõstab *C* lahustuvust ja seob *O*; *Ni*, *Co*, *Ti*, *V*, *Cu*, *Cr*, *B*, *Al*, *Zn*, *Sn*, *W*o tarvitatakse vääristeraste valmistamisel, raua ja viimaste elementide diagramme uurimine on praegu päevakorral.

Tegelik raua- metallurgia.

Looduses ei leidu suuremal hulgal puhast rauda, kõige puhtam on meteoriitraud, $Fe + Ni$, ja vähesel hulgal FeS j. t. Tähtsamad rauamaagid: I. Oksüüdid. Magnet-raudkivi, Fe_3O_4 , sisaldab $45-70\%$ *Fe*, seda leidub Skandinaavias, P.-Ameerikas, Uuralis. Punase raudkivi, Fe_2O_3 , maagid sisaldavad kuni $40-65\%$ *Fe*. II. Hüdroksüüdid. $Fe_2O_4H_2$ kuni $Fe_2O_6H_6$, $28-45\%$ rauasisaldusega. Kõige odavam ja keh-
vem on veest sadestunud rauamuld, milles palju lisandeid olemas.

III. Karbonaadid. $FeCO_3$, Fe 33–43%. Sellest on tekkinud n. n. „Minette“-maak. IV. Väävelhappe tööstuse jäätis = ärapõlenud püriit. Otseseks tarvitamiseks kõlbab veel 28% line maak, vähemaprotsendilised nõuavad rikastamist. Rauale seltsivad maakides: SiO_2 , $CaCO_3$, Al_2O_3 , $MgCO_3$, MnO_2 , P_2O_5 , H_2O , S ja mõnikord Ti , Cr , V .

Oksüüdide taandamist teostatakse tänapäev veel peaaesjalikult kõrgahjus, millesse antakse vastavas korras maakide segu, koks ja $CaCO_3$ või SiO_2 . Ahju kõrgus on 15–30 m vahel. maht 100–500 m³. Šahtahju müüri jaoks tarvitatakse aluselisi tulekindlaid kive, alumine osa ehitatakse süsi- või silikaatkivist; uuemal ajal on ahjud kokku seatud ka üksikuist malmrõngastest, mida jahutatakse väljastpoolt veega. Osad b ja c lasuvad raudkolonnidel, d (= alus) on võimalikult omaette fundeeritud, temasse koguneb sularaud ja räbu. Elevaator Z toimetab materjalid üles, ahju söötmine toimub automaatselt siseseadu y, x, β, w kaudu, tõmme on kunstlik ja ahju gaasi tarvitatakse peale tolmu eraldamist osalt regeneraatoris = „Cowper'i s põletamisõhu kuumendamiseks 700–800°-ni, osalt gaasmasinais ja aurukatla kütmiseks.



56. joon. Kõrgahi.

Ühe kõrgahju juurde kuuluvad vähemalt kolm Cowpers'it, milledest vaheldumisi kaks kuumaks aetakse, kuna kolmas ahju varustab kuuma õhuga. Cowpers'id on raudmantlis, šamottkivist müüritud, ja jagunevad kahte ossa — q ja s; ahjugaas voolab m n u v kaudu regeneraatorisse, segub q alumises osas õhuga, leek lööb kuplist ossa s, teda kuumaks ajades, ja põletamisgaasid juhitakse u kaudu korstnasse. On cowper kuumaks aetud, siis juhitakse ahjugaas teise kohta ja π kaudu pressitakse üleskuumendatav, eelkuivatatud õhk sqpoo₄ kaudu koonuste „e“ läbi šahtahju osa „c“ alumisse ossa. Räbu jookseb avaus f kaudu välja vahetpidamata, kuna sularaud umb. igas tunnis kord g kaudu välja lastakse.

Ühe ahju päevane toodang on tõusnud 500 t-ni, 1000 kg toores-raua kohta kulub 750—1200 kg koksi¹⁾, 3600 m³ põletamisõhku; saadakse ca 760 kg räbu, 60 kg tolmu ja ca 4500 m³ ahjugaasi.

Ahjuruum b—c jaguneb temp. ja reaktsioonide suhtes nelja ossa. Üleval toimub materjalide soendamine ja kuivatamine, 400°-st peale algab rauaoksüüdi taandumine Fe_3O_4 -ks CO mõjul, 800—900° piirkonnas tekib — n. n. ahju taandamis-osas — oksüüdidest kõva raud, lagunevad karbonaadid ja katalüütiliselt CO-st amorfne süsinik, $2CO \rightleftharpoons CO_2 + C$, mis katab hästi hajunud kujul katalüsaatori osa etendavaid Fe_2O_3 ja Fe . Edaspidi järgneb siis räbu sulamine ja alltuule-piirkonnas süsinikurikka raua sulamine 1450—1500° temp.-is.

Üldine reakts. mehhanism on õige keeruline ja tähtsamad reakts. oleksid järgmised: $Fe_2O_3 = 2FeO + O$; $FeO + Fe_2O_3 = Fe_3O_4$ toimuvad 600—1000°. $Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2$ ja $Fe_3O_4 + 4CO = 3Fe + 4CO_2$ — see n. n. kaudne taandamine toimub 800—1000° temp.-is ja on eksotermiline. Reakts. $3FeO + 5CO = Fe_3C + 4CO_2$ ja $FeO + C = Fe + CO$ (= otsene taandamine) vajavad temp. üle 1000°. $CO_2 + C = 2CO$ —38.8 kal. tarvitab 1000° temp.; puhas CO_2 dissotsieerub 1800° ja CO dissots. algab 500° temp.-is. Üks osa Fe_2O_3 satub ikkagi räbusse ja redutseerub seal ainult helevalges kuumuses kõva C juuresolekul; samas temp. sünnib ka MnO_2 , SiO_2 ja P_2O_5 taandamine, mis siis lahustuvad toores rauas. Ahju termilisest seisundist oleneb korralik ahju käik, samuti ka soojustulunduslik tulemus.

On räbu punakas — Fe_2O_3 sisalduse tõttu —, siis on temp. liiga madal ja säärast külmkäiku põhjustab sageli ka Si puudus. Si rohkusel on räbu valge ja sel korral tõuseb temp. sageli liiga kõrgele, esineb n. n. kuumkäik, mis võib muutuda hädaohtlikuks ahju materjalidele. Külmkäigu kõrvaldamiseks tarvitatakse koksipulbri sissepuhumist kuuma põletamisõhuga ja kuumkäigu reguleerimiseks — maagipulbri sissepuhumist.

Kui senini tarvitati ainult tükilisi maake või briketitud pulbrikujulisi, mis ei takista ahjus gaaside tsirkulatsiooni, siis püütakse viimasel ajal kulukast brikettimisest sel teel mööda pääseda, et täidetakse ahi ülevalt-poolt tükilise materjaliga, kuna pulber põletamisõhuga sisse puhutakse.

Suure tähendusega on kohase räbu moodustumine, mille osised jagunevad kolme ossa: I — SiO_2 , II — Al_2O_3 , III — CaO , MgO , FeO , MnO , CaS , kõik kokku arvatud. Nende vahekord võib teatavais piirides kõikuda ja pildistamiseks tarvitatakse jällegi kolmnurga koordinaate. Kõrgahju rähud on ikka SiO_2 -rikkad, näit.: Halli malmi räbu SiO_2 29.4, Al_2O_3 11.7, MgO 11.5, CaO 36.1, MnO 0.2, FeO 0.8, CaS 9.1%. Valge malmi räbu SiO_2 34.0, Al_2O_3 7.0, MgO 6.0, CaO 41.0, MnO 4.0, FeO 1.0, CaS 3.0%. Vastavat koosseisu katsutakse saavutada mitmete maakide segamisega ja parandatakse SiO_2 või $CaCO_3$ juurdelamisega. Räbu tarvitatakse: teedeparandamiseks, ehituskivide valmistamiseks, räbutsemendi- ja odava pudeliklaasi tööstustes.

1) Teoreetiliselt on tarvis 1 kg raua kohta 0.11—0.22 C.

Hall malm läheb rauavalamis-tööstusse, kus ta haril. väiksemas „k u p o l“-ahjudes puhastamiseks ümber sulatatakse (koksiga ja CaCO_3 juurdelisamisel). Valge malm on lähteaineiks teraste valmistamisel.

Malmi tehnoloogia

arendamine on — peale 200-aastast seisakut — viimaste aastate saavutus. Sihikindlad uurimised näitasid, kuidas ka malmi keemilisi ja mehaanilisi omadusi võib märksa parandada kohaste metallide abil, nagu *Si*, *Mn*, *P*, *S*, *Mo*, *W* jne. *Al*-, *Ti*- ja *Ni*-sisaldusel on malm väga pehme ja soodus ümbertöötamiseks, *Ni* ja *Cr* juuresolek põhjustab peene struktuuri, ja kõige paremini on seni uuritud *Si* mõju malmi omadustesse. *Si*-malm on asjade valamiseks kõige kohasem materjal, kuid ca 400° temp.-is kutsub *Si* esile tsementiidi lagunemise, grafiidi väljaheitmisel, mille tõttu asjad paisuvad. Suuremal *Si*-sisaldusel omab malm paremat keemilist vastupidavust ja FeSi_2 , FeSi , Fe_3Si_2 on juba täiesti happekindlad — välja arvatud *HF* vastu. Kui *Si*-sisaldus on üle 10%, siis on materjal nii kõva, et ta ümbertöötamine treipingil on võimatu, kuid süsinikuga võib seda puudust kõrvaldada ja praegusel ajal kuulus Krupp'i termisiliit sisaldab kuni 20% *Si*. Uued malmisordid on ka mehaaniliselt palju vastupidavamad: kui enne oli hea malmi rebimis-vastupidavus 15—18 kg mm², siis on nüüd saavutatud 30 kg. Varemalt tarvitatud malmi omaduste parandamise viisidest on tähtsad taotava ja kõva malmi valmistamise meetodid. Kuumendades valgest malmist valatud asju ca 850° Fe_2O_3 pulbris, laguneb osa tsementiiti, tekib tempersüsi, mis kontaktis Fe_2O_3 -ga ära põleb, nii et siis lõpuks asjad on pealtpoolt kaetud terasekihiga ja teatavas mõttes taotavad. See viis on uuemal ajal P.-Ameerikas ja Saksamaal üksikasjalisemalt välja arendatud ja uue tempermalmi ja musta malmi rebim.-vastupidavus olevat 40 kg/mm².

Harilikult valatakse malmasju puust mudelite abil valmistatud liiv-valemites; kui tarvitatakse paksust metallist tehtud vorme, siis muutuvad väljaspoolsed halli malmi kihid kiire jahtumise puhul valgeks malmiks = kõvaks malmiks.

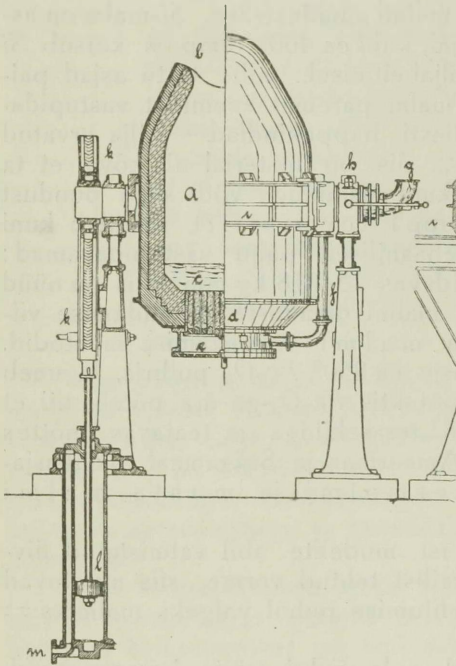
Mainitud viisil valatud malmasjad pole iialgi päris homogeensed, vaid sisaldavad gaase, ja lisandid jagunevad massis vastavalt oma erikaalule. Sellest on praegusel ajal üle saadud gaaside väljakeetmisega võimalikult kõrges temp. ja loksutamise ning raputamisega segu homogeniseerimiseks.

Erilist tähelepanu väärrib n. n. raua ja malmi „alitiirimine“. Kõrges temp. hapendub malm võrdl. kiiresti, näit. on küttekolde malmosade eluiga seetõttu õige lühike ja remondikulud suured. Kui restipuulki kuumendatakse *Al* pulbri, savi, *Zn* ja NH_4Cl -segus, siis diffundeerub *Al* malmi pealpoolseisse kihtidesse ja pulgad on kaitstud Al_2O_3 -katttega, mis muidugi ka ära kulub, kuid jällegi uuendatakse seestpoolt väljapoole diffundeeruva *Al* arvel. Sellega on eluiga mitmekordseks pikendatav ja alitiirimiskulude kohta on teada, et nad ennast hästi ära tasuvad, olgugi et asjad on praegu umb. 4 korda kallimad.

Tooresraua ümbersulatamise kulude vahекord oli 1926: Kupol-ahjus koksiga 5, õliküttega 32 ja elektriahjus 30 kuldmarka 1000 kg kohta. Nii on siis vana ümbersulatamis-viis tulunduslikult seisukohalt praegu veel kõige kohasem.

Teraste tehnoloogia.

Tähtsamate tooresraua-sortidena esinevad: hall malm valatud asjade jaoks, hematit-r., hall Martin r., valge Martin-r., Bessemer- ja Thomas-raud. Neis leidub: $C\ 3-4.5\%$, $Si\ 0.4-3\%$, $Mn\ 0.5-4.5\%$, vähe P ja S ja viimased 5 sorti lähevad terasetööstusse. Ümbertöötamise eesmärk on eeskätt loendatud lisandite kõrvaldamine niivõrt,



57. joon. Bessemer'i pirn.

kui see on tarvilik üksikute teraste omaduste suhtes, ja siis teiste metallide juurdelisamine vääristeraste valmistamisel. On selge, et säärane puhastamine on teostatav ainult sulas massis, kõrg. temperatuurides, eemaldatavate lisandite hapendamisega ja ülevõtmisega räbusse. Vanemad viisid on: „Bessemer'i“, „Thomas'e“ ja „Siemens-Martin'i“ omad, uue — elektroterase valmistamise viis.

1) Bessemer'i teras. Vastavalt segatud sula tooresraud valatakse pirnitaolisse konvertoris, mis vooderdatud happelise tulekindla kiviga (57. joon.); aparaadi pikkus — kuni 6 m, põhja voodris on augud olemas, millede kaudu õhk sisse puhutakse ja see hiiglapirn on ühes teda kandva teljega niivõrt liikuv, et võimaldab sula massi välja-valamist. Haril. külma õhu läbipuhumisel tekib metallide hapendamine — põlemine — ja põlemis-

soojusest jätkub küllalt tarviliku kõrge temp. alalhoidmiseks. Si annab 7830, $Mn\ 1650$, $P\ 2980$, $C\ 8100$ ja $Fe\ 1150$ kal. Terve reakt. kestab 15—20 min. ja nõuab täpsat kontrolli, ühe korraga saadakse kuni 15 t valatud rauda. P ja S eemaldamine pole Bessemer'i viisi järele võimalik.

Thomas-Gilchrist'i viis on omane vosvoririkka raua ümbertöötamiseks. Thomas-terase puhumine sünnib samasuguses konvertoris, kuid pirn on sel korral vooderdatud aluselise dolomiitmassiga ja vosvorihappe sidumiseks lisatakse tooresrauale sekka ca $15\% CaCO_3$. Kõrvalproduktiks osutub siin toomasräbu, mis sisaldab $12-20\% 4 CaO P_2O_5$ ja mida tarvitatakse jahvatatud kujul väetisainena — toomasjahu.

Õhu läbipuhumisel tekkinud rauaoksüüdid taandatakse Al , ferromangani või ferrosiliitsiumi sissesegamisega, on aga C -sisalduse kõrgendamiseks tarvilik, siis tarvitatakse selleks C -rikast peeglirauda, puhast sütt või CaC_2 .

Siemens-Martin'i terast sulatatakse klaasiahju-taolises sisseaduses, mille uuemad tüübid — Talbot'i ja Hösch'i ahjud — võimaldavad vahetpidamata töötamist. Tehnilisest seisukohast esinevad nad kõige täielikumate süsteemidena ja lubavad teostada terase sulatamist peaaegu laboratoorse täpsusega. Neis võib ümber töötada tootesrauda, tootesrauda ühes vana rauaga, võib vana rauda ümber sulatada ja ühiselt ka maake, millede hapnik ära kasutatakse lisandite hapendamiseks ja šlakkimiseks. Puudulik on siin soojust kasutamine, mis ei tõuse üle 30%, olgugi et sulatamisvannide mahuga on jõutud 300 t-ni.

Kirjeldatud meet. järele sulatatakse haril. süsinikterased teatava Mn -sisaldusega, $S\%$ ei tohi nendes tõusta üle 0.2 ja $P\%$ mitte üle 1. Viimaste aastate kogemused lubavad oletada suure tõenäosusega, et haril. teraste omadusi võib eriti ka kohase termilise käsitlemisega märksa tõsta; nii on näit. 1925. a. korda läinud terast valmistada, mille vastupidavus on ca 40% suurem ja Krupp'i uus „Izett“-raud — plekkraua valmistamiseks — on keemiliselt palju vastupidavam kui endised separaua sordid ja külmal tagumisel, needimisel on lõhede tekkimine koguni minimaalne.

Peen- ja vääristeraseid sulatatakse kas tiiglis või elektri-ahjus. Stassano ehitas 1898. a. esimese tegeliku tähendusega elektri-ahju, sellele järgnesid tähtsamate tüüpidenä Heroult, Kjellin, Keller'i ja Dürre'i konstruktsioonid. Ühed ahjud on kõrgahju sarnased, 5—11 m kõrged ehitised, sulatamine toimub alumises koldeosas — d — umbes 4000° temp.-is; teised on madalad vann-ahjud ja liiguvad — terase segamiseks ja väljavalamiseks. Elektri teisendamine soojusteks sünnib kahel viisil — kas voltakaare kaudu või induktsooniprintsiibi alusel ja suurt edusammu märgivad Söderblom'i otsata elektroodid. Terase rafiinimisel tekkivad gaasid puhastatakse CO_2 -est ja kasutatakse ahju kütmiseks (CO_2 mõjub söe-elektroodidesse — $C + CO_2 = 2CO$).

P.-Ameerikas ja Norras, kus elektri hinnad on võrdl. madalad, käivad katsed tootesraua väljasulamiseks paremaid maadest elektri abil ja isegi otsene terase väljatöötamine maadest näib tulunduslikult teatavalt tingimustel võimalik olevat. Sel alal on edukalt töötanud Grönwall, Lindblad, Stalhane ja Bourcoud. Seniste katsete järele kulub elektrit ühe tonni terase väljasulamiseks: 1) maadest 2000 kW/t, 2) vanast rauast 800—1000 ja 3) tootesraust 100—300 kW/t.

Vääristeraste toodang on $1/2\%$ üldisest terase hulgast ja neid tarvitatakse peaaesjalikult metallitööstuses tarvilikkude tööriistade valmistamiseks (peitlid, puurid, freesid jne.). Kiirterased võimaldavad palju kiiremat töötamist treipingil, sest nende kõvadus ei kannata niivõrt kuumaksajamisel kui vanad instrument-terased. Nad sisaldavad haril. volframi, vanadiini, kroomi või koobalti, ja kuulsa „Taylor-White“ terase koosseis on näit.: 83.35 Fe, 1.75 C, 8.0 W ja 4.9 Cr.

Vääristeraste hulka kuuluvad ka n. n. mitteroostetavad terased, millel on tehnoloogias suur tähtsus nende vastupanu tõttu keemiliste ja elektro-keemiliste mõjustuste suhtes.

Teatavasti oksüdeeruvad peaaegu kõik metallid ja see nähtus esineb tähtsama materjalide korrosiooni põhjusena, olgugi et mõnedel kordadel tekkinud oksüüdi või mingi teise ühendi kiht võib kaitsta korrosiooni levimise vastu. Näit. kaitseb end *Al* salpeeterhappe vastu tekkiva Al_2O_3 abil, raud on stabiilne H_2SO_4 suhtes, kui viimane sisaldab SO_3 , *Ag* on vastupidav soolahappele tekkiva $AgCl$ kihi tõttu, *Mg* on kohane materjal *FH* aparaatidele tekkiva MgF_2 kaitsekihi tõttu ja *Pb* kattub H_2SO_4 mõjul kaitsva PSO_4 kestaga.

Lahustuvad oksüüdid kergemini kui metall või sulatis, siis on n. n. vee joon — piirjoon, kus lahus ja õhk ühiselt materjalisse mõjuvad — see koht, kus korrosioon kõige kiiremini levib. Materjali hävimine on temperatuuri logaritmiline funktsioon ja oleneb peale selle struktuurist, juhuslikest lisanditest, pinnaolekust, rõhust ja materjali termilisest ja mehaanilisest eelkäsitlusest.

Kui happed ja alused esinevad üldiselt agressiivsemate kemikaalidena, siis võivad mitmed lisandid nende korrodeerimisvõimeid veel suurendada mitmekordseks, näit. $HNO_3 + HCl$; $HCl + FeCl_3$. Sageli on siis ka iseene- sest mitteagressiivsete ainete segud äärmiselt aktiivsed, näit. $NH_4Cl + NH_4.NO_3$ jne.

Sulatistes võivad metallide omadused hoopis teised olla kui puhtal kujul ja tähtis päevakorra küsimus on praegusel ajal, mil ikka laiemas ulatuses kõrgeid temp. ja rõhku tarvitatakse, sulatiste valmistamine, mis oleksid ka nendel forsseeritud töötamistingimustel rahuldava vastupanuga. Siin huvitavad eeskätt just terase sulatised teiste metallidega, näit. *Cr*, *Ni*, *Mo*, *Co*.

Harilikud mitteroostetavad terased sisaldavad 10—15% *Cr* ja vähe *Ni*, neid tarvitatakse masinatööstuses, nad on stabiilsed õhu, vee, HNO_3 ja nitroosohappe suhtes, kuid H_2SO_4 ja HCl suhtes vähema vastupanuga kui puhas raud. Kõrgeväärtuslikud mitteroostetavad terased sisaldavad vähemalt 18% *Cr* ja 6% *Ni* ja on võrdlemisi hea stabiilsusega, esimesed on magnetilised ja karastatavad, viimased mitte. Kuulsad tüübid on *Bre arley* teras 13.5% *Cr*, 0.35% *C* ja *Fe* sisaldusega ja *Krupp*'i nr. 1 teras, koosseisuga *Cr* 20—30%, *Ni* 5—9%, *C* 0.1—0.3 ja *Fe*, millest muu seas valmistatakse ka kalorimeetrilisi pomme. Halogeenid (*Cl*, *B*, *J*.) mõjuvad temasse H_2O juuresolekul.

Kuulus *M o n e l*-metall, millel on terase kõvadus ja suur keemiline vastupidavus, sisaldab *Ni* 67%, *Cu* 28%, *Fe*, *Mn*, *Si* ja *C* kokku 5%. Teda sulatatakse Kaanadas leiduvast maagist, mis koostub peaaesjalikult *NiS* ja *CuS*-ist.

Raua, terase, vase ja puu kõrval tarvitatakse uuemal ajal ikka rohkem alumiiniumi aparaatide ehitusmaterjalina. Alumiiniumi vastupidavus oleneb ta puhtusest (vähemalt 99%-line) ja mehaanilisest läbitöötamisest, mille kohta katsumine röntgenikiirtega selgust annab. *Al*-il on hea vastupanu lahjadele napetele, kuid ta on väga tundlik leelise ja isegi väga kalgi vee suhtes, eriti kloriidide juuresolemisel. Teatavat kaitset pakub vedel klaas, kui teda umb. 0.05% juurde lisatakse.

Suure tähenduse on omandanud metallide aseainena pigibetoon pro d o r i i t. Ta on kuni 800-ni stabiilne haril. kemikaalide suhtes, kui viimaste kangus ei ulatu kontsentratsioonidesse, kus nad mõjuvad destruktiivselt orgaanilistesse aineisse ($HNO_3 > 40\%$, $H_2SO_4 > 80\%$).

Erisortidel on rahuldav vastupanu ka leelisele ja HF -ule. Rõhum. vastupidavus = 450 kg sm³, rebimis-vastupidavus 30 kg sm³. Vastupanu langeb märksa, alates 800-ist, rauaga armeeritud prodoriidil on analoogsed mehaanilised omadused tsement rauabetooniga ja aparaatide valmistamine valamise või teise viisi järele on lihtne ja odav.

Malmi ja terase mehaaniline ümbertöötamine on muidugi kõige suurejoonelisemalt välja arenenud ja võimaluse järele mehhaniseeritud. Tähtsamad töömasinad oleksid: valtsmasinad, haamrid, treipingid, hõõvel-damis- ja puurmasinad ning freeserid. Suuri soodustusi pakub raua lõikamine, sulatamine ja kokkuvalamine atsetüleenil ja elektri abil.

Kui siis terase omadused olenevad peaaesjalikult mitmesugustest lisanditest ja juba õige minimaalsed hulgad võivad suurt mõju avaldada, siis on materjalide täpsal ja kiirel analüüsimisel sageli otsustav tähendus. Endise puhtkeemilise analüüsi kõrval on uuemal ajal suuremas ulatuses täpsad ja kiiresti läbiviidavad optilised ja kuuldavasti ka kvantitatiivsed spektroskoobilised meetodid tarvitusel, ja suure tähendusega on metallograafilised katsed, mis kõige paremini selgitavad sulatiste sisemise struktuuri küsimusi.

Materjalide mehaaniliseks katsumiseks, kõvaduse, rebim.- ja rõhumis-vastupidavuse määramiseks on olemas mitmesugused lihtsamad ja kallid spets.-aparaadid. Järgm. tabel pakub informatsiooni mõnede tähtsamate teraste mehaaniliste omaduste kohta.

	Rõhum. vastu- pidavus	Rebim. vastu- pidavus.
Pehme separaud		34 kg/mm ²
Bessemer-r. pleki jaoks		38—41 " "
" " rööbaste jaoks		60—68 " "
Thomas- " pleki "		38—41 " "
" " rööbaste "		60—68 " "
Instrument-teras		84—46 " "
Mn-teras, karastatud		95 " "
Ni- " "	22—30 kg/mm ²	133 " "
NiCr " "		144 " "
Malm, harilik	70—80 kg/mm ²	12—18 " " ¹⁾

1) Terasest vastupidavus on kõige kõrgem 200—300° temp.-is ja 500° temp.-is ainult veel pool sellest. Väärismalmi vastupidavuse vähenemine algab 300°-ga ja kiiremini 400°-st peale.

Kirjandus: A. L e d e b u r, Handb. der Eisenhüttenkunde. W. M a t h e s i u s, Die physikalischen u. chemischen Grundlagen des Eisenhüttenwesens. W. B o r c h e r ' s, Hüttenwesen. F. R u s s, Die Elektrostahlöfen. W. G ü r t l e r, Metallographie. O. B a u e r, Metallographie. G. M a r s, Die Specialstähle. E. V a g e l e r, Die Schwimmaufbereitung der Erze.

Teistest metallidest olgu lühidalt mainitud alumiinium, mida peetakse tuleviku metalliks. *Al*-i erikaal on 2.64—2.70, sul.-t. 657°, puhta metalli vastupidavus vastab *Zn*-i omale ja ümbertöötamine on võrdl. raske, olgugi, et ta on teatavais piirides taotav ja kokkukeedetav. Hapetes ja leelistes on *Al* lahustuv, kuid stabiilne ilmastiku mõjude suhtes. tekkiva $Al_2(OH)_6$ kaitsekihi tõttu. Teatavad lisandid, näit. *Fe*, *Si*, *Na*, rikuvad puhta metalli väärtust. Kõige suurema tähtsusega on *Al*-sulatised teiste metallidega, mis on õieti võimaldanud autode ja lennukite ehitamise suurepärasest arenemist.

Al-pronks — 5—10% *Al* ja 95—90% *Cu* — on väga kõva, hea vastupidavusega ja kullataolise värvuse ja läikega. *Duraalium* — 3.5—8.9% *Cu*, 0.5% *Mn*, 0.5% *Mg*-sisaldusega — tarvitatakse eeskätt lennukite ja õhulaevade ehitusmaterjalina. *Magnaalium* — 8—10% *Mg*-sisaldusega — on hõbedataoline metall ja kohane materjal mitmesuguste peenemate aparaatide jaoks, n. n. elektron-kerget metalli — 40% *Mg*-ga ja erikaaluga 1.8 — tarvitatakse elektrijuhtmete materjalina. Suurt tähtsust omavad uuemal ajal *Al*- ja *Si*-sulatised, mis on kõvad ja kerged. Neis kõigub *Si* 8—14 vahel ja eutektiline sulatis — silumiin sisaldab 12.2% *Si*; omaduste parandamiseks lisatakse juurde kuni 0.6% *Cu*. Paremini on siis veel uuritud lihtsaid sulatisi: *Zn*, *Ni*, *Co*, *Fe*, *Cr*, *Mn*, ja *Mo*-ga, kuna keerulisemate süsteemide kohta on vähe teada. Sulatise valmistamisel segatakse *Al* umbes 1093° temp.-is teistesse sulametallidesse ja peale *Al* sulamist antakse segusse näit. 0.5% bikromaati ja 0.25% booraksit, mille tõttu tekib massi keemine, temp. tõuseb üle 1600° ja saavutatakse täieline homogeniseerumine, kuna eriti booraks takistab oksüüdide moodustumist.

Al valmistamine toimub senini ainult elektrokeemiliselt ja Heroult-Hall olid esimesed, kes üles võtsid ta valmistamise 1887 tehnilises ulatuses. Puhta Al_2O_3 taandamine teostatakse madalas, söemassiga vooderdatud kivivannis, millesse on asetatud tõrvakoksist tehtud söe-elektroodid. Et Al_2O_3 sulab vast üle 2000°, siis tarvitatakse ta sulatamiseks krüoliidi ($AlF_3 \cdot 3NaF$) segusid teiste fluoriididega. Sageli tarvitatakse järgm. segu: 36% krüoliiti, 44% AlF_3 ja 20% CaF_2 vähese $NaCl$ -lisandiga; see segu sulab ca 850° temp.-is ja lahustab ses temp. ca 20% Al_2O_3 . Al_2O_3 elektrolüüs toimub madalama voltaažiga kui teiste ühendite lagunemine (~ 2.79 V), voolu tihedus on 0.7—1.0 1/sm² ja klemmide pinge 6—7 V, üks KW aasta annab 210—275 kg *Al*, mille puhtus on 99%. Elektrolüüs toimub nähtavasti kahel viisil: I. $Al_2O_3 + 3C = 2Al + 3CO$ ja II. $2Al_2O_3 + 3C = 4Al + 3CO_2$. *Al* koguneb katoodi juures — vanni põhjas, kuna *O* läheb anoodi poole, teda aegamööda ära põletades. Iga kahekolme päeva tagant lastakse vannist *Al* välja, ühtlasi juurde lisades uusi materjale.

Teataval määral elektrolüseeruvad ka fluoriidid, nii et anoodi j. esinevad *F* sisaldavad gaasid (CF_4 , SiF_4). Otsustava tähendusega on Al_2O_3 puhtus ja kõige parem tooresaine on prantsuse „bauxit“ 50—70% Al_2O_3 -sisaldusega. Viimaseil aastail on korda läinud välja töötada ka savidest puhast Al_2O_3 .

1) Serpek'i viis. Elektriahjus — 1600–1700° temp.-is valmistatakse alumiiniumnitriid vastavalt reakts. valemile:

$Al_2O_3 + 3C + 2N = 2AlN + 3CO$. AlN laguneb kuuma vee mõjul $2AlN + 6H_2O = 2NH_3 + 2Al(OH)_3$. Kui tahetakse kätte saada toorest nitriidist puhast Al_2O_3 , siis tuleb teda autoklaavis keeta 20° Bé Na-aluminaadi-lahuses, 2 atm. j., 2–2½ t.; NH_3 lastakse välja, reakts. mass filtritakse ja filtraadist, kus $Al_2(OH)_6$ on lahustunud aluminaadilahuses, võib teda pea-aegu keem. puhtal kujul kätte saada. See viis on ühtlasi tähtis NH_3 valmistamise viis, mille tasuvus oleneb elektri-energia ja puusöe hinnast.

2) M. Buchner'i — aloton- — meetodi järele töötades olevat võimalik paremaid savidest $(NH)_2SO_4$ abil saada puhast $Al_2(OH)_6$. Kõrg. temp. laguneb sulfaat = $NH_3 + NH_4HSO_4$ ja NH_4HSO_4 laostab Al -silikaadi, moodustades amoniaak-alaiini, mis oma kerge lahustuvuse puhul on teistest lisanditest kergesti eraldatav.

3) Pedersen sulatab rauamaagid ühes bauksiidiga ja saab räbu, millest Al_2O_3 on suures puhtuses kättesaadav Na_2CO_3 lahuse abil. Need ei ole muidugi mitte ainukesed meetodid, kuid tüübilised ja huvitavad reakts. kemismi loomuse suhtes. Al ja eriti ta sulatiste valmistamine ja uurimine on üks avaramaid oleviku ja tuleviku tööalasid.

Mõnd tööstuste asutamise ja korraldamise kohta.

Mingisuguse tööstuse asutamise põhjuseks võivad olla üldriiklik-tulunduslikud huvid, püüded kasulikult mahutada vabu kapitale ja tahe rakendada isiklikku tööjõudu, oskust ja teadmisi produktiivses töös.

Asutatav tööstus võib oma loomuse poolest olla kahesugune: eesmärgiks võib olla uue patendi kasutamine või tuntud kauba valmistamine haril. viiside järgi. Kui patendi sisu on mingisuguse uue kauba valmistamine, mille tarvituse ja poolehoiu kohta tarvitajate ringkonnas pole õieti midagi võimalik ette näha, siis on muidugi suur ettevõtte riisiko, teiselt poolt aga ka tasuvus, kui kaup leiab head turgu.

Riisikot on vähem, kui patent pakub võimaluse tuntud kauba valmistamiseks kas parema tasuvuse või headusega; sel juhul tuleb silmas pidada, et laboratoorse viisi üleviimine tegelikku tööstusse on sageli kulukas ja vaevarikas tee, mille juures harilikult ka puuduvad kindlad alused omahinna täpsaks kalkuleerimiseks. Neil kordadel teatavasti ongi kapital väga tagasihoidlik.

Uue tööstuse asutamine tuntud kauba valmistamiseks heakstunnistatud meetodite järele on sel korral õigustatud, kui olemasolevad ettevõtted ei suuda tarvitajate nõudeid rahuldada kas hulga, headuse või hinna poolest.

Praegusel ajal ei või juttu olla kauba puudusest Euroopa kultuurriikides, enamalt võib konstateerida mitmesuguse kauba küllust, kuid see ei tähenda veel, et on olemas tõsine üleproduktatsioon, vaid kauba ostjaid ei leidu raha puuduse tõttu, kaup pole ostjaile kättesaadav oma hinna poolest. Kauba rohkus pole iseenesest veel takistus uute tööstuste asutamisele, sest vanad tööstused võivad töötada ebaratsionaalselt ja tooted

võiksid olla paremad ja ka odavamad. On aga asjaolu säärane, siis on paremate ettevõtete avamine rahvatulunduslikult seisukohalt ajakohane ja soovitatav.

Iga tööstuse olemasolemine põhjeneb eeskätt ta tasuvusel, ja väsimata tasuvuse parandamise püüe esineb tööstuse arendamises tähtsama energeetilise tegurina. Kui käiva ettevõtte tasuvus = puhaskasu esineb automaatselt aasta-aruandes, siis on uue, asutatava tööstuse tasuvuse kalkuleerimine võrdlemisi keeruline ülesanne, kui teda tahetakse lahendada võimalikult parima tõenäosusega.

Teatava tähendusega oleks esiteks asukoht, sest sellest olenevad materjalide veo kulud, ja asukohast sõltub osalt ka tööliste küsimuse korraldamine oma terves ulatuses. Üksikasjalisemat kaalumist nõuavad ka veeolud — kas on vett olemas tarvilikul hulgal ja headuses.

Esimese kava kokkuseadmine peab ikkagi põhjenema kindlail andmeil, mis oleksid eeskätt: käesolev kapital, nõutud rentaa belsus — tasuvus — ja produktsiooni suurus, ning projektimisel peab siis selguma, kuivõrt on ülesseatud nõuded rahuldatavad.

Kõige ebakindlam on ikka tasuvuse määramine. Tasuvus oleneb lõpuks ka veel mitmest välisest tegurist, millede ettenägemine ja arvutamine isegi tulunduslikult stabiilsetel ajajärkudel vaevalt on teostatav.

Kui tuluna arvestatakse brutto-sissetulekut kauba müügist, siis oleks muidugi ettevaatamatus arvestada kõrgemaid müügi hindu, sest tarvitajad on uue kauba ostmisega sageli tagasihoidlikud ja vanem konkurents võib hindu alla suruda. Suuremaid raskusi pakub üldkulude kindlakstegemine, mis koostuvad tulunduslikest ja tehnilisist kuludest. Esimeste hulka kuuluvad: kapitali kulud (% ja amortisatsioon), tooresainete-, müügi-, administratsiooni-, kinnitamis-, reklaamikulud, riigimaksud jne., väljaminekud tööliste sotsiaal-olukorra parandamiseks, tagavara-kapitali kulud jne. Et tooresainete hinnad alatasa tõusevad, siis soovitavad asjatundjad arvestada 10—20% võrra kõrgemaid ostuhindu ja samuti ka müügi-kulusid.

Tehnilised kulud oleksid: ehituste-, tehnilise sissesea du, mehaan. jõu ja soojusekulud, tööliste ja ametnikkude palgad, väljaminekud mitmesuguste abiainete, paranduste ja remontide peale jne.

Suurt osa etendavad ehitused ja sisseseaded, ja neisse ei tohi mahutada rohkem kapitali, kui on tarvilik nende puht-tehnilise otstarbeko hasuse seisukohalt. Jõu- ja soojusekulude kohta on sageli usaldusväär sed andmed kättesaadavad, samuti ka tööliste ja ametnikkude palkade suhtes. Hoolsat ja igakülgs et käsitlemist ja kaalumist nõuab viimane küsimus neil kordadel, mil palgad etendavad olulist osa kauba omahinnas. Abiainete, paranduste jne. tabav määramine eeldab häid praktilisi kogemusi käesole val alal ja nende kulude mõju omahinnasse ei tohitaks hinnata teisejärguli seks, sest et sageli just neist oleneb puhaskasu suurus.

Loendatud andmete põhjal kalkuleeritud kauba omahinnale tuleb siis veel n. n. kindlustusteguri arvel teatav protsent juurde panna ette nägemata, erakorraliste kulude likvideerimiseks. Sääraseid kulusid võivad

põhjustada näit.: masinate ja aparaatide rikkimine, müügi takistused, ostjate maksuvõimetus, ametnikkude ja tööliste vahetused, tööseisak materjalide või turu puudusel, vananenud sisseseadu-osade asendamine uute, parematega, moe ja maitse muutumised, veokulude tõus, seaduste teisendamine, streigid jne. Lisa suurus oleneb eeskätt tööstuse loomusest, ja nii tähtis kui on ühelt poolt selle kindlustusteguri arvestamine, nii raske on teiselt poolt ta õige hindamine, kui puuduvad head kogemused vastaval alal.

Kui tööstuse asutamine on vastutusrikas ülesanne, siis nõuab ta edaspidine organiseerimine, korrashoid ja arendamine juhtivate isikute alalist ja väsimatut jõupingutust. Juhtivate jõudude vaimline energia, organiseerimisvõimed, leidlikkus, oskus valida kohaseid kaastöölisi ja osavus ümherkäimises inimestega esinevad otsustava tähendusega teguritena iga tööstuse arenemisel. Tulunduslikult seisukohalt on juhatuse eesmärk — „ülesseatud resultaate saavutamine võimalikult lühema aja vältel, vähema materjalide ja abinõude kulutamisega ja rahuldava tasuvusega, ning otstarbekohaselt kasutada vabanenud kapitali tööstuse edaspidiseks arendamiseks“. Arendamine võiks olla töötamisviiside ja tingimuste parandamise või produktiooni laiendamise alal — kas kauba hulga või mitmekesisuse suhtes¹⁾.

Toodangu suuruse ja ettevõtte tasuvuse vahel puudub kindel vahekord, ja arvamine, nagu oleks suurem tööstus iga kord ka kasulik, on selles ulatuses ekslik. Võib oletada, et igal üksikul tööstusel peaks õieti olema mingi optimaalne produktiooni suurus, mille juures saadakse kõige parem tasuvus. On siis tööstuse suurus niivõrt kasvanud, et ühe isiku võimest ei jätku enam täielikuks ülevaateks ja üksikute osakondade koordineerimiseks, siis on vist sellest optimaalsest suurusest üle mindud.

Iseenesest mõista on suurtööstuse tulunduslik positsioon ikkagi paremini kindlustatud, sest ta on tegur, mida tuleb arvestada rahvatulunduslikus elus.

Kui tööstuse hiigla-arenemine toimus möödunud sajandi vältel vabas võistluses, siis on uuemal ajal teised tendentsid päevakorraks tõusnud. Igas võistluses on ju paratamata teatavate tulunduslike väärtuste hävitamine; nende hävitamisnähtuste ärahoidmiseks tekkisid üksikuis riikides trustid-kontsernid jne. toodangu ja hindade reguleerimiseks ja turgude otstarbeliseks omavaheliseks jaotamiseks. Viimasel ajal püütakse sarnaste üle-maailmsete organisatsioonide loomise poole ja on raske ette näha, kuivõrt need kavatsused on suuremas ulatuses teostatavad, sest et nad kokku põrkavad riiklike tulundusliku sõltumatuse huvidega.

1) On huvitav, et P.-Amerikas, mis esineb tänapäev kõige vägevama tööstusriigina, on tööstuse organiseerimine orienteeritud teise põhimõtte järgi. Hiigla-loodusvarade puhul mängib seal materjalide kokkuhoidmine väiksemat osa ja pearõhku pannakse produktiooni kiirusele, inimese tööjõu kokkuhoidmisele ning ekstensiivsele kasutamisele ja võimalikult odava kauba produtseerimisele.

Tulunduslikkudel küsimustel on tööstuses otsustav tähendus ja rahvatulunduslikult seisukohalt on õigustatud öieti ainult nende tööstuste olemasolu, mis töötavad teatava rahuldava tasuvusega. See põhimõte peaks selge olema kõigil isikuil, kes teotsevad tööstuses kõrgemate ametnikkudena, ja igaühel on kohus ja võimalus kaasa aidata selle eesmärgi saavutamisel.

Ses lühikeses kokkuvõttes on püütud esile tõsta neid momente, millel on eeskätt mõõduandev tähendus tööstuste asutamisel, korraldamisel ja arendamisel.

Tööstuse väsimata arendamine kindlustab ta olemasolu, ja võimalusi arendamiseks on lõpmata palju; seisak aga tähendaks tagurpidi-minekut.

Esimese osa sisu.

	Lk.
Veetehnoloogia	5—10
Tarbevee puhastamine, 6. Joogivee puhastamine, 8. Reovete hävitamine ja parandamine, 9.	
Soojus ja põletusained	11—19
Põletusained, nende loomus ja kasutamine, 12. Põlemine ja küttesüsteemid, 16.	
Põletusainete tehnoloogia	19—24
Kivi-, pruunsöe, puude ja turba destilleerimine, 19. Vedelate põletusainete tehniline saavutamine, 23. Põlevgaaside tehniline valmistamine, 26.	
Aurukatlad ja jõumasinad	24—34
Kõrgerõhumise aurukatlad, 31. Elektri aurukatlad, 31. Jõumasinad, aurumootorid, 32. Plahvatus- ja põlemismootorid, 32. Veeturbid ja tuulemootorid, 33. Jõu jaotus ja edasiandmine masinatele ja aparaatidele, 34. Soojus- ja jõujaama kontroll, 34. Probleemid jõu saavutamise alal, 34.	
Katalüüs ja katalüütilised protsessid	35—57
Väävelhappe tööstus, 37. Kontakt-väävelhappe valmistamine, 41. Salpeeterhappe ja teised lämmastikuühendid, 43. Frank-Caro NH_3 valmistamise viis, 47. Soolahappe ja kloori valmistamine, 48. Mõnede orgaaniliste ühendite katalüütiline valmistamine, 49. Atseetaldehüüd, äädikhape ja etüülalkohol, 50. Rasvade ja õlide katalüütiline hüdreerimine, 51. Süsivesinikkude hüdreerimine, 53. Õlide katalüütiline oksüdeerimine, 54. Rasvainete seebistamine rasvahapeteks ja glütseriiniks, 56.	
Karbohüdraatide tehnoloogia	58—80
Tselluloos ja tselluloositööstus, 59. Paberitööstus, 62. Otsekohene metsasaaduste kasutamine, 65. Tärklisetööstus, 66. Suhkrutööstus, 71. Tärklisesuhkru- ja siirupitööstus, 73. Sünteetilised magusad ollused, 79.	
Tehniline mikrobioloogia ja entsümolooia	80—89
Pärmide toitmine ja ainevahetus, 82. Kasvamine ja sigimine, 82. Puhtkuultuur, 83. Bakterid, 83. Hallitusseened, 84. Entsüümid, nende loomus, katalüütiline iseärasus ja võime, 85. Entsüümide algupära ja keemiline loomus, 86.	

Käärimistööstused	89—101
Ollepruulimine, 89. Linnaste kuivatamine ja küpsetamine, 91. Meskimine ja virde keetmine, 92. Virde ärakäärimine, 92. Etüül- alkoholi valmistamine, 93. Linnaste kasvatamine, 94. Pärimi valmis- tamine, 95. Meskikäärimine, 95. Destilleerimine, 97. Puhaspiiri- tus, 98. Teised piirituse valmistamise viisid, 99. Veinitööstus 100. Presspärimi-tööstus, 100.	
Kiudainete tehnoloogia	102—113
Tselluloosi kiudained, 102. Puuvill, 102. Linad, 103. Proteiin- kiudained, 104. Kitse- ja kaamelkitse villad, 104. Loomulik siid, 104. Tehnilised kiudained, 105. Chardonnnet viis, 106. Viskoos-siid, 106. Vase-siid, 107. Atsetaatsiid, 107. Ketramistööstus, 107. Kudumis- tööstus, 108. Värvide õpetus, 109.	
Rasvainete tehnoloogia	114—126.
Taimerasvad ja õlid, 116. Loomade rasvad ja õlid, 117. Spetsiaal-rasvained, 117. Tehniline rasvahapete ja rasvade valmista- mine, 117. Vaha-ained, 118. Rasvade ja õlide seebistamine, 118. Seebitööstus, 120. Kuivavad õlid ja nende kasutamine, 124. Vär- nitsa keetmine, 124. Lakkide tööstus, 125. Määreõlid, nende loo- mus ja valmistamine, 125.	
Kõrgete temperatuuride tehnoloogia	126—144
Tsemenditööstus, 127. Tsemendi omadused ja katsumine, 131. Teised hüdraulilised sideained, 131. Keraamika ja savitööstused, 132. Harilikud, tulekindlad jne. telliskivid, 134. Vormitud ja valatud kivi- kaup, 136. Klaasitööstus, 139. Klaaside koosseisud, 141.	
Metallide tehnoloogia	144—159
Vahu ujumis-floteerimisviis, 145. Raua tehnoloogia, 147. Metallograafilised pildid, 151. Tegelik raua metallurgia, 152. Kõrg- ahi, 153. Malmi tehnoloogia, 155. Teraste tehnoloogia, 156. Alu- miiniumi valmistamine, 160.	
Mõnd tööstuste asutamise ja korraldamise kohta	161

Parandused.

lk.	rida	trükitud:	parandada:
8	43	SO'_3	SO'_4
9	38	(enesepuhastamisest)	enesepuhastamisest
10	23	Adamas	Adams
24	15	18-atm.	8 atm.
30	35	$k = 1 \square m$	$u = 1 \square m$
31	7	väljavoolava auru	väljavoolav aur
45	19 joon.	NH	NH_3
58	36	kloroformi	klorofüllli
72	11	lahust	lahust,
73	28	d	a
75	3	sajast	sajast kg
87	28	suurema	ja suurema
97	30	ökonoomia puhul“.	ökonoomiaga“.
97	44	P	D
104	23	„muugo“	„mungo“
118	1	osoniidi;	osoniidi
123	24	(Broyense)	(Broyeuse)
126	14	stabiiseerivaid	stabiliseerivaid
