

PSRS AUGSTĀKĀS IZGLĪTĪBAS MINISTRIJA
LATVIJAS VALSTS UNIVERSITĀTE
МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ СССР
ЛАТВИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ZINĀTNISKIE RAKSTI УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ

V

ĶĪMIJAS ZINĀTNES
ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

LATVIJAS PSR ZINĀTŅU AKADEMIJAS IZDEVNIECĪVA
ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК ЛАТВИЙСКОЙ ССР

PSRS AUGSTĀKĀS IZGLĪTĪBAS MINISTRIJA
LATVIJAS VALSTS UNIVERSITĀTE
МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ СССР
ЛАТВИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ZINĀTNISKIE RAKSTI УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ

SĒJUMS
V
ТОМ

LATVIJAS PSR ZINĀTŅU AKADEMIJAS IZDEVNIECĪVA
ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК ЛАТВИЙСКОЙ ССР
RĪGĀ 1952 RĪGA

Redakcijas koleģija: profesors ķīmijas zinātņu doktors *G. Vanags* (atbildīgais redaktors), docente ķīmijas zinātņu kandidate *V. Sergejeva*, LPSR ZA īstenā locekle profesore ķīmijas zinātņu doktore *L. Liepiņa*, profesors ķīmijas zinātņu doktors *A. Ieviņš* un docents ķīmijas zinātņu kandidats *J. Sauka*.

Редакционная коллегия: профессор доктор химических наук *Г. Я. Ванэг* (ответственный редактор), доцент кандидат химических наук *В. Н. Сергеева*, действительный член АН ЛССР профессор доктор химических наук *Л. К. Лепинь*, профессор доктор химических наук *А. Ф. Иевиньш* и доцент кандидат химических наук *Я. Я. Саука*.

ĶĪMIJAS ZINĀTNES
ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

KOKMATERIAĻU ANTISEPTIZĒŠANAS JAUTĀJUMS LATVIJAS PSR

Prof. Dr. Arv. Kalniņš,

LPSR Zinātņu akadēmijas īstais loceklis

Buržuaziskajā Latvijā kokmateriālu antiseptizēšanai neveltīja gandrīz nekādas vērības. 1940. g., nodibinoties padomju varai, bija jākonstatē, ka no visām dzīvojamām ēkām, kas laukos bija celtas pēc 1920. g., ap 40% bija inficētas ar slapjo ēku piepi *Merulius lacrymans*. Piepju postījumi nebija mazāki arī bieži apdzīvotajās vietās laukos un mazākās pilsētās. Pat lielākajās pilsētās līdz 15% jaunceltņu cieta no visbīstamākās slapjās ēku piepes *Merulius lacrymans*. No 1920. g. līdz 1940. g. koksni sadalošās piepes bija nodarījušas Latvijas dzīvokļu fondam ap 25 miljoni latu lielus zaudējumus.

Agrāk Latvijā iebūvējamus kokmateriālus antiseptizēja tikai nelielā ēku skaitā, visbiežāk ar Vācijā ražotiem Dr. Volmaņa sāļiem, pēc kuru paraugiem ražoja arī dažus vietējos preparātus. Maz tika antiseptizēti arī sētu un citi stabi.

Lai iebūvētais kokmateriāls kalpotu iespējami ilgāk, Padomju Latvijā sākās nopietna cīņa pret ēku puves un koksngrauzu izplatīšanos. 1940. g. novembrī Komunalās saimniecības Tautas komisariāts sasauca īpašu konferenci, kurā zinātnieki un būvdarbu organizāciju darbinieki pārrunāja un vienojās par līdzekļiem, kādi lietojami, lai novērstu postu, kuru ēkām nodara koku puves un piejūras rajonos koksngrauži ar bīstamāko kaitēkli — ēku ūsaini (*Hyloterpes bajulus*). Konferencē vienojās arī par to, kā vislabāk sagatavot kvalificētus darbiniekus kokmateriālu antiseptizēšanai, kā apgādāt republiku ar konservētajiem līdzekļiem, par to, kas darāms jautājumu tālākai noskaidrošanai.

Vācu fašistiskie okupanti pārtrauca plašā vērienā ievadīto darbu. Okupācijas laikā ēku puvi un koksni bojātāji kukaiņi savairojās ļoti lielā skaitā. Kara laikā bojātie jūmti un ēku neuzmanīgā ekspluatācija radīja iespēju ēku puves visbīstamākajām formām plaši izplatīties lielākajās pilsētās, ieskaitot arī Rīgu. Tādēļ arī valdība drīz pēc republikas atbrīvošanas ar sava 1945. g. 29. septembra lēmuma 18.—21. paragrafu uzliek ministrijām un republikas celtniecības un projektēšanas organizācijām par pienākumu pievērst nopietnu uzmanību kokmateriālu ekonomijai. Arhitektūras pārvaldei pie Latvijas PSR Ministru Padomes uzlikts par pienākumu:

a) sastādīt un izdot instrukciju par kokmaterialu patēriņa normām celtniecībā un par pieļaujamo atkāpšanos no ugunsdrošās būvniecības;

b) izstrādāt un izdot instrukciju, kurā noteikta ēku standartizētu koku daļu lietošana; paredzēti gadījumi, kad celtniecībā lietojami konservēti kokmateriali; krāsnis, virtuvju pavardi un plītis mūrējamas tikai jaunāka, racionalāka tipa, kas patērē mazāk kurināmā materiala; noteikti cīņas līdzekļi pret ēku puvi, ķirmjiem un citiem koksnes kaitēkļiem, vajadzības gadījumā veicot kaitēkļu perēkļu iznīcināšanas darbu uz attiecīgā objekta īpašnieka rēķina.

Latvijas dzelzceļu pārvaldei, PSRS Sakaru ministrijas pilnvarotajam Latvijas PSR, Soseju pārvaldei («UŠOSDOR»), Latvijas PSR Iekšlietu ministrijai un Galvenajai ceļu pārvaldei pie Latvijas PSR Ministru Padomes uzlikts pienākums ceļu būvniecībā, atjaunošanā un remonta darbos, tiltu, sakaru līniju u. tml. celtniecībā lietot tikai ar piemērotiem konservēšanas līdzekļiem piesūcinātus kokmaterialus.

Latvijas Valsts universitātes ķīmijas fakultātes un Latvijas Lauksaimniecības akadēmijas mežsaimniecības fakultātes mācības spēki kopā ar Latvijas PSR Zinātņu akadēmijas Mežsaimniecības problēmu instituta zinātniekiem jau ar 1945.—1946. gadu sāka plaši pētīt kokmaterialu antiseptizēšanas darbu racionalizācijas iespējas. Sevišķi daudz strādāts pie jaunu koksnes konservēšanas līdzekļu meklēšanas.

Sis jautājums ir aktuāls visā pasaulē, jo kokmaterialu patēriņš strauji pieaug, bet mežu platības kapitalisma zemēs arvien vairāk samazinās. Jāsaka, ka ārpus Padomju Savienības robežām pēdējos gados nav ieteikts daudz tādu līdzekļu, kas vispār nopietni vērtējami no kokmaterialu antiseptizēšanas prakses viedokļa.

Tā, piemēram, ieteic kokmaterialus konservēt ar fluorkaliju, ar PSR Savienībā jau ļābi sen lietoto fluoramoniju un fluorcinku. Tie visi ir principā ļābi antiseptizētāji līdzekļi, bet tie daudzkārt dārgāki par nātrija silikofluorīdu un nātrija fluorīdu, ko visplašāk lieto pie mums. Tāpēc nemaz nav domājams, ka tos izdosies ieviest plašākā praksē. Līdzīgs liktenis pāreģojams arī magnija un cinka silikofluorīdiem, kuru vienīgā priekšrocība ir tā, ka tie nedod neaktīvus savienojumus ar kaļķiem un tādēļ tos var lietot arī gadījumos, kad konservētais kokmaterials saskaras ar stukaturu vai tikko celtu mūra sienu.*

Dārgi iznāks arī maisījumi no silikofluorskābes sāļiem ar pīridīnu, dibutilamīnu vai 6-eteksi-2-aminobenzotiazolu. Arī arsensāļu lielāka piedeva ne tikai padara antiseptizējošos sastāvus kaitīgus cilvēka veselībai, ja tos, piemēram, lieto dzīvojamo ēku koku daļu antisepti-

* Sk. arī Мельников Н. Н., д-р хим. наук, Химические средства preservation древесины, «Химическая промышленность», 1950, № 6, 181.—185. lpp.

zēšanai, bet tos arī ievērojami sadārdzina. Ļoti dārgi iznāk arī sastāvi, kuros lielāka chromsāļu vai dzīvsudraba sāļu piedeva. No pēdējiem visaktīvākie ir etildzīvsudrabchlorīds, etildzīvsudrabfosfats, etildzīvsudrabtetraborāts, etildzīvsudrabsulfāts, etildzīvsudrabpenta-chlorfenolāts, metildzīvsudrabnitrāts u. c. Daži no šiem savienojumiem vēl atšķaidījumā 1:50 000 aiztur koksnī sadalošo sēņu attīstību.

Ir arī daži ieteikumi lietot fenilborskābi, kura vēl 0,06—0,1% koncentrācijā apturot sēņu ārdošo darbību koksnē.

Liekas, ka plašāka nozīme varētu būt tikai tādiem stabiliem minerāl sāļiem vai organiskiem savienojumiem, kas spētu aizstāt kreozotēļļu dzelzceļa gulšņu, dažādu stabu un tiltu konstrukciju koku antiseptizēšanā, t. i., kas neizskalotos no koksnes, kura novietota zem klajas debess, un nodrošinātu to pret sēņu un kukaiņu uzbrukumiem.

Šajā ziņā interesants ir ieteikums lietot koksnes antiseptizēšanai vara arsenītu, kuru koksnē ievada, izšķīdinātu amonjaka ūdenī. Pēc amonjaka iztvaikošanas koksnē nogulsņējas arsenskābais varš, kas no koksnes neizskalojas un to ilgstoši pasarga kā no sēņu, tā arī kukaiņu bojājumiem.

Ar organiskiem šķīdumiem koksnē ievada spēcīgas antiseptizētājas vielas — salicilanilīdu un 4-chlorosalicilanilīdu, arī dažus vara un cinka sāļus, bet visi tie izmaksā ļoti dārgi.

Izcilu vietu atklāto koku konstrukciju antiseptizēšanā kā piemēram, tā arī dažās citās valstīs ieņem tā sauktie kombinētie antiseptiskie sastāvi. Tā, piemēram, pazīstamais nātrija fluorīds, kuru uzskata par pavisam nepiemērotu zem klajas debess novietotu kokmateriālu antiseptizēšanai, kļūst daudz vērtīgāks, ja tam, kā to redzam «Uralita» sastāvā, pievieno dinitrofenolu vai dinitrofenolnātriju. Vēl grūtāk izskalojami sastāvi, kur nātrija fluorīdam pievienots nātrija arsenāts un nedaudz nātrija dichromāts.

Pieredze Latvijas PSR rāda, ka pēc osmozes vai cita kāda paņēmiena ar nātrija fluorīda, nātrija arsenāta un dinitrofenolnātrija maisījumu piesūcināti stabi vēl pēc 12—15 gadiem satur zināmu šo sāļu vairumu. Nav arī noticis neviens cilvēku saindēšanās gadījums, šos sāļus lietojot, un tāpēc nopietni jāapsver jautājums, vai aizliegums lietot kokmateriālu antiseptizēšanai arsena sāļus nav atstājams vienīgi gadījumam, kad tiek antiseptizēti dzīvojamu telpu kokmateriāli. Šinī gadījumā arī pēc būtības nav nekādas vajadzības kaut kā uzlabot nātrija fluorīda īpašības.

Padomju Savienībā kokmateriālu antiseptizēšanas jautājumus pētī, veļtjot vislielāko vērtību tam, lai koksnī konservējošie līdzekļi nebūtu pārāk indīgi un lai tie pēc iespējas būtu tādi, kurus samērā viegli iegūt, vislabāk no kādiem līdzšinējiem rūpniecības atkritumu produktiem. Plaši pētījumi tiek veikti, lai uzlabotu iespējas lietot nātrija silikofluorīdu (Na_2SiF_6), atvieglējot tā izšķīdināšanu ūdenī u. tml. Sīki pētī arī koksnes piesūcināšanas procesus un antiseptizē-

šanas tehnikas uzlabošanas iespējas. Tā, piemēram, atrasts, ka gadījumā, ja mēs kopā lietojam vairākas antiseptizējošas vielas, tad to iedarbība var būt vai nu pastiprināta, vai pavājināta. V. Petri atradis likumības, kas dod iespēju paredzēt, kādi maisījumi būs noderīgi praksē kaitīgo sēņu sekmīgākai iznīcināšanai. Interesants ir arī konstatējums: ja koksne ievadāmajam šķīdumam pievienojam ap 2% $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, tad šāds šķīdums koksne parasti iesūcas trīs līdz četrreiz ātrāk par parasto. Tāpat, ja kokmateriāls pirms antiseptizēšanas piesūcināts ar NH_3 gāzi, arī tad ievadāmais šķīdums iesūksies koksne daudz ātrāk.

Daudz PSR Savienībā tiek strādāts, lai uzlabotu praksei sevišķi nozīmīgo mitru kokmateriālu antiseptizēšanas tehniku. Labus panākumus šajā virzienā guvis techn. zin. kand. D. Lektorskis* un A. Folomins ar savu augstas temperatūras «karsti-auksto vannu» metodi, pie kuras «karsto vannu» temperatūra ir ap 160—170°, bet «auksto vannu» — ap 70—75°.

Zāģēto kokmateriālu nodrošināšanai pret zilēšanas sēnītēm un citiem bojājumiem S. Goršins un P. Rikačevs radījuši jaunu antiseptisko līdzekli «GR-48». Tas satur vairākas vielas, no kurām katra sevišķi iedarbīga uz vienu no bojātājam sēnītēm, bet kopumā tās nodrošina koksni pret kaut kuru bojājumu, kaut arī līdzekli lieto tikai 1—1,5% koncentrācijā. Preparata variants «GR-48 B» sevišķi noderīgs lapu koku materiālu antiseptizēšanai.**

Plaši izpētīta pie mums iespēja lietot augstfrekvences elektrisko strāvu dzelzceļa gulšņu un citu kokmateriālu antiseptizēšanai.

Noskaidrots, ka arī gāzģeneratoru un kūdras darvas labi noder kokmateriālu antiseptizēšanai, ja tās iepriekš apstrādātas ar hlora gāzi.

Izstrādāta augošu lapu koku (apšu, alkšņu, bērzu u. c.) antiseptizēšanas tehnika: uz 1 m³ koksnes jāievada 4—4,5 kg nātrija fluorīda vai 5—10 kg vara sulfāta. Antiseptisko vielu zudums lapās, zaros un saknēs nepārsniedz 3—4%. Augošos kokos ievadāmo šķīdumu koncentrācija ir ap 1%.***

Liela nozīme ir prof. Dr. A. Silvestrova konstatējumam, ka ēku puvi, kas ieviesusies būvēs, var apturēt un iznīcināt bez konstrukcijas atsegšanas ar karsta gaisa ievadišanu. Bojājumu apkārtne ievada līdz 100° sasildītu gaisu. Koksne sasilst līdz apm. 80°, un slapjā ēku piepe pēc 1½—6 stundu ilgās karstā gaisa ievadišanas (aparāts konstrukcijā iespējams vismaz 500—600 m³ karstā gaisa

* Труды Института леса АН СССР, т. VI, Изд-во АН СССР, 1950, 90.—144. Ipp.

** Вакин А. Т., проф., Новые антисептики и способы антисептирования древесины, «Вестник Академии наук СССР», 1950, № 12, 62.—66. Ipp.

*** Молотков П. И., аспирант, Пропитка на корню осины и ольхи, Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата наук, Воронежский лесотехнический институт, Воронеж, 1951.

stundā) aiziet bojā. 1 m² grīdas vai sienas laukuma remonts Ļeņingradā izmaksājis 1—13 rubļu, kur parastais remonts izmaksātu ap 45 rubļi.

Latvijas PSR pētījumos interesanti rezultāti gūti, lietojot par antiseptizētāju vielu darvas tecinātavu darvas etiķūdeni, kuru līdz šim parasti izlēja.* Tas ir spēcīgs antiseptizētājs līdzeklis, un to ieteicams plaši lietot, tomēr iepriekš neitralizējot darvas ūdenim piejaukto etiķskābi ar gāzu fabriku amonjaka ūdeni vai arī ar mehānisko darbnīcu dzelzs atkritumiem. Etiķskābes korodējošo iespaidu uz dzelzi var arī ievērojami ierobežot, ja darvas ūdenim, kā to konstatējis savā diplomdarbā «Korozijas samazināšana darvas etiķūdenī» A. Vēveris un diplomdarbā «Darvas etiķūdens un selena savienojumu piemērošana dzelzceļu gulšņu konservēšanā» J. Kobļakova, pievieno nedaudz arsena sāļu, borskābes, boraka vai kalija ferociānida, kura noderību mēs esam pārbaudījuši.

Labs antiseptizētājs līdzeklis ir arī selens un tā savienojumi, kā to konstatējis techn. zin. kand. doc. K. Švalbe. Tomēr tie tagad vairs nav sēru pārstrādājošās rūpniecības atkritumi, un šo atzinumu praksē būs jau grūtāk pielietot. Labi rezultāti kā pie mums, tā arī citās republikās jau ilgu laiku gūti kokmaterialu antiseptizēšanā, lietojot pīrita izdedžus, tomēr rezultāti nav pilnīgi stabili un pašlaik vēl tiek noskaidrots, kuras izdedžu sastāvdaļas ir vērtīgākas no kokmaterialu antiseptizēšanas viedokļa.

Viena no interesantākajām domām ir kokmaterialu antiseptizēšanā visos gadījumos iztikt ar fluorsāļiem resp. natrija fluorīdu vai natrija silikofluorīdu. Lai no koksnes ar ūdeni ātri izskalojamie sāļi tik viegli neizskalotos, fluorsāļus koksnei ievada ar bituma emulsijas pastu.

Iedarbīgo ziežu pagatavošanai lieto ūdenī šķīstošās antiseptiskās vielas un kādu saistvielu — parasti bitumu vai mazāk svarīgos gadījumos tā maisījumu ar sulfilsārnu ekstraktu. V. Popovs bituma pastas lieto pat gulšņu antiseptizēšanai; viņš konstatējis, ka apm. triju mēnešu laikā visa koksnes apļieva piesūcas ar antiseptisko vielu.

Līdz šim tomēr bituma emulsijas vienmēr ražoja ar lielāku (ap 25%) petrolejas vai kādas eļļas piedevu, kas darbu ļoti sadārdzināja. Tagad zinātniskais līdzstrādnieks M. Kalniņš atradis iespēju antiseptiskās emulsijas gatavot tikai no bituma, ūdens un antiseptiskās vielas kāda emulgatora klātbūtnē. Strādājot ar jauno paņēmieni, agrāk bituma šķīdināšanai lietotos organiskos šķīdinātājus faktiski aizstāj ūdens, un šī paņēmiena pielietošana izmaksās daudz lētāk par agrāk ieteikto. Inž. M. Kalniņš šim paņēmienam ieguvis arī autora apliecību (Nr. 431291), un tagad jaunā emulsija tiek pārbaudīta plašākā praksē.

* Prof. Dr. Arv. Kalniņš un techn. zin. kand. doc. K. Švalbe Jauni koksnes konservēšanas līdzekļi, «Latvijas PSR ZA Vēstis», 1948., Nr. 11 (16), 83.—99. lpp.

Emulsijas iegūšanai rūpniecībā var ņemt:

Naftas bitums ar kušanas temperatūru 30—40°	53,0%
Kaustiskā soda (uz 100% rēķinot)	0,25%
Priedes vai egles darva	2,0%
Nātrija fluorīds	0,5%
Ūdens	44,25%

Emulsiju gatavo katlā, kas apgādāts ar spēcīgu maisītāju ierīci, kura dod ap 120 apgriezīnu minūtē. Katlam ir dubultas sienas, un to var apsildīt ar ūdens tvaikiem vai atdzesēt ar aukstu ūdeni. Katlā ielej (līdz trešdaļai no tā tilpuma) ūdeni un pievieno paredzēto sodas un nātrija fluorīda daudzumu, sasilda līdz 95° un laiž darbā maisītāju ierīci. Pēc tam pievieno darvu.

Otrā katlā uzsilda līdz 120—125° bitumu un tad lēnā strūkļīnā, maisītājam visu laiku strādājot, pievieno to pirmā katla saturam. Pirmā katla apsildīšanu (uzturot temp. 90—95°) un tā satura maisīšanu turpina vēl 30 min. pēc visa bituma pievienošanas, pēc tam pārtrauc apsildīšanu, bet maisīšanu turpina līdz emulsijas atdzišanai un iepildīšanai mucās. Emulsijas pH vēlams ap 8, jo tikai tad tā būs pietiekami stabila.

Bituma emulsijas var gatavot arī šādā sastāvā:

Naftas bitums, marka III	54,0%
Kaustiskā soda (uz 100% rēķinot)	0,03%
Kazeīns	0,57%
Šķidrās stikls, 38° Be	1,00%
Koloidālie māli (māli «Kil»)	2,00%
Nātrija fluorīds	0,50%
Netīritais fenols (karbolskābe)	1,00%
Ūdens	40,90%

Ja nevar iegūt koloidālos mālus, tad emulsiju var gatavot arī no šādām sastāvdaļām:

Naftas bitums, marka III	54,00%
Kaustiskā soda	0,03%
Kazeīns	0,57%
Šķidrās stikls	1,00%
Nātrija fluorīds	0,50%
Netīritais fenols resp. krezoteļa	1,00%
Ūdens	42,90%

Pēdējo divu sastāvu emulsijas gatavo līdzīgi iepriekšējai. Kazeīna šķīdināšanai atsevišķā traukā ielej piecreiz vairāk ūdens nekā šķīdināmā kazeīna tilpums. Ūdenim pievieno kaustisko sodu un, kad pēdējā izšķīdusi, pievieno samalto kazeīnu; sastāvu labi izmais un atstāj vienu stundu stāvēt. Pēc tam gatavo emulsiju, kā agrāk aprakstīts, pievienojot karstam pārējo vielu maisījumam sasildīto naftas bitumu.

No šādām rūpnieciskā kārtā pagatavotām bituma emulsijām darba vietā jau pagatavo kokmateriālu antiseptizēšanai piemērotas pas-

tas. Pastas gatavo vienā paņēmienā tikai tik daudz, cik iespējams vienā dienā izlietot. Kokmaterialu antiseptizēšanai lietoto pastu sastāvs:

Bituma emulsija	100 daļu
Ūdens	150 „
Antiseptiskā viela (natrija fluorīds, «Uralīts», natrija silikofluorīds u. tml.)	160 „

Pastu uz kokmaterialiem nevajag triept lietainā laikā, bet arī uz pilnīgi sausas kokmaterialu virsmas to grūti uztriept. Pēdējā gadījumā antiseptizējamās kokmaterialus vispirms apsmidzina ar ūdeni. Uz katra kvadrātmetra parasti uzliež, raugoties pēc antiseptizējamā objekta prasībām, ap 0,5 kg pastas.

Lai ūdenī šķīstošās antiseptiskās vielas grūtāk izskalotos, tiklīdz pasta apžuvusi, to noklāj ar nedaudz atšķaidītas minētās bituma emulsijas 0,5 mm biezu hidroizolācijas kārtu.

Šim nolūkam uz katra kvadrātmetra kokmaterialu virsmas jāizlieto ap 0,4 kg bituma emulsijas parastās eļļas krāsas biežumā.

Antiseptisko vielu saturošai pastai bez fluorsāļiem ir izdevīgi pievienot nedaudz kāda krezolu vai fenolu savienojuma, lai pastiprinātu pastas konservētājas spējas.

Bituma ūdens emulsijas varēs labi izlietot arī pludināšanai nozīmēto koku kļuču galu noziešanai gadījumos, kad vēlams pludināmos materialus pasargāt no pārmērīgas piemirkšanas ūdenī. Jau tagad plašāk mēģina arī elektrības vadu, telefonu un telegrafa koku stabu, kā arī apses un citu mīksto koku sētas stabu antiseptizēšanu ar minētajām bituma pastām.

Plaši tiks pārbaudītas arī vairākas jaunieteiktās koksni antiseptizējošās vielas, reizē uzlabojot pārbaudes metodiku, pie kuras Latvijas republikā strādājis tehn. zin. kand. K. Švalbe, LVU ķīmijas fakultātes diplomande V. Kuzmina, veicot diplomdarbu «Pārbaudes metodikas izstrādāšana koksnes konservētāju vielu izskalošanai no konservētās koksnes», un diplomande L. Naķele, strādājot diplomdarbu «Cerezana, dichlorkrezolnatrija, sudraba nitrāta un tā maisījuma ar natrija fluorīdu noderīguma pārbaude koksnes konservēšanai». Jau ilgāku laiku arī pie mums atrasta iespēja pagatavot labu karbolineju koksnes konservēšanai no dažādām chlorētām koku un c. darvām.

Sakarā ar šiem darbiem paredzēts arī pārbaudīt dažu Latvijas Valsts universitātes ķīmijas fakultatē jaunsintezēto vielu koksni konservējošās īpašības.

Ievērojot mūsu straujo celtniecību un pieaugošo pieprasījumu pēc koksnes, tās izturības paildzināšanai ir izcila nozīme. Techn. zin. kand. D. Lektorskis aprēķinājis, ka PSRS ikgadējais koksnes patēriņš, ja mēs kokmaterialus nemaz neantiseptizētu, būtu par 6,5 milj. m³ lielāks. Padomju Savienībā pret puvi ik gadus jānodro-

šīna vairāk nekā 100 milj. m³ koksnes un tieši antiseptizēšana nepieciešama apm. 10 milj. m³ koksnes.*

Ja mēs, piemēram, nekonservētu dzelzceļa gulšņus, tad tikai ātrāk sapūstošo gulšņu sagatavošanai vien PSR Savienībai ik gadus būtu lieki jāpatērē divi līdz trīs miljoni darba dienu. Tik liela ir jautājuma tautsaimnieciskā nozīme, un tādēļ arī tā zinātniskajai pētniecībai nepieciešams ierādīt pienācīgu vietu.

ВОПРОСЫ АНТИСЕПТИРОВАНИЯ ДРЕВЕСИНЫ В ЛАТВИЙСКОЙ ССР

А. Калниņш

ВЫВОДЫ

Невнимание к вопросам консервирования древесины в буржуазной Латвии привело к значительному распространению домового грибка *Merulius lacrymans*. Только при советской власти начались широкие исследования в целях поиска новых путей для серьезной борьбы с этим грибком. Было найдено, что антисептиками могут быть также нерастворимые в воде соединения, как, например, коллоидный селен.

Для практики большое значение как антисептики могут иметь продукты пирогенетического разложения древесины: хлорированные древесные смолы и подсмольная вода. Чтобы последняя не могла оказывать корродирующее действие на металлы, необходимо нейтрализовать уксусную кислоту или ослабить ее корродирующее действие добавлением боратов, мышьяковых соединений, желтой кровяной соли и т. п.

Большое значение для практики имеют водные битумные эмульсии, которые могут давать хороший эффект консервирования древесины, если к ним добавить фтористый натрий или другие антисептирующие древесину вещества. Для предотвращения выщелачивания растворимых в воде соединений покрытие, содержащее антисептик, необходима покрыть слоем водной битумной эмульсии, не содержащей антисептика.

Хороший концентрат водной битумной эмульсии получается, если берем:

битума нефтяной марки III	54,00 % ¹
каустической соды	0,03 %
казеина	0,57 %
жидкого стекла	1,00 %
фтористого натрия	0,50 % ¹
креозотного масла или неочищ. карболки	1,00 % ¹
воды	42,90 % ¹

Его можно разбавлять водой, и к нему добавлять фтористый натрий.

* Sk. В а к и н А. Т., проф., Новые антисептики и способы антисептирования древесины, «Вестник Академии Наук СССР», 1950, № 12, 62.—65. 1pp.

D. MENDELEJEVS —
KLASISKĀS VALENCES TEORIJAS PAMATLICEĪJS

Prof. Dr. A. Kešāns

1. VALENCES TEORIJAS RAŠANĀS UN MALDU CEĻI

Viena no ķīmijas centralajām problemām ir valences teorija. Valences jēdziena nepieciešamība radās tūlīt pēc tam, kad ķīmisko savienojumu apzīmēšanai alkīmisko hieroglifu vietā Berceļiuss XIX gadsimta sākumā ievēda tagadējos, no elementu latiniskā vai latinizētā nosaukuma atvasinātos simbolus. Vienkāršības un vieglās izpratnes dēļ šie simboli drīz vien kļuva par vispār lietojamiem. Lai ar tiem pareizi uzrakstītu molekulas formulu, ir jāzina molekulā saistīto atomu skaits un valence.

Elementa valence jeb vērtība ir tā ķīmiskās saistības mēra skaitlis ķīmiskā savienojumā. Valences jēdziens ir atkarīgs no diviem citiem — ekvivalenta un atoma jēdzieniem. Kāda elementa atomā var būt 1, 2, 3, ..., 8 veseli ekvivalenti, kas ķīmiskā savienojumā ir saistīti ar tikpat daudziem citu elementu ekvivalentiem. Tad saka, ka elementu atomi kādā dotā savienojumā ir vien-, div-, trīs-, ..., astoņvērtīgi. Zinot elementu valenci jeb vērtību kādā savienojumā un atomu skaitu un kārtību, kādā tie grupējas, var izveidot savienojuma molekulas struktūras formulu. Struktūras formulas, kas rāda, kādā kārtībā elementu atomi saistās savā starpā un veido ķīmisku savienojumu, varēja rasties tikai pēc tam, kad bija jau noteikts valences jēdziens. Organiskās ķīmijas straujā attīstība XIX gadsimta otrā pusē balstījās uz struktūras formulām, kas bija atvasinātas, pieņemot, ka ogleklis ir četrvērtīgs elements un ka ir zināma atomu grupēšanās kārtība. Bet neorganiskā ķīmija savā attīstības gaitā netika līdzī organiskajai struktūras formulu trūkuma dēļ. Lai gan neorganiskie savienojumi pēc molekulā saistīto atomu skaita visumā ir daudz vienkāršāki nekā organiskie, taču struktūras formulas neorganiskās ķīmijas mācības grāmatās sāka ieviesties tikai XX gadsimta sākumā. Tam par cēloni bija apstākļi, ka organiskajā ķīmijā izveidotais tā dēvētais nemainīgās valences postulāts, kas bija pareizs attiecībā uz oglekli (izņemot tikai dažus savienojumus) un nelielu skaitu citu elementu, tomēr bija nepareizs attiecībā uz daudziem elementiem, kas veidoja galvenokārt neorganiskus savienojumus un kam organiskajā ķīmijā bija maza nozīme. Tā neorganiskā ķīmija ilgu laiku palika bez struktūras formulām, kad organiskajā tās sen jau lietoja.

Bija vajadzīga vēl tālāka valences jēdziena attīstība. Tā saistījās ar ekvivalenta un atoma jēdzieniem, bez tam vēl ar valences noteikšanas paņēmieniem.

Pirmais izveidojās ekvivalenta jēdziens. Kopš Prusts XVIII gadsimta beigās bija pierādījis, ka ikvienam ķīmiskam savienojumam ir noteikts, pastāvīgs sastāvs, elementu ekvivalence bija viegli nosakāma. Par ekvivalentiem jeb līdzvērtīgiem uzskatīja divu elementu daudzumus, kas bez atlikuma savienojās viens ar otru vai savienojumos varēja stāties viens otra vietā. Ekvivalences mēra vienība radās tūlīt pēc tam, kad Daltonš XIX gadsimta sākumā atdzīvināja atoma jēdzienu un deva tam eksperimentāli tveramu saturu. Par ekvivalenta mēra vienību pieņēma visvieglāko — ūdeņraža atomu, un tāda šī vienība ir palikusi līdz šai dienai. Chloru apzīmēja par vienvērtīgu, tādēļ ka 1 atoms chlora savienojas ar 1 atomu ūdeņraža, veidojot HCl molekulu; skābekli — par divvērtīgu, tādēļ ka ūdens molekulā H₂O divi ūdeņraža atomi savienojas ar 1 skābekļa atomu; cinku — par divvērtīgu, tādēļ kā 1 atoms cinka varēja izspiest no sērskābes H₂SO₄ divus atomus ūdeņraža, veidojot cinka sulfata molekulu ZnSO₄.

Daudz grūtāk gāja ar atoma jēdziena resp. atomsvara precizēšanu. Dilonga un Ptī 1819. gadā atrastais likums, — ka elementa atomsvara reizinājums ar tā īpatnējo siltumu, tā dēvētais atomarais siltums, ir pastāvīgs lielums, — lielā mērā gan regulēja atomsvara noteikšanu, un ar tā palīdzību dažiem elementiem tiešām arī grozīja atomsvarus. Bet šim likumam bija zināmi daži izņēmumi: tas nederēja elementiem, kuru atomsvars bija mazs, piemēram, litijam, berilijam, boram un ogleklim, bez tam arī vēl silīcijam — ar samērā lielāku atomsvaru. Daudziem elementiem eksperimentālo grūtību dēļ īpatnējais siltums nemaz nebija noteikts vai bija nepareizi noteikts.

Molekulsvaru lielā mērā precizēja Ge-Lisaka 1808. gadā atrastais veselo tilpumu likums, kur teikts, ka gāzveida vielu tilpumi, kas reaģē savā starpā, attiecas kā mazi veseli skaitļi, un sevišķi Avogadro 1811. gadā atklātais likums (kas tajos laikos vēl bija hipoteze), ka visām gāzveida vielām vienādos tilpumos ir vienāds molekulu skaits, ja ārējie apstākļi — temperatūra un spiediens — ir vienādi. Atomsvaru tad varēja definēt kā vismazāko elementa daudzumu, kas atrodams kādā gāzveida vielas molekulsvārā. Bet abi šie likumi ilgus gadus palika neievēroti, bija it kā aizmirsti, līdz kamēr francūzis Žerars (ar vācisko uzvārdu Gerhard) ap 1853. gadu sāka neatlaidīgi prasīt, ka atomsvari un molekulsvari jā-saskaņo ar abiem šiem likumiem. Itālietis Kanidzaro (Cannizzaro) 1858. gadā parādīja, kā tas izdarāms. Taču šis samērā ne visai jaunās idejas sākumā neieguva vispārēju atzinību.

Cik jucekliģis bija stāvoklis XIX gadsimta vidū, rāda daži raksturīgi piemēri. Kopš Lavuazjē darbiem XVIII gadsimta otrā pusē

bija zināms, ka ūdens sastāvā ir divi gāzveida elementi: ūdenradis un skābeklis. Bet kā rakstāma ūdens molekulas formula? Dalton's ieteica vienkāršības principu, proti, ka ūdens molekulā 1 atoms ūdenraža ir savienots ar 1 atomu skābekļa; ūdens formula tad iznāca HO, un tādu to lietoja daudzi ievērojami ķīmiķi līdz pat 1870. gadam, lai gan tā bija pretrunā ar daudziem eksperimentāliem datiem, kas balstījās uz nupat minētajiem Avogadro un Ge-Lisaka likumiem. Ja salīdzinām tagadējo ūdens formulu H_2O ar Daltona formulu HO, tad redzam, ka skābekļa atoms agrāk bija vienvērtīgs un tā atomsvars bija 8; tas bija līdzīgs ekvivalentsvaram. Tagad skābeklis ir divvērtīgs un tā atomsvars ir 16. Tāpat sēram un ogleklim sākumā lietoja pusi no tagadējiem atomsvariem; to valence tad bija citāda un savienojumu formulas citādas nekā tagad. Tas jāņem vērā, lietojot to laiku ķīmijas literatūru.

Lai rastu skaidrību, 1860. gadā notika ķīmiķu sanāksme, kurā plaši debatēja par atomsvara un molekulsvara jēdzieniem, bet kurā nemaz nepieskārs valences jēdzienam.

Tanī piedalījās arī D. Mendeļejevs, kas toreiz tikko bija savas brīnišķīgās karjeras sākumā. Viņš karsti atbalstīja Kanidzaro un tā piekritēju uzskatus. 29 gadus vēlāk, kad Mendeļejevs jau bija savas slavas kalngalā kā pasaules izcilākais ķīmiķis, viņš par šo sanāksmi rakstīja: «Daudzi laikam vēl atminas, cik veltīga bija vēlēšanās panākt konkordatu un uz cik stingriem pamatiem stāvēja unitārās mācības piekritēji, kuru spīdošais pārstāvis bija Kanidzaro... Un, kaut gan konkordats neizdevās, tomēr sanāksmes mērķis bija sasniegts, jo pagāja tikai nedaudz gadu, kad Kanidzaro idejas bija vienīgās, kas spēja izturēt kritiku un dot atoma jēdzienu kā vismazāko elementa daudzumu, kas ietiek savienojuma daļiņās» [1]. Tādā kārtā gan bija likti neapšaubāmi pamati tagadējiem atoma un molekulas jēdzieniem, bet nebija vēl noteikta valences jēdziena.

Valences jēdziena izveidošanos sarežģīja vēl daži blakus apstākļi; tādi bija ķīmiskās saistības būtības un eksperimentāli noteikto ķīmisko savienojumu formulu struktūras izpratne. Pirmo ķīmiskās saistības teoriju mēģināja dot Berceļiuss laikā no 1812. līdz 1819. gadam. Tā bija elektrostatiska. Viņš pieņēma, ka elementu atomos ir divējādas elektrības — pozitīvā un negatīvā, kas atrodas atoma dažādos galos, līdzīgi tam, kā magnetam ir divi poli. Tādēļ to sauca arī par dualistisko teoriju. Abas šīs elektrības, pēc Berceļiusa domām, atomos neesot vienādā daudzumā: pozitīvajiem elementiem — metāliem esot vairāk pozitīvās, bet negatīvajiem elementiem — skābeklim un halogēniem vairāk negatīvās elektrības. Ķīmiskiem savienojumiem rodoties, pretējās elektrības pievelkoties un pa daļai «neitralizējoties». Taču skābēs paliekot vēl pāri negatīvā elektrība, bet bazēs — pozitīvā elektrība. Tādēļ skābe un bāze spējot viena otru pievilkt un veidot sāli. Kā redzams, šī

teorija mēģināja dot tikai valences spēku būtības izpratni, bet nemēģināja dot ar skaitļiem izsakāmu daudzuma mēru.

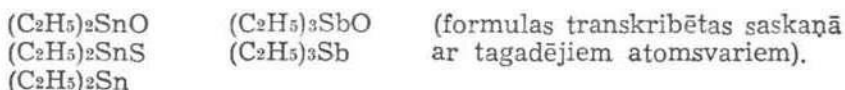
Berzeliusa dualistiskā teorija neizturēja kritiku. Doma, ka brīvos elementos, skābēs un bazēs, viena elektrība varētu būt pārsvarā par otru, noved pie secinājuma, ka šīm vielām vajadzētu būt elektriski uzlādētām; īstenībā visas vielas ir elektriski neitras. Tāda nekonsekvenca tik liela zinātnieka argumentācijā izskaidrojama vienīgi ar to, ka pati elektrība tajos laikos vēl bija maz izprasta, noslēpumaina parādība.

Elektrostatisko ķīmiskās saistības teoriju šādā izpratnē galīgi sagrāva Faradejs un Dimā. Faradejs 1834. gadā ar elektrolīzi pierādīja, ka tikpat daudz elektrības vajag 1 gramekvivalenta ūdeņraža atbrīvošanai no sērskābes, cik vajag 1 gramekvivalenta vara atbrīvošanai no vara sulfāta. Ja elektrolīzē vienā gadījumā H_2SO_4 , bet otrā $CuSO_4$ šķīdumu, tad pie katoda pirmajā gadījumā atbrīvojas nemetals ūdeņradis, otrā — metāls varš; bet pie anoda abos gadījumos rodas vienas un tās pašas vielas: sērskābe un brīvs skābeklis. Runājot tagadējā terminoloģijā, 2 gramekvivalentu ($2 \times 1,008$ g) ūdeņraža atbrīvošanai no sērskābes vajadzīgi $2 \times 96\,500$ kulonu elektrības; tikpat daudz elektrības vajag 1 gramatoma jeb 2 gramekvivalentu vara ($63,57$ g) atbrīvošanai no vara sulfāta. Tātad pēc patērētā elektrības daudzuma 1 gramatoms vara ir ekvivalents 2 gramatomiem ūdeņraža; bet atbrīvošanai vajadzīgais strāvas spriegums abos gadījumos nav vienāds: ūdeņraža atbrīvošanai vajadzīgs lielāks spriegums nekā vara atbrīvošanai. Te pirmo reizi bija parādīts, ka ķīmiskajā saistībā jāizšķir divas dažādas lietas: atomu saistības daudzums un saistības stiprums. Saistības daudzumu, kas saista atomus savienojuma molekulā, mēs tagad saucam par valenci jeb vērtību (валентность, или значность, прежде атомность), bet saistības stiprumu — par ķīmisko tieksmi jeb afinitāti (химическое сродство). Dimā trīsdesmito gadu beigās, pētīdams hlora iedarbību uz ogļūdeņražiem, atrada, ka elektropozitīvie ūdeņraža atomi viens pēc otra apmaināmi ar elektronegatīvā hlora atomiem, pie kam savienojuma raksturs būtiski nemainījās. Tas bija pretrunā ar pašiem Berzeliusa teorijas pamatiem; iznāca, ka vielas var sastāvēt vienīgi no elektronegatīviem elementiem.

Elektrostatisko ķīmiskās saistības teoriju tālāk attīstīja krievu zinātnieks M. Pavlovs [2] 1821. gadā Maskavas universitatē. Pretēji Berzeliusam viņš pieņēma, ka atomi brīvā veidā ir elektriski neitrali, bet pretējie elektrības lādiņi rodas (возбуждаются) tikai tad, kad tie savienojas, un tikai savienojumos tie ir elektriski pozitīvi vai negatīvi. Taču šī savā būtībā pareizā uzskata eksperimentālā un teoretiskā attīstība kļuva iespējama tikai XX gadsimta sākumā un ir tagadējās ķīmisko savienojumu saistības teorijas pamats.

Atomu valences skaitļus (saistības daudzumu) no metalorganiskiem savienojumiem ļoti skaidri definēja Franklends [3] 1852. gadā. Viņš novēroja, ka vienādi organiskie radikāļi var pievienoties dažādiem metālu atomiem dažādā, bet stingri noteiktā daudzumā. Piemēram, ja Na atomam pievienojas 1 organisks radikālis, tad Zn atomam pievienojas 2, bet Al atomam 3 tādi paši radikāļi. Metālu atomiem ir it kā 1, 2, 3 vai vairāk «roku», kas satver šos pievienojamos radikāļus. Tā pati īpašība pie nemetāliem novērojama dažos vienkāršākos savienojumos ar ūdeņradi; piemēram, savienojumos HCl, H₂O, NH₃, CH₄ ar vienu nemetāla atomu savienojas 1, 2, 3 un 4 atomi ūdeņraža.

Pēc pievienoto ūdeņraža atomu (vai arī organisko radikāļu) skaita var noteikt elementu valenci šajos savienojumos. Taču šī spēja — pievienot noteiktu skaitu ūdeņraža atomu vai organisku radikāļu — dažiem elementiem ir mainīga. Apcerot lielāku daudzumu metalorganisku savienojumu, Franklends novēro lielu formulu simetriju, piemēram, šādos alvas un antimona savienojumos:



Līdzīgas formulas viņš atrod arī slāpekļa, fosfora un arsena organiskajos savienojumos. Ņemot vērā arī šo elementu neorganiskos savienojumus, Franklends secina, ka alva vislabāk «piesātinās» ar diviem vai četriem citu elementu ekvivalentiem, bet slāpekļi, fosfors, arsens un antimons — ar trim vai pieciem ekvivalentiem. Tagadējā terminoloģijā runājot, alva savienojumos mēdz būt divvērtīga vai četrvērtīga, bet slāpekļi, fosfors, arsens un antimons — trīsvērtīgi vai piecvērtīgi. Te ir skaidri definēts valences jēdziens, kā tas izprotams no savienojumu formulām; vēl vairāk, te ir izteikta atziņa, ka dažādos savienojumos elementiem var būt dažāda valence. Diemžēl šī pēdējā doma par elementu mainīgo valenci sākumā neieviesās; to uzskatīja par nepareizu.

Mācības grāmatās par valences jēdzienu pirmoreiz diskutē A. Kekulē savā «Lehrbuch der organischen Chemie» 1861. gadā. Te viņš dod pilnīgi skaidru valences definējumu kā ekvivalentu skaitu atomā, bet viņš nemaz neņem vērā Franklenda darbu, kas bija publicēts 9 gadus agrāk. Kekulē rāda, ka organiskos savienojumos ogleklis vienmēr ir četrvērtīgs, slāpekļi trīsvērtīgs, skābekļi divvērtīgs. Visiem šiem elementiem organiskajos savienojumos ir viena, nemainīga valence. Viņš mācēja parādīt, ka ogleklis ir četrvērtīgs arī nepiesātinātos organiskos savienojumos, piemēram, etilēnā H₂C = CH₂ un acetilēnā HC ≡ CH, kur abi oglekļa atomi saistās savā starpā ar divām resp. trijām valencēm. Tāpat visu ciklisko savienojumu formulas varēja izveidot, pieņemot, ka ogleklis ir četrvērtīgs elements.

Tai pašā laikā krievu ķīmiķis A. Butļerovs (1828.—1886. g.), struktūras ķīmijas pamatlicējs, ģeniali parādīja, ka savienojumu īpašības ir atkarīgas ne tikai no elementu valences un atomu skaita savienojuma molekulā, bet arī no atomu grupēšanās kārtības. Mainot atomu grupēšanas kārtību, var iegūt vairākus savienojumus ar vienādu molekulsvaru un vienādu procentuālo sastāvu, bet dažādām īpašībām. Tā no 2 oglekļa, 1 skābekļa un 6 ūdeņraža atomiem var izveidot divus savienojumus ar ļoti dažādām ķīmiskām un fizikalām īpašībām: H_3COCH_3 un H_3C-CH_2OH . Pirmais ir dimetileteris, gāzveida viela ar v. p. -24° , otrs — etilalkohols, šķidrums ar v. p. $+78^{\circ}$. Arī ķīmiskās īpašības katram ir citādas.

No šā A. Butļerova postulāta radās jaunā mācība par izomero organisko savienojumu struktūru: tās sekas bija organiskās ķīmijas straujā attīstība XIX gadsimta otrā pusē; radās tūkstošiem jaunu organisku savienojumu ar pilnīgi noteiktu struktūru, kas balstījās uz nedaudziem principiem: oglekļa četrvērtību, elementu valences pastāvību un atomu grupēšanās kārtību molekulā. Ar šiem principiem organiskajai ķīmiķijai pietika toreiz un ar nedaudziem izņēmumiem pietiek arī vēl tagad.

Organiskās ķīmijas galvenais elements — ogleklis periodiskajā sistēmā atrodas īsā perioda viduspunktā; tas ir pārejas elements no metāliem uz nemetāliem, tādēļ tam, runājot tagadējā terminoloģijā, pozitīvās (metāla) un negatīvās (nemetāla) īpašības piemīt gandrīz vienādā mērā. Ogleklim piemīt īpatnības, kuru tādā mērā nav nevienam citam elementam, piemēram, spēja savienoties pašam ar sevi garās, stabilās atomu virknēs vai slēgtos ciklos, pie kam no sāniem šīm virknēm un cikliem pie atlikušajām brīvajām oglekļa valencēm pievienojas skābeklis, ūdeņradis, sērpelis un halogēni — visi ar nemainīgu valenci. Organiskās ķīmijas lielo sasniegumu ietekmē šī doma par elementu nemainīgo valenci, kas bija pareiza attieksmē uz oglekli (izņemot tikai pāris savienojumu) un mazu skaitu citu elementu, automatiski tika pārnesta arī uz neorganiskajiem elementiem, kur tā bieži vien bija nepareiza.

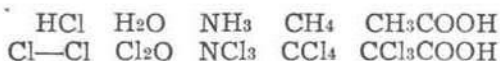
Neorganiskie savienojumi visumā pēc atomu skaita molekulā ir daudz vienkāršāki nekā organiskie. Bet saistības veids starp atomiem tiem pa lielākai daļai ir citāds nekā organiskajiem; pie tam daudziem elementiem, kā mēs tagad zinām, ir mainīga valence. Organiskajā ķīmijā izveidotie struktūras principi derēja tikai nelielam skaitam neorganisko savienojumu: bet visumā šie principi kavēja neorganiskās ķīmijas attīstību. Kad organiskajā ķīmijā jau bija savienojumu modeļi, kas rādīja atomu sakārtojumu telpā, ar četrvērtīgo oglekļa atomu tetraedra veidā, daudziem samērā vienkāršiem neorganiskiem savienojumiem vēl nebija zināma atomu saistīšanās kārtība molekulā.

Lielā mērā stāvokli vēl sarežģīja pats elementu valences no-

teikšanas veids. Pēc toreizējiem organiskās ķīmijas laikmeta uzskatiem par valenci varēja spriest tikai no elementu savienojumiem ar ūdeņradi vai chloru.

Pēc pievienoto ūdeņraža vai chlora atomu skaita no formulas var redzēt elementa valenci. Ūdeņradis, kas bija ekvivalenta mēra vienība, reizē bija arī galvenā valences mēra vienība.

Bet ūdeņradis veido noteiktus savienojumus tikai ar mazāko daļu no visu elementu skaita; tādēļ bija vajadzīgs vēl otrs valences mēra elements. Tāds bija chlors, kas veidoja savienojumus ar visiem toreiz pazīstamajiem elementiem. Organiskos un arī daudzos neorganiskos savienojumos chlors var stāties ūdeņraža vietā, kā tas redzams šādā rindā:



Tātad chlors arī bija vienvērtīgs elements; reizē ar to radās doma, ka chlora vienvērtība arī pēc būtības ir tāda pati kā ūdeņraža vienvērtība. Daudzos gadījumos, it sevišķi organiskajos savienojumos, tas tiešām tā bija. Taču visumā šī doma bija nepareiza.

Bet kāpēc nemēģināja noteikt elementu valenci no savienojumiem ar skābekli? Tādēļ, ka skābeklis bija divvērtīgs elements. Par skābekli domāja, ka tas savas divvērtības dēļ spējot veidot atomu virknes, savienojoties pats ar sevi, līdzīgi organiskajiem oglekļa savienojumiem. Bez tam skābekļa savienojumi daudziem elementiem bija tādi, ka tos nekādi nevarēja saskaņot ar aplamo principu par elementu nemainīgo valenci. Piemēram, jods, tāpat kā chlors un citi halogēni, bija atzīts par vienvērtīgu elementu. Bet jodam bija pazīstams stabils savienojums — joda pentoksids J_2O_5 . Kā rakstāma tā struktūras formula? Lielais orgāniķis Vurcs (Wurtz) 1862. gadā, pieņemdam, ka jods ir vienvērtīgs elements, to rakstīja tā: J-O-O-O-O-O-J. Pieci skābekļa atomi savienojas cits ar citu garā virknē, kuras abos galos pie atlikušajām brīvajām valencēm pievienojas joda atomi. Oglekļa atomu īpatnība te nepareizi piedēvēta skābekļa atomiem.

Daudzu elementu savienojumi ar chloru nemainīgās valences teorijai radīja lielas grūtības. Bija pazīstami divi fosfora savienojumi ar chloru: PCl_3 un PCl_5 . Fosfors savienojas arī ar ūdeņradi un veido fosfinu PH_3 , kas atbilst līdzīgam slāpekļa savienojumam ar ūdeņradi — amonjakam NH_3 . Uz šā pamata fosforu, tāpat kā slāpekli, uzskatīja par trīsvērtīgu elementu. Bet formula PCl_5 tieši rādīja, ka šinī savienojumā fosfors ir piecvērtīgs. Šinī gadījumā izlīdzējās tā, ka savienojumu PCl_5 uzskatīja par izveidotu no diviem savienojumiem: $\text{PCl}_3 \cdot \text{Cl}_2$. To varēja pamatot arī eksperimentāli. Karstumā fosfora pentachlorīds apgriezeniskā reakcijā sašķeļas par trichlorīdu un brīvu chloru:



Šim gadījumam Kekulē radīja jaunu jēdzienu: molekulars savienojums, t. i., divu vielu molekulas pievelkas un savienojas, nenodarbinot savas valences.

Bet nebija izskaidrojams kāds oglekļa savienojums — oglekļa monoksīds (tvana gāze) CO, kurā viens atoms oglekļa ir savienots ar vienu atomu skābekļa. Ja atzina oglekli par nemainīgi četrvērtīgu elementu, tad arī te tam vajadzēja būt četrvērtīgam; bet tad iznāca, ka arī skābeklis ir četrvērtīgs. Bet, ja skābekli atzina par divvērtīgu, tad šinī savienojumā arī ogleklim vajadzēja būt divvērtīgam. Tāpat daudzos citos gadījumos nemainīgās valences teorija nevarēja atrast izskaidrojumu eksperimentāli atrastām formulām.

Šo teoriju galīgi sagrāva lielais krievu ķīmiķis D. Mendelejevs 1869. un 1870. gadā ar savu elementu periodisko sistemu. Viņš radīja jaunu — tagadējo valences teoriju.

2. VALENCES TEORIJA UN PERIODISKAIS LIKUMS

Ķīmijā vissvarīgākā — periodiskā likuma atrašanās valences teorijai bija liela, pat izšķirīga loma. Vissvarīgākā periodiskās sistēmas pazīme ir tā, ka, atomsvāriem pakāpeniski pieaugot, pakāpeniski un pie tam periodiski mainās arī elementu valence un reizē ar to pakāpeniski un periodiski mainās arī elementu un to savienojumu ķīmiskās un fizikalās īpašības. Tas, kā zināms, bija pamatā 1870. gadā Mendelejeva teorijai par jauniem, vēl atrodamiem elementiem ar iepriekš noteiktām īpašībām; tā ļoti drīz pilnīgi apstiprinājās un sagādāja tās autoram vislielākā ķīmiķa slavu. Bet, kamēr vēl nebija pareizas, uz eksperimentāliem faktiem pamatotas valences teorijas, labi nevarēja saskatīt arī pašu periodisko likumu. Toreizējā — Kekulē radītā teorija ne tikai nevarēja te ko līdžēt, bet bija pat nepārvarams šķērslis šā likuma formulēšanai. Iepriekš bija jārada jauna valences teorija. To rāda periodiskā likuma atrašanās vēsture.

Abi pirmie periodiskā likuma «meklētāji» — Šankurtuā (Chancourtois) un Ņūlendss (Newlands) vēl valences teoriju neizmantoja; bet viņi arī nekur tālu netika. Matematiķis un ģeologs pēc profesijas, Šankurtuā 1862. gadā savā vītņu līnijā gar cilindra sānu virsu balstījās uz kādu mistisku skaitli «16», ko viņš iedomājās par skābekļa atomsvāru. Visu citu elementu atomsvārus viņš uzskatīja par skābekļa atomsvāra matemātisku funkciju. Viņam laimējās tai ziņā, ka skaitlis 16 tiešām bija izvēlēts pareizi, un abu īso periodu atbilstošie elementi novietojās viens zem otra. Tikai tagad mēs varam izskaidrot šā skaitļa 16 fizikālo nozīmi. Pēc vispār atzītās krievu fiziķa D. Ivanenko teorijas, atomu kodoli, kuros atrodas gandrīz visa atoma masa, ir izveidoti no neitroniem un protoniem. Kārtības skaitlim, kas tagad nosaukts par Mendelejeva skaitli, mainoties par 1 vienību, atomu kodolā nāk klāt 1 neitrons un

1 protoni, t. i., 2 atomsvara vienības. Īso periodu atbilstošie elementi atšķiras cits no cita par 8 Mendeļejeva skaitļa vienībām, tātad par 8×2 atomsvara vienībām. Citiem vārdiem sakot, atomsvaru starpības atbilstošajiem īso periodu elementiem ir aptuveni 16. Ar skābekļa atomsvaru šī starpība sakrīt tikai tādēļ, ka skābeklis ir astotais elements periodiskajā sistēmā un tā kodolā ir 8 protoni un 8 neitroni, kas kopā dod 16 atomsvara vienību. Sakrišanai ir tikai gadījuma raksturs.

Šankurtuā rakstu nolasīja Parizes Zinātņu akadēmijā 1863. gadā, bet Akadēmija to npublicēja. Raksta autors par to vairs neinteresējās; viņš nomira 1885. gadā, piedzīvojis Mendeļejeva augstāko slavas pakāpi. Tikai 1889. gadā, pēc autora nāves, to publicēja ar pretenziju, ka Šankurtuā, lūk, bijis pirmais, kas saskatījis periodisko likumu.

Anglis Ņūlendss bija novērojis, ka elementu rindā, ja tos saraksta pieaugošo atomsvaru kārtībā, elementi ar līdzīgām īpašībām atkārtojas astotajā vai divreiz astotajā vietā. Viņš šo parādību nosauca par oktavu likumu (kā muzikā oktavas). Viņa tabulā bija 62 elementi, bet tikai 8 oktavas, t. i., 56 vietas. Lai novietotu visus elementus, 6 vietās bija jāliek pa 2 elementi, pie tam pat ķīmiski ļoti atšķirīgi, kā, piemēram, barijs un vanadijs. Liekas, viņš nemaz nebija padomājis, kur būtu liekami tie elementi, kas vēl nebija atrasti; vai arī tie būtu liekami kopā ar kādu citu elementu? Patiesībā, ja oktavas būtu bijušas pareizi sakārtotas, tanīs vajadzētu palikt brīvām vietām vēl neatrastajiem elementiem; bet Ņūlendssam pietrūka vietu jau atrastajiem elementiem. Pareizi novietoti oktavās bija tikai spilgtāk raksturotie — sārmu metali, sārmezemju metali, skābekļa apakšgrupa un halogeni, kas jau agrāk tika nodalīti tā dēvētajās dabiskajās grupās. Pārējie, mazāk spilgti raksturotie elementi bija novietoti juku jukām. To pareizai novietošanai bija nepieciešama pareiza valences teorija, kādas vēl nebija. Arī Ņūlendss šo darbu drīz vien atstāja un pie tā vairs nestrādāja, jo tas nedeva nekādus tālākus ierosinājumus. Pretenziju, ka arī Ņūlendss ir viens no lielā periodiskā likuma atradējiem, angļi izvirzīja tikai 1887. gadā*, pēc tam kad Londonas Karaliskā biedrība jau 1882. gadā bija piešķirusi Mendeļevam medaļu par periodiskā likuma atrašanu.

Valences teoriju elementu klasificēšanā mēģināja izmantot vācietis L. Meijers 1864. gadā. Viņš izveidoja 3 atsevišķas tabulas, kurās elementi bija klasificēti: 1) pēc pieaugošiem atomsvariem, 2) pēc valences, 3) pēc atomsvaru starpībām un 4) pēc ķīmiskajām īpašībām. Vertikalajās grupās viņš lika elementus ar vienādu valenci un vienādām ķīmiskām īpašībām. Pie tam viņš novēroja, ka sākumā

* B. Stepanovs savā darbā „История Великого Закона” 191. lpp. šo gadu uzdod nepareizi kā 1882. Patiesībā tas nenotika reizē ar Mendeļejeva godināšanu, bet 5 gadus vēlāk.

atomsvaru starpība (pēc toreizējiem, stipri kļūdainiem atomsvariem) starp diviem elementiem, kas atradās grupā viens virs otra, ir ap 16, vēlāk tā (tagadējos garajos periodos) ir ap 45—49. Cik neveiksmīgs bija viņa mēģinājums izmantot valenci par klasifikācijas pazīmi, redzams jau no viņa pirmās un galvenās tabulas.

L. Meijera 1. tabula

Valence	4-vērtīgi	3-vērtīgi	2-vērtīgi	1-vērtīgi	1-vērtīgi	2-vērtīgi
Starpība	—	—	—	—	Li 7.03 16.02	(Be 9.37) (14.7)
Starpība	C 12.0 16.5	N 14.04 16.96	O 16.0 16.07	F 19.0 16.46	Na 23.05 16.08	Mg 24.0 16.0
Starpība	Si 28.5 $\frac{89,1}{2} = 44.55$	P 31.00 44.00	S 32.07 46.70	Cl 35.46 44.51	K 39.13 46.3	Ca 40.0 47.6
Starpība	As 75.00 $\frac{89,1}{2} = 44.55$	45.6	Se 78.17 49.5	Br 79.97 46.8	Bb 85.43 47.6	Sr 87.6 49.5
Starpība	Sn 117.6 89.4 = 2×43.7	Sb 120.6 87.4 = 2×42.2	Te 128.3 —	J 126.8 —	Cs 133.0 (71 = 2×35.5)	Ba 137.1 —
Starpība	Pb 207.0	Bi 208.0	—	—	(Tl = 204?)	—

Tabulā ir divas divvērtīgo un divas vienvērtīgo elementu grupas, vienvērtīgo elementu grupas pie tam blakus viena otrai. Ka halogēni ir vienvērtīgi, bija skaidrs no to savienojumiem ar ūdeņradi; arī sārņu metali bija vienvērtīgi, — tas bija skaidrs no to savienojumiem ar chloru. Ķīmisko īpašību ziņā abām šīm grupām nav nekā kopīga. Pēc toreiz pazīstamo elementu atomsvaru secības aiz halogēniem tūlīt nāca sārņu metali, tādēļ tabulā abas šīs grupas bija jāliek viena otrai blakus. Tāpat abās divvērtīgo elementu grupās skābeklis, sērs u. c. bija divvērtīgi attiecsmē pret ūdeņradi, un sārņzemju elementi bija divvērtīgi attiecsmē pret chloru. Arī abām divvērtīgo elementu grupām ķīmisko īpašību ziņā nav nekā kopīga.

Doma, ka valence pret ūdeņradi un valence pret chloru tikai skaitliski sakrīt, bet pēc būtības tās ir dažādas, rodas pati no sevis. Bet Meijers nemēģina tai sekot.

Ka ūdeņraža vienvērtība ir citāda nekā chlora vienvērtība, tas bija labi zināms no elektrolīzes: ūdeņradis vienmēr atdalījās pie negatīvā pola (katoda), bet chlors pie pozitīvā (anoda). Bet šo parādību aizplūvuroja liels skaits organisko savienojumu, kur chlors varēja stāties ūdeņraža vietā, pie kam savienojumu īpašības mainījās galvenokārt kvantitatīvi un tikai mazā mērā kvalitatīvi.

Vēl neseismīgāka bija valences izmantošana abās pārējās Meijera tabulās. Visās trijās tabulās kopā bija 13 grupu, no tām: 2 vienvērtīgo, 3 divvērtīgo, 1 trīsvērtīgo, 5 (!) četrvērtīgo, 1 sešvērtīgo un 1 grupa (Cu, Ag, Au) bez valences apzīmējuma. Lai gan bija tik

liels grupu skaits, trīs labi pazīstami elementi — ūdeņradis, bors un alumīnijs neiederējās nevienā no tām; tie palika neievietoti. Bez tam liels idejisks trūkums bija apstākļi, ka nebija nevienas piec-vērtīgo elementu grupas: nebija pārejas no četrvērtīgajiem uz sešvērtīgajiem elementiem. Galu galā Meijeram bija izdevies pareizi novietot tikai ķīmiski spilgtāk raksturotos elementus: sārmu un sārmzemju metālus, skābekļa un sēra homologus, halogēnus u. c., ko jau agrāk, pirms periodiskās sistēmas, mēdza apvienot atsevišķās, tā dēvētajās dabiskajās grupās. Viņš bija reakcionārs, skatījās tikai atpakaļ, nemēģināja kritizēt vecos, bieži vien nepareizos uzskatus, bet pūlējās tos likt jaunā likuma pamatā, kur tie nederēja.

Tādā kārtā toreizējā valences teorija bija tikai šķērslis elementu klasifikācijai. Šo šķērslī sagraut bija lemts ģenialajam krievu ķīmiķim D. Mendelejevam. Viņš pēdējais stājās periodiskā likuma meklēšanas darbā, bet pirmais sasniedza mērķi. Likuma galīgai formulēšanai bija vajadzīga jauna, pareizāka, ar eksperimentāliem faktiem saskaņota valences teorija. Viņš to radīja; tā ir klasiskā valences teorija, ko jau 80 gadu māca visā pasaulē.

3. KĀ RADĀS KLASISKĀ VALENCES TEORIJA

Periodisko likumu galvenos vilcienos D. Mendelejevs formulēja 1869. gada sākumā. Pirmo elementu periodiskās sistēmas tabulu — šā likuma uzskatāmo izteiksmi — viņš piesūtīja Pēterburgas ķīmiķiem jau 1869. gada februārī.

No tagadējā zinātnes viedokļa tā bija vēl stipri neizteiksmīga. Taču autora ģenialais skats tanī bija saskatījies ne tikai pašu lielo likumu, bet jau arī daudzus svarīgus no šā likuma izrietošus secinājumus. Tas redzams no iesniegtā plašā referāta, ko dažas dienas vēlāk, 6. martā, Krievu ķīmijas biedrībā autora slimības dēļ nolasīja biedrības sekretārs N. Menšutkins. Tanī jau ir paredzēta jaunu elementu atrašana, atomsvaŗu labošana un citi secinājumi. Mendelejeva domu gaita no sākta gala ir revolucionāra. Saskatījies lielo likumu, viņš vēršas pret visiem tiem faktiem, kas ar šo likumu nesaskan, un apšaubā to pareizumu. Viss viņa turpmākais šā likuma izveidošanas darbs bija daudzto nesaskaņu un pretrunu sīka eksperimentāla pārbaude, kas vilkās daudzus gadus un galu galā deva autoram vēlamos rezultātus.

Viena no tādām nesaskaņām ar periodisko likumu bija toreizējā valences teorija. Periodiskajā likumā arī valencei vajadzēja periodiski mainīties, tāpat kā mainījās citas elementu īpašības. Savu pirmo tabulu izveidojot, Mendelejevs bija turējies galvenokārt pie atomsvaŗiem (kas kādiem 20 elementiem tomēr bija jālabo vai jāgroza) un elementu un to savienojumu ķīmiskajām un fizikalajām īpašībām.

Bet no tabulas nav redzams, ka viņš būtu izmantojis arī valenci par klasifikācijas pazīmi. Mēs jau redzējām, ka toreizējā valences teorija bija tikai šķērslis visu elementu klasifikācijai vienā sistemā. Ka arī par valenci viņš bija domājis jau pašā sākumā, redzams no tabulai pievienotā referatā, kurā viņš asi kritizē toreizējo valences teoriju. «Šī mācība» (par elementu nemainīgo valenci), viņš saka, «ir radusies, pētījot organiskus un sevišķi metalorganiskus savienojumus... bet tā maz nodar citu elementu savienojumiem. Tādi elementi kā vanadijs, molibdēns un volframs, mangans, chroms, urans, arsēns, antimons un platīna grupas elementi veido savienojumus ar dažādu* valenci, kas ir tik raksturīgi un tik maz līdzīgi tam priekšstatam, kuru mēs iegūstam no organiskiem savienojumiem, ka nav iespējams, vismaz tagad, tiem piemērot stingru valences jēdzienu.» [4] Ar šo pēdējo teikumu ir gribēts pateikt, ka toreizējā valences teorija gan varēja labi izskaidrot organiskos oglekļa savienojumus kā atsevišķu speciālu gadījumu, bet ka tā vairs nebija pareiza, ja to attiecināja uz visu elementu sistēmu. Šī doma vēl skaidrākā formulējumā, kā to redzēsim vēlāk, ir izteikta viņa radītās jaunās valences teorijas ievadā.

Tālāk viņš kritizē veco valences teoriju, attiecoties uz skābekļa savienojumiem. Divi elementi — chlors un mangans — abi veido pēc formulas vienādu savienojumu: $KClO_4$ un $KMnO_4$. Abi šie sāļi bez tam ir izomorfi, t. i., kristalizējas vienādos kristālos, pie tam kopā, izomorfā maisījumā. Izomorfisma jautājumos Mendeļejevs bija liels specialists; viņa pirmā disertācija 1856. gadā bija par izomorfismu. Salīdzinot abus šos sāļus, viņš secina, ka chloram un manganam te vajag būt ar vienādu vērtību. Bet chloru tajos laikos uzskatīja par vienvērtīgu un manganu par divvērtīgu vai četrvērtīgu. Līdzīgā kārtā viņš apšaubā daudzu citu elementu toreizējo valenci. Reizē ar to viņš apšaubā arī skābekļa atomu spēju veidot garas atomu virknes līdzīgi organiskajiem oglekļa savienojumiem un ka tādēļ no savienojumiem ar skābekli nevarot spriest par elementu valenci. Jau toreiz bija zināms, ka savienojumi ar garām atomu virknēm ir nepastāvīgāki un vieglāk sašķeļas nekā savienojumi ar īsākām atomu virknēm. Viņš saka: «Ja pieņem, ka skābekļa savienojumus nevar lietot par vadošu principu elementu valences noteikšanai, tādēļ ka skābeklis, pēc šās mācības uzskatiem, var pievienoties elementiem nenoteikti lielā daudzumā (tādēļ ka var tikt iespiests starp jebkuriem diviem elementiem**), tad kļūst pilnīgi neizskaidrojamas šādas parādības: daudzu elementu valence; tā analogija, kas valda minerālvielu ķīmijā starp atbilstošiem chlora un skābekļa savienojumiem; tas apstāklis, ka skābekļa pievienošanai ir sava noteikta robeža, ko mēs redzam daudzu skābekli saturošu sāļu veidojumos ar ne vairāk

* Retinājums mans.

** Te domātas formulas, kas līdzīgas Vurca J_2O_3 struktūras formulai 19. lpp.

kā 4 skābekļa atomiem (piemēram, chlorpārskābes sāļi $MClO_4$, sērskābes sāļi M_2SO_4 , fosforskābes sāļi M_3PO_4 , arsenskābes, molibden-skābes, volframskābes, chromskābes, manganpārskābes un veselas rindas citu skābju sāļi); kļūst nesaprotams tas apstāklis, ka nereti skābekļa savienojumi ar mazāku skābekļa daudzumu ir mazāk pastāvīgi nekā tie, kam lielāks skābekļa daudzums, kā, piemēram, Cl, Mn utt. savienojumi.»[5] Šo garo citātu minējām tādēļ, lai parādītu, cik sīki un vispusīgi lielais krievu ģenijs mēdza apsvērt ikkatru apstākli, kas nesaskanēja ar atrasto periodisko likumu. Tikai tagad mēs pilnīgi redzam, cik pareizi ir bijuši viņa iebildumi pret toreizējo valences teoriju.

Izkritizējis veco valences teoriju, Mendelejevs tūlīn rada jaunu. Šo darbu viņš izdarīja apbrīnojami īsā laikā.

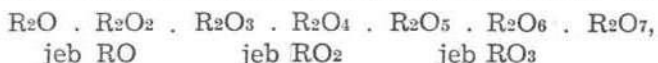
Jau tā paša 1869. gada 2. oktobrī viņš nolasīja referātu Krievu ķīmijas biedrībā «Par skābekļa daudzumu sāļu veidotajos oksidos un par elementu valenci» [6]. Par galveno valences testa elementu viņš izvirza skābekli, taisni to elementu, ko organiski tā divvērtības dēļ noraidīja; reizē ar to bija radīta jauna valences interpretācija, kas pastāv vēl tagad.

Septiņu mēnešu laikā bija veikts darbs, kas tagad ir visu ķīmisko savienojumu formulu galvenais balsts, pie tam ar tādu pilnību, ka līdz šai dienai tanī nekas nav bijis jāgroza. Viss jaunais, kas šinī laikā vēlāk ir nācis klāt, ir tikai jau toreiz izteikto uzskatu padziļinājums.

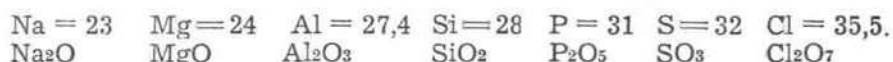
Ne jau bez iemesla tā laika ķīmiķi negribēja atzīt skābekli par testa elementu valences noteikšanai. Skābeklis bieži veidoja ar vienu un to pašu elementu vairākus savienojumus, kas neatbilda nekādām valences regulām. Metalisks nātrijs, kas visos savienojumos bija vienvērtīgs, gaisā sadegdams, veidoja savienojumu Na_2O_2 ; bet metalisks kalcijs, kas arī visos savienojumos bija vienvērtīgs, gaisā sadegdams, deva savienojumu K_2O_4 . Te tiešām varēja rasties doma, ka skābeklis var iespīesties nenoteiktā daudzumā starp jebkuriem diviem vienvērtīgiem atomiem. Pavisam neizskaidrojama bija parādība, ka barija oksīds BaO , gaisā karsēts 500° temperatūrā, pārvērtās par BaO_2 , bet visos citos savienojumos barijs bija divvērtīgs elements. Stāvokli vēl vairāk sarežģīja toreizējā, ne uz ko nepamatotā skābekļa savienojumu nomenklatura: daudzus tādus savienojumus, ko lietoja citu vielu oksidēšanai, sauca par peroksīdiem, piemēram, BaO_2 , PbO_2 un MnO_2 — visi trīs bija peroksīdi. Rast skaidrību tādā juceklī toreiz spēja tikai Mendelejevs.

Viņš drīz vien atrod pazīmi, kas izceļ dažus skābekļa savienojumus pāri citiem: tā ir spēja veidot sāli. Viņš saka: «Nav iespējams atrast labāku oksīda noturības pazīmi kā tā spēju — radīt sālsveida savienojumus. Šī pazīme ir jo vairāk svarīga tādēļ, ka par daudzām oksidācijas pakāpēm mēs varam spriest tikai no sālsveida savienojumiem, ko šie oksīdi veido.» [7]

Ņemot šo pazīmi par pamatu, viņš tālāk secina, ka elementi spēj veidot tikai 7 augstāko oksīdu formas, kam atbilst sāļi. Tās ir:



kur ar R ir apzīmēts viens elementa atoms. Salīdzinot ar šo oksīdu rindu savas pirmās periodiskās sistēmas tabulas elementus no Na līdz Cl, kas sakārtoti pēc pieaugošiem atomsvāriem un pakāpeniskas citu īpašību maiņas, viņš dabū raksturīgu elementu un to oksīdu rindu, ko tagad atrodam katrā mācības grāmatā:



Te ir skaidri redzams, kā, atomsvāram pakāpeniski pieaugot, pakāpeniski pieaug arī elementu valence attieksmē pret skābekli un reizē ar to pakāpeniski mainās arī oksīdu ķīmiskais raksturs. Na_2O ir stipri bazisks, MgO mazāk bazisks, Al_2O_3 ir amfoters, bet SiO_2 ir jau vāji skābs, P_2O_5 stiprāk skābs, SO_3 vēl skābāks, bet Cl_2O_7 veido visstiprāko skābi.

Ņemot citus tabulas periodus, dabū līdzīgu ainu. Elementu valence attieksmē pret skābekli periodiski mainās no 1 līdz 7. Tādā kārtā elementu valence attieksmē pret skābekli kļuva par periodiskās sistēmas galveno vadītāju principu un reizē arī par jaunās valences teorijas galveno balstu. Periodiskā sistēma un valences teorija — abi šie lielie likumi viens otru papildina; tie radās reizē, un līdz šai dienai tie ir saistīti ar nesaraujamām saitēm, tagad vēl stiprāk nekā pirms 80 gadiem, kad tie radās.

Studējot Mendelejeva darbus par elementu valenci, mūs pārsteidz ne tikai viņa domu dziļums un asais skatiens, bet arī virziens, kurā viņš meklē izskaidrojumu parādībai, ka kvantitate spēji pārvēršas par kvalitāti, t. i., ka, elementu atomsvāram pieaugot dažreiz tikai par 1 vienību, valence pret skābekli arī pieaug par 1 vienību un ka šādai valences pieaugšanai ir periodisks raksturs. Šī neproporcionalitāte prasīja izskaidrojumu, kuru toreizējā zinātne nespēja dot. Te nu ir raksturīgs tas virziens, kurā Mendelejevs meklē un it kā atrod materialistisku izskaidrojumu šai parādībai. Zemsvītras piezīmē viņš raksta: «Lai to izteiktu ļoti asā, kaut gan pavisam hipotētiskā formā, es ņemšu šādu piemēru: nātrijs ir vienvērtīgs; tādēļ tas veido savienojumus Na_2O un NaHO . Tā atomsvārs ir 23. Magnijs ir divvērtīgs un veido oksīdu MgO ; tā atomsvārs ir 24. Pie tam magnija oksidā ar 1 atomu skābekļa ir savienotas 24 daļas šā elementa, gluži tāpat kā kodīgajā nātrijā 23 daļas nātrija un 1 svāra daļa ūdeņraža. Magnijs ir ekvivalents nātrija hidridam un pat līdzīgs tam svāra. Tāpat kalcijam ir vienāds svārs (40) ar kalija hidridu, un līdzīgi tam tas savienojas ar 1 atomu skābekļa. Tas it kā rāda, ka kalcijs ir kalija savienojums ar ūdeņradi; atomsvāra pieau-

gums ir par cēloni (влечет за собой) spējai savienoties ar citiem elementiem.» [8]

Ja toreiz, priekš 80 gadiem, domu, ka magnijs ir it kā natrija savienojums ar ūdeņradi un kalcijs it kā kalija savienojums ar ūdeņradi (t. i., ka, atomsvaram pieaugot par 1 vienību, arī valence pieaug par 1 vienību), varēja saukt par hipotezi, tad tagad tā ir atomfizikas teorija: ja atoma kodolā nāk klāt 1 protons (ūdeņraža atoma kodols), tad atomsvars pieaug par 1 vienību un reizē ar to arī valence pieaug par 1 vienību. Magnijs tiešām ir natrija atoma kodola savienojums ar ūdeņraža atoma kodolu, un tāpat kalcijs ir kalija kodola savienojums ar ūdeņraža kodolu. Pamatota uz jauno valences teoriju, Mendelejeva hipoteze patiesībā bija pravietisks skatiens nākotnē.

Izvirzījis skābekli par galveno valences noteicēju elementu, Mendelejevs tūlīt saskata arī ūdeņraža nozīmi šai teorijā. Arī ūdeņraža savienojumos izpaužas elementu valence, bet tā ir citas, pretējas dabas: periodiskajā sistēmā, virzoties no IV grupas uz VII, elementu augstākā valence attieksmē pret skābekli pakāpeniski pieaug no 4 līdz 7, bet attieksmē pret ūdeņradi tā krītas no 4 līdz 1. Saskaitot valenci pret skābekli ar valenci pret ūdeņradi, dabū skaitli 8. Ūdeņradis, savienodamies ar elementiem, it kā saista kādas citas elementu valences, kuras skābeklis nespēj saistīt. Tā savienojumos ar skābekli augstākā valence slāpeklim ir 5, sēram 6, chloram 7; bet savienojumos ar ūdeņradi — slāpeklim 3, sēram 2, chloram 1. Šim apstāklim bija svarīga nozīme dažu elementu pareizai novietošanai periodiskajā sistēmā. Pats skābeklis bija liekams VI grupā, jo savienojumos ar ūdeņradi tas ir divvērtīgs; fluors un broms — VII grupā, jo ar ūdeņradi tie veido vienvērtīgus savienojumus HF un HBr, lai gan abiem šiem elementiem trūkst septiņvērtīgu savienojumu ar skābekli. Šā iemesla dēļ Mendelejevs lika valenci pret ūdeņradi augstāko grupu elementiem periodiskās sistēmas pamatā kā otru vadītājprincipu.

Jaunā valences teorija gandrīz nemaz neskāra tos pamatus, uz kuriem balstījās organiskā ķīmija. Ogleklis saskaņā ar savu vietu elementu periodiskajā sistēmā ir četrvērtīgs tiklab attieksmē pret skābekli, kā pret ūdeņradi. Oglekļa četrvērtība — galvenais organisko struktūras formulu pamats — palika negrozīta. Bet jaunā teorija, atmezdamā elementu nemainīgās valences principu un pieņemdamā, ka elementiem dažādos savienojumos var būt dažāda valence, novērsa tās principālās grūtības, kuras radīja nedaudzie divvērtīgā oglekļa savienojumi, piemēram, oglekssīds CO, fulmīnskābe CNOH un tās sāļi, kuros oglekļa valence bija asā pretrunā ar veco, bet it ļoti saskaņēja ar jauno valences teoriju.

Mendelejeva klasiskajai valences teorijai liktie pamati XX gadsimta sākumā padziļinājās un attīstījās tālāk. Koseļa teorija par ārējās valences elektronu čaulas noārdīšanu vai papildināšanu

līdz 8 elektroniem ir tā pati Mendeļejeva mācība par elementu augstāko valenci pret skābekli un ūdeņradi: skābeklis, savienodamies ar elementu, atņem tam valences elektronus; ūdeņraža atomi turpretī atdod elementam savu valences elektronu un papildina elementa ārējo elektronu skaitu līdz 8. Te vispirms parādījās skaitļa 8 nozīme, ko dabūja, saskaitot elementa augstāko valenci pret skābekli ar valenci pret ūdeņradi. Otrkārt, te radās jēdziens par elementa pozitīvajām un negatīvajām valencēm savienojumā. Skābeklis un citi negatīvie elementi, iedarbodamies uz kādu elementu, to oksidē, atņem tam valences elektronus, un elements ieiet savienojumā ar pozitīvām valencēm; ūdeņradis un citi pozitīvie elementi, iedarbodamies uz kādu elementu, to reducē, atdod tam savus elektronus, un šis elements tad ieiet savienojumā ar negatīvām valencēm. Tātad savienojumā ar skābekli (un citiem negatīviem elementiem) elementi ir ar pozitīvām, bet savienojumā ar ūdeņradi (un citiem pozitīviem elementiem) — ar negatīvām valencēm. Tā savienojumā SO_3 sērs ir pozitīvi sešvērtīgs, jo tas ir atdevis trim skābekļa atomiem katram pa 2 elektroniem, bet savienojumā H_2S tas ir negatīvi divvērtīgs, jo no katra ūdeņraža atoma tas ir dabūjis pa vienam elektronam. Citiem vārdiem sakot, elementu valence attieksmē pret skābekli ir citādas, pretējas dabas nekā attieksmē pret ūdeņradi. Mendeļejeva 1869. gadā novērotā un klasiskās valences teorijas pamatā liktā likumība XX gadsimta sākumā dabūja materialistisku izskaidrojumu.

Nobelgumā citēsim paša Mendeļejeva šai sakarā izvirzītās 6 tezes [9]:

1) Dabiskais elementu novietojums grupās pēc to atomsvāriem atbilst tam skābekļa daudzumam, ko šie elementi spēj saistīt savos augstākajos sālsveidotājos oksidos.

2) Jo lielāks ir elementa atomsvārs (pēc īpašībām dažādu, bet pēc atomsvāriem tuvu, piem., Na, Mg, Si, P, S, Cl), jo vairāk skābekļa un jo mazāk ūdeņraža elements spēj saistīt savienojumā.

3) Ar to pa daļai ir izskaidrojama slāpekļa un fosfora spēja veidot skābes, kas atbilst oksīdiem R_2O_5 , sēra utt. — RO_3 , un halogenu spēja veidot augstākās, ļoti pastāvīgās skābes, kuras atbilst oksīdiem R_2O_7 , kas neizriet no līdz šim izplatītās valences teorijas.

4) Ūdeņraža daudzums, ko spēj saistīt dažādu grupu elementi, ir pretējs tam, kādu šie elementi rāda savienojumā ar skābekli; ar to kļūst skaidrs, ka sērs no vienas puses spēj saistīt 3 atomus skābekļa, bet no otras tikai 2 atomus ūdeņraža. Ogleklis savienojumā ar skābekli un ūdeņradi ir četrvērtīgs.

5) Tādā kārtā jādōmā, ka elementu valence mainās ne tikai tā dažādās oksidācijas pakāpēs, bet arī savienojumos ar dažādiem elementiem. Bet, tā kā ar to tiek sagrauta tā uzskatu vienkāršība, kas

piemīt mācībai par elementu valenci, tad šī mācība no vairākiem viedokļiem jāuzskata par neapmierinošu un tādēļ tā varbūt ir derīga (un arī tikai pagaidām) vienīgi dažu ķīmijas faktu izskaidrošanas atvieglošanai, bet ne ķīmisku parādību cēloņu izpratnei.

6) Elementu atomsvars, kas nosaka to līdzību un daudzas citas īpašības, dod iespēju paredzēt atomu savienojumu formas, kādas tie veido. Elementu ķīmiskās īpašības ir to atomsvaru periodiskas funkcijas.

No šīm tezēm ir redzams, ka, radot jaunu valences teoriju, Mendelejevs vispirms ir domājis par elementu periodisko likumu. Valence ir elementu visraksturīgākā īpašība, un tai, tāpat kā citām īpašībām, elementu atomsvaram pakāpeniski pieaugot, vajadzēja mainīties periodiski. Vecā valences teorija, kas bija pareiza tikai attieksmē uz nelielu elementu skaitu, bet nepareiza attieksmē uz elementu lielāko daļu, šādu periodiskumu nerādīja. Turpretī, ja par valences noteicēju elementu ņēma skābekli, valences maiņa elementu rindā kļuva periodiska. Tādēļ savā otrajā 1870. gada tabulā Mendelejevs elementus iedalīja grupās pēc to valences augstākajos sālsveidotajos oksīdos, bet, sākot ar IV grupu, arī pēc pakāpeniski krītošās valences udeņraža savienojumos. Tādā veidā šo tabulu mēs lietojam arī vēl tagad. Reizē ar periodisko likumu no 1870. gada lietošanā nāca arī jaunā valences teorija, ko tagad sauc par klasisko valences teoriju.

Periodisko likumu ar tanī ietilpināto valences teoriju mēs mācām jau 80 gadu; bet pie tam mēs aizmirstam pasacīt, ka, radīdams lielo periodisko likumu, Mendelejevs radīja arī klasisko valences teoriju: lielākais nopelns te tādā mērā aizņēna mazāko, ka tas ir palicis pilnīgi neievērots. Nevienā ķīmijas mācības grāmatā nav aizrādīts, ka tā valences teorija, ko mēs tagad mācām, ir Mendelejeva radīta. Šis trūkums steidzami jāizlabo. Bet ķīmijas vēsturnieki, kā pienākas, uzsver šo faktu. Tā angļu ķīmiķis Pāmers (Palmer) [10], rakstīdams par valences jēdzienu 1946. gadā, saka: «Neviens sasniegums tādā mērā neietekmēja un nenostiprināja valences mācības attīstību kā elementu klasifikācija periodiskajā sistēmā. Tanī valence ir galvenā periodiskā īpašība, un šāds elementu atomu raksturojums te parādījās kā dabiska pazīme... Mendelejevs atmata veco doktrīnu par elementu pastāvīgo valenci un noteikti apgalvoja, ka kāds dots atoms dažādos savienojumos var ieiet ar dažādu valenci attieksmē pret testa elementiem udeņradi, chloru un skābekli. Viņš arī pirmais ievēroja, ka elementu valenču suma attieksmē pret skābekli un udeņradi ir 8, un uzsvēra, ka ogleklis attieksmē pret visiem testa elementiem ir četrvērtīgs.»

Mums vēl cītīgāk nekā līdz šim jāstudē lielo krievu ķīmiķu atstātais zinātniskais mantojums un jāceļ savas lielās Tēvzemes ievērojamo ķīmiķu slava.

KOPSAVILKUMS

Valences teorija radās XIX gadsimta sākumā, kad elementu atomus sāka apzīmēt ar simboliem un no tiem sastādīja savienojumu formulas.

Valences jēdziens sastādās no diviem citiem — ekvivalentsvara un atomsvara jēdzieniem. Ekvivalentsvars kā elementa daudzums, kas savienojas ar 1 gramatomu ūdeņraža vai hlora, precizējās reizē ar savienojumu formulu ieviešanos, bet atomsvars sakarā ar domāto valenci daudzim elementiem grozījās. Atomsvara jēdziens precizējās tikai pagājušā gadsimta sešdesmito gadu sākumā kā vismazākais elementa daudzums, kas ietil molekulā. Ap to laiku radās Kekulē izstrādātā valences teorija, pēc kuras visiem elementiem varēja būt tikai viena nemainīga valence visos savienojumos. Šo nemainīgo valences skaitli vajadzēja noteikt tikai no elementu savienojumiem ar ūdeņradi vai chloru, bet ne no savienojumiem ar skābekli. Par skābekli domāja, ka tas spējot veidot garas atomu virknes, kādas veido ogleklis organiskos savienojumos. No šās valences teorijas viedokļa ievērojamais organiskais Vurcs 1862. g. ieteica rakstīt joda pentoksida strukturas formulu J-O-O-O-O-J, pieņemot, ka jods visos savienojumos ir vienvērtīgs elements. Taču šāda valences teorija bija pielietojama tikai organiskiem savienojumiem, kurus veido galvenā kārtā elementi ar nemainīgu valenci, un tā ievērojami veicināja organiskās ķīmijas attīstību. Bet tā nederēja neorganiskiem savienojumiem.

Jaunu valences teoriju radīja D. Mendelejevs 1869. g. reizē ar periodisko likumu. Aptvēris lielo likumu, viņš tūlīt saskatīja arī toreizējās valences teorijas nesaskaņu ar šo likumu. Viņš parādīja, ka vis'abāk elementu valenci var noteikt no to savienojumiem ar skābekli, bet tikai no tādiem, kas spēj veidot sāli. Pieņemot šo principu, elementu augstākā valence savienojumos ar skābekli, atomsvaram pakāpeniski pieaugot, mainījās periodiski. Viņš arī noskaidroja, ka elementu valence attieksmē pret ūdeņradi pēc būtības ir citāda nekā pret skābekli un augstāko grupu elementiem, kas savienojas ar ūdeņradi un skābekli, abu augstāko valenču suma ir 8. Elementu valences pret skābekli un ūdeņradi Mendelejevs lika par vadītāju principu elementu periodiskās sistēmas tabulai. Tālāk Mendelejevs pierādīja, ka daudziem elementiem dažādos savienojumos var būt dažāda valence.

Jauno valences teoriju Mendelejevs publicēja kopā ar periodisko likumu kā šā likuma sastāvdaļu. Jaunā valences teorija nemaz neskāra organiskās ķīmijas strukturas formulas, bet deva iespēju sastādīt strukturas formulas arī neorganiskiem savienojumiem. XX gadsimta pētījumi par elementu atomu uzbūvi neko nav grozījuši šai valences teorijā, ko tagad sauc par «klasisko», bet ir gan

devuši materialistisku izskaidrojumu šai Mendelejeva atrastajai likumībai. Mācot periodisko likumu, jāuzsver, ka reizē ar šo likumu Mendelejvs radīja arī tagadējo valences teoriju.

Д. И. МЕНДЕЛЕЕВ — ОСНОВОПОЛОЖНИК КЛАССИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ВАЛЕНТНОСТИ

Проф. д-р. А. Кешан

ВЫВОДЫ

Когда в начале XIX века формулы химических соединений стали составлять из символов, обозначающих атомы элементов, стала необходимой теория валентности.

Понятие валентности составляется из двух других понятий: эквивалентного веса и атомного веса. Эквивалентный вес как количество элемента, соединяющееся с одним паем водорода или хлора, установился одновременно с введением формул, величина же атомного веса для некоторых элементов менялась в зависимости от предполагаемой валентности. Понятие атомного веса как наименьшего количества элемента, входящего в молекулу, уточнилось только в начале шестидесятых годов. К этому времени установилась теория валентности, разработанная Кекуле, по которой все элементы должны были обладать одной, постоянной валентностью во всех соединениях, причем валентность можно было определять только из соединений с водородом или хлором, но не из соединений с кислородом. Кислороду, как двухвалентному элементу, тогда приписывалось свойство образовывать длинные цепи кислородных атомов подобно цепям углеродных атомов в органических соединениях. Так, органик Вюрц в 1862 году предлагал структурную формулу пятиоксида иода $J-O-O-O-O-O-J$, считая, что иод во всех соединениях одновалентен.

По этой теории о постоянной валентности элементов во всех соединениях можно составить структурные формулы органических соединений: углерод, за исключением небольшого числа двухвалентных соединений, всегда является четырехвалентным; небольшое число других элементов входит в органические соединения тоже с одной постоянной валентностью. Под влиянием успехов органической химии эта неправильная теория стала общепризнанной, несмотря на то, что ее нельзя было применить к громадному большинству неорганических соединений.

Новую теорию валентности одновременно с периодическим законом создал великий русский ученый Д. И. Менделеев в 1869 году. Открыв периодический закон, он подверг строгой критике все те факты, которые не согласовались с этим законом, раскритиковал доктрину о постоянной валентности элементов и о непригодности соединений кислорода для определения валентности. Он установил,

что элементы в различных соединениях могут проявить различную валентность и что именно кислородные соединения наиболее пригодны для определения валентности элементов. Правильность новой теории сразу была доказана тем фактом, что высшая валентность элементов по отношению к кислороду в периодической системе являлась периодической функцией наравне с другими свойствами элементов. Вместе с тем стало ясно, что валентность элементов по отношению к водороду другого рода, по существу противоположная кислороду: между тем как в высших группах периодической системы при переходе от одной группы к другой валентность элементов по отношению к кислороду последовательно возрастает, валентность тех же элементов к водороду последовательно уменьшается, так что сумма обеих валентностей равна 8.

Эта новая теория почти не внесла изменений в органическую химию, но коренным образом изменила валентности элементов в неорганической. Так, сера и ее гомологи раньше считались только двухвалентными, хлор и его гомологи — только одновалентными; но такова их валентность по отношению к водороду. По новой теории сера и ее гомологи по отношению к кислороду шестивалентны, хлор и его гомологи семивалентны. Это их высшая валентность; но эти элементы в различных соединениях могут иметь и другие валентности, например, сера может быть четырехвалентной, хлор пятивалентным и четырехвалентным и т. д.

Эта новая теория валентности вошла как составная часть в периодический закон. Новые открытия в области химии и физики в принципе ничего не изменили в этой теории валентности, ставшей классической, но только дали материалистическое объяснение открытым Менделеевым закономерностям.

L I T E R A T U R A

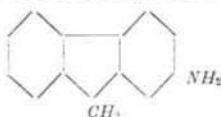
1. Менделеев Д. И., Избранные сочинения 1934, II, 349. lpp.
2. Степанов Б. С., История великого закона, 1949, 130. lpp.
3. Palmer W. G., Valency classical and modern, 1946, 8. lpp.
4. Менделеев Д. И., Избранные сочинения, 1934, 4. lpp.
5. Turpat, 5. lpp.
6. Turpat, 31. lpp.
7. Turpat, 32. lpp.
8. Turpat, 37. lpp.
9. Turpat, 36. lpp.
10. Palmer W. G., Valency classical and modern, 1946, 14. lpp.

ORGANISKĀS BAZES SKĀBJU NOGULSNĒŠANAI

G. Vanags un E. Vanags

I. 2-AMINOFUORENS

Lai no šķīduma izgulsnētu organiskās bāzes, parasti lieto dažādas organiskās skābes, piem., pikrinskābi, pikrolonskābi, stīfninskābi, nitrānīlskābi, nitroindandionu [1] u. c. Turpretim organiskās skābes cenšas izgulsnēt sudraba, svina, barija, kālija u. c. sāļu veidā vai arī tās nogulsnē ar organiskām bāzēm, piem., ar anilīnu, benzīdīnu, pīridīnu, alkaloidiem u. c. Šis pēdējais jautājums sistematiski daudz mazāk pētīts, un, liekas, ir daudzas organiskās bāzes, ko ar sekmēm var izlietot skābju nogulsnēšanai. Tā, piem., no literatūras ir zināms [2], ka 2-aminofluorena hidrochlorīds maz šķīst ūdenī. Mēģinājumi, kas savā laikā izdarīti organiskās ķīmijas laboratorijā, rādīja, ka arī citi 2-aminofluorena sāļi ūdenī maz šķīst. Tādēļ radās



doma, vai 2-aminofluorenu nevarētu lietot organisko skābju nogulsnēšanai. Un tiešām, ja dažādu organisko skābju sāļu šķīdumiem pieļauj 2-aminofluorena hidrochlorīda piesātinātu ūdens šķīdumu, ātri dabū nogulsnes, kas parasti ir kristaliskas.

Tuvāki pētījumi rādīja, ka dabūtās nogulsnes tikai samērā retos gadījumos ir īsti sāļi, biežāk tas ir pats 2-aminofluorens, kas radies sāļa hidrolīzes procesā, ja attiecīga skābe ir ne visai stipra, jo 2-aminofluorens pats ir tikai vāja bāze. Pat 2-aminofluorena hidrochlorīds, vārīts ar lielu daudzumu ūdens, manāmi hidrolizējas. Noteicot iegūto nogulsņu kušanas temperatūru, kā arī slāpekļa saturu, viegli varēja vērot, kad rodas pats 2-aminofluorens un kad rodas attiecīgs sāls.

Tā kā pats reaģents — 2-aminofluorena hidrochlorīds ūdenī ļoti maz šķīst, mēģinājam atrast kādu šķīstošāku sāli. Tām nolūkam 2-aminofluorenu un attiecīgo skābi, ņemtu pārākumā, aplējām ar ūdeni, uzvārijām un karstu filtrējām. No filtrāta, tam atdziestot, parasti izkrita attiecīgs sāls. Kaut cik šķīstošāks izrādījās chinaskābes, malonskābes un ābolskābes sāls. Pirmais dod gļotainas nogulsnes, kas slikti filtrējas, abi pārējie — kristaliskas. Dažu iegūto sāļu piemēri redzami 1. tabulā.

1. tabula

Daži 2-aminofluorena sāļi
(2-aminofluorena kušanas punkts ir 128°; slāpekļa saturs 7,73%)

Nemtā skābe	Iegūto nogulsņu kušanas punkts	Slāpekļa saturs		Ar cik molekulām 2-amino- fluorena
		atrasts %	aprēķināts %	
Malonskābe	175 ^o	4,79; 5,09	4,91	1
Dzintarskābe	vīrs 250 ^o	6,19	5,85	2
Glutarskābe	140—142 ^o	5,77	5,66	2
Maleīnskābe	160—164 ^o	5,30	5,12	1
Fumarskābe	vīrs 250 ^o	3,47	5,12	1
Mezakonskābe	179 ^o	5,03	4,68	1
Citronskābe	167—172 ^o	7,03	5,83	2
Monochloreitīkskābe	145 ^o	5,50	5,10	—
Pienskābe	vīrs 245 ^o	4,31	3,09	—
Oksiizosviestskābe	130 ^o	7,40	—	—
Ābolskābe	174—176 ^o	5,97; 5,93	5,64	2
Ģlōtskābe	ap 220 ^o	6,49	4,90	2
Benzojskābe	147 ^o	3,16	3,42	—
Protokatechu skābe	154 ^o	5,59	4,20	—
Ftalskābe	—	4,13; 4,42	4,03	1
Difenskābe	170—175 ^o	4,76	4,63	2
o-Sulfobenzojskābe	ap 260 ^o	4,99	4,95	2
Sulfosalicilskābe	—	3,43	3,50	1
Chromotropskābe	—	4,59	4,11	2

No tabulas redzams, ka daudzie nogulsnētie sāļi diezgan tuvu atbilst paredzētai formulai, ja ņem vērā, ka šie sāļi nav kristalizēti, bet analizēti tādi, kādi izgulsnējas. Dažas divbaziskās skābes dod nogulsnes ar 1 molu 2-aminofluorena, tātad skābos sāļus, citas arī ar 2 moliem. Atsevišķos gadījumos analīze rāda, ka nogulsnēm piejauca pati bāze, jo slāpekļa saturs ir lielāks, nekā aprēķināts, piem., citronskābes, pienskābes, ģlōtskābes un protokatechu skābes gadījumā, turpretim fumarskābes gadījumā slāpekļa saturs ir mazāks, kas rāda, ka izgulsnējusies līdz arī pati ūdenī maz šķīstošā fumarskābe.

Šie mēģinājumi rādīja, ka ar 2-aminofluorenu ir cerības nogulsnēt tikai vidēji stipras un stipras skābes, jo vājāku skābju sāļi ūdens šķīdumā pilnīgi hidrolizējas. Tādēļ nebija nozīmes pagatavot neitrālu sāli, ko lietotu par reaģentu, bet, ņemot kādu vidēji stipru skābi, varēja strādāt ar šķīdumu, kurā ir skābes pārākums. Par labāko reaģentu izrādījās 2-aminofluorena ābolskābes sāļa šķīdums ar ābolskābi pārākumā. To pagatavo tā: 2-aminofluorenu un ābolskābi (apm. molu uz molu) apļej ar ūdeni, pavāra un karstu filtrē; filtrātā atdzīstot, izgulsnējas ābolskābes sāls. To nofiltrē un piesātināto filtrātu lieto par reaģentu skābju nogulsnēšanai. Turpretim šķīdinot izkritušās nogulsnes atsevišķi ūdenī, dabū šķīdumu, kurā

gandrīz nav ābolskābes pārākuma. Praktiski abi šķīdumi deva gandrīz vienādus rezultātus. Tie sakopoti 2. tabulā.

2. tabula

Skābju nogulsņēšana ar 2-aminofluorenu
(2-aminofluorena kušanas punkts ir 128°; slāpekļa saturs 7,73%)

Ņemta skābe vai sāls	Iegūto nogulsņu kušanas punkts	Slāpekļa saturs		Ar cik molekulām 2-aminofluorena
		atrasts %	aprēķināts %	
Nātrija formiāts	129°	7.80	—	—
Nātrija acetāts	128°	7.62	—	—
Nātrija propionāts	126°	7.84	—	—
Kālija oksalāts	211°	4.94	5.18	1
Āilmalonskābe	159—162°	5.24	5.53	2
Trikarbālijskābe	137°	5.33	5.20	2
Maleīnskābe	160—162°	5.08	5.12	1
Dichloreitīkskābe	180°	4.56	4.51	—
Trichloreitīkskābe	151°	4.53	4.06	—
Kālija bisaharāts	172°	4.67	4.90	2
Nātrija tartrāts	179—183°	4.89	4.71	1
Nātrija fenilpropionāts	130°	7.41	—	—
Fenilhidrokānēlskābe	148°	3.15	3.34	—
Nitrofenilētiķskābe	147°	7.33	7.81	—
Trinitrobenzojskābe	159—161°	12.51	12.76	—
Nitrokānēlskābes amonija sāls	190—194°	7.03	7.49	—
Nātrija salicilāts	151°	4.60	4.39	—
Nātrija p-chlorbenzoāts	159°	6.70	4.14	—
Benzolsulfoskābes nātrija sāls	—	4.65	4.10	—
p-Toluolsulfoskābes kālija sāls	—	3.16	3.96	—
m-Benzo-disulfoskābes nātrija sāls	—	4.68	4.65	2
α-Naftalīnsulfoskābes nātrija sāls	—	3.57	3.60	—
β-Naftalīnsulfoskābes nātrija sāls	—	3.91	3.60	—

No tabulas redzams, ka, piem., ar formiātu, acetātu un propionātu izkrit pati bāze, daudzas citas skābes dod normāla sastāva sāļus, ar divbāziskām skābēm — bieži skābos sāļus.

Dažos gadījumos noskaidrots arī atšķaidījums, pie kāda vēl rodas nogulsnes. Izrādījās, ka skābju vai to sāļu 0,01 n šķīdumi vēl vienmēr deva nogulsnes, daudzkreiz nogulsnes radās arī no 0,005 n šķīduma un dažreiz vēl arī no 0,001 n šķīduma. Dabūtās nogulsnes pa lielākai daļai ir kristaliskas.

Daudzas iegūtās nogulsnes labi šķīst spirtā un acetonā, vienīgi sulfoskābju sāļiem šī šķīdība ir visai maza.

Šī darba izstrādāšanā piedalījās arī diplomante M. Berkolde.

SECINĀJUMI

2-aminofluorenu var lietot stipru skābju nogulsnēšanai no skābju vai to sāļu ūdens šķīdumiem. Mēģinot nogulsnēt vājākas skābes, iestājas hidrolīze un izgulsnējas pats 2-aminofluorens vai tā maisījums ar attiecīgu sāli.

Par reāģentu vislabāk noder 2-aminofluorena ābolskābes sāļa ūdens šķīdums ar ābolskābi pārākumā.

2-aminofluorena sāļi aukstā ūdenī šķīst maz, karstā labāk; daudzi sāļi šķīst spirtā un acetona; sulfoskābju sāļi tajos nešķīst.

ОРГАНИЧЕСКИЕ ОСНОВАНИЯ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ КИСЛОТ
2-АМИНОФЛУОРЕН

Г. Ванаг и Э. Ванаг

ВЫВОДЫ

2-аминофлуорен можно применять для осаждения сильных кислот из водного раствора этих кислот или их солей. При осаждении более слабых кислот происходит гидролиз образовавшихся солей, причем осаждается или сам 2-аминофлуорен или его смесь с соответствующей солью.

В качестве реагента лучше всего подходит яблочная соль 2-аминофлуорена. Для приготовления реагента 2-аминофлуорен нагревается с водным раствором яблочной кислоты и фильтруется. При охлаждении выпадает яблочная соль 2-аминофлуорена.

В качестве реагента можно употреблять как полученный фильтрат, содержащий некоторый избыток яблочной кислоты, так и насыщенный водный раствор, приготовленный из выпавшего осадка.

Соли 2-аминофлуорена мало растворимы в холодной воде, лучше в горячей; многие соли растворяются в спирте и ацетоне; соли сульфокислот обыкновенно в них не растворяются.

Многие кислоты дают осадок с 2-аминофлуореном еще в 0,01 н растворе, некоторые еще в 0,005 н и даже 0,001 н растворе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ванаг Г. Я., ЖОХ, 1947, 17, 2080.
2. Diels, O., Ber., 1901, 34. 1758.

PAR DAŽU KVANTITATIVĀ ANALIZĒ LIETOJAMO
KALCIJA, MAGNIJA, CINKA, KADMIJA, SVINA, ALVAS
UN DZELZS NOGULŠŅU APSTRĀDĀŠANAS METODĒM

A. Ieviņš, F. Ošis un E. Mateuss

Pārskatot analitiskās ķīmijas literatūrā sastopamos datus par dažu kvantitatīvā analizē bieži sastopamu nogulšņu apstrādāšanu, atrodam daudz neskaidrību un pat pretrunu, sākot ar nogulsnes iegūšanu un beidzot ar tās pārvēršanu svēršanai derīgā formā. Ieteic dažādus mazgāšanas, žāvēšanas un karsēšanas paņēmienus. Ļoti bieži ir domstarpības jautājumā par to, kādas temperatūras vajadzīgas nogulšņu izžāvēšanai vai arī izkarsēšanai līdz nemainīgam svaram. Trūkst skaidrības, cik ilgā laikā nogulsne dotā temperatūrā praktiski sasniedz nemainīgu svaru. Tādēļ nereti ir gadījumi, kad mēs nogulsnes žāvējam vai arī karsējam nevajadzīgi ilgi un nevajadzīgi augstā temperatūrā, lieki izšķiežot laiku un enerģiju. Praktiskā analitika darbā dažreiz neatkarīgu apstākļu dēļ atgadās, ka literatūrā norādītā žāvēšanas vai karsēšanas temperatūra vai nu netiek sasniegta, vai arī tiek pārsniegta, kādēļ rodas šaubas par nogulšņu īsto sastāvu un noteikšanas precizitāti.

Šī darba nolūks ir radīt zināmu skaidrību jautājumos attiecībā uz dažām gravimetriskajā analizē lietojamām nogulsnēm.

I. KALCIJS

Starp dažādām kalcijs noteikšanas metodēm nogulsnēšana oksalata veidā ir vissvarīgākā. Tomēr kā sveramu formu kalcijs oksalatu lieto retāk.

Par kalcijs kvantitatīvo noteikšanu oksalata $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ veidā ir diezgan plaša literatūra, bet tur sastopamie dati, sevišķi par oksalata nogulšņu apstrādāšanas režīmu, ir diezgan nenoteikti un pat pretrunīgi. Trūkst skaidrības par to, kāda ir visieteicamākā nogulšņu žāvēšanas temperatūra un kāda ir vispār maksimālā pieļaujamā.

Kā pirmais kalcijs noteikšanu $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ veidā ieteica Goy (Goy) [1], norādot, ka nogulsnes jāžāvē $100\text{--}105^\circ\text{C}$ temperatūrā. Pēc viņa novērojumiem, kristalūdens sāk zust tikai 130°C temperatūrā, pie kam arī minētajā temperatūrā šis process norit vēl ļoti lēni.

Sagorčevs (Sagortschew) [2], pētījot $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ disociāciju ar emanācijas metodi, konstatēja, ka kalcijs oksalata monohidrāts sāk zaudēt savu kristalūdeni temperatūrā virs 150° . Arī Krustīņsons [3],

kas izmēģinājis $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ žāvēšanu 120° , 130° , 140° un 150°C temperatūrā, atzīst, ka ieteicamākā oksalata nogulšņu žāvēšanas temperatūra būtu 130°C . Pēc viņa uzskata, nav jābaidās, ja temperatūra īsu laiku sasniedz pat 150°C .

Citādos uzskatos ir Kolthofs (Kolthoff) un Sendels (Sandell) [4], kas savos darbos cenšas pierādīt, ka kalcija oksalata sadalīšanās temperatūra ir atkarīga no pagatavošanas metodes. No skābiem un amonjakaliem šķīdumiem iegūtās nogulsnes ir stabilākas un žāvējamas $105\text{—}110^\circ \text{C}$ temperatūrā. Samērā mitrā gaisā monohidrāts ir stabils pat līdz 120°C , bet sausā gaisā sadalīšanās iesākas jau 110° un pat zemākās temperatūrās. Svarīgs ir šo autoru konstatējums, ka parastā ceļā no skābiem vai amonjakaliem šķīdumiem dabūtās oksalata nogulsnes bez vienas molekulas kristalūdens satur vēl ap $0,5\text{—}1\%$ lieka ūdens, kas ļoti grūti gaist un daļēji izzūd kopā ar kristalūdeni. Arī mūsu novērojumi, kā tas būs redzams vēlāk, to apstiprina.

Lai dabūtu tieši monohidrātam atbilstoša sastāva nogulsnes, Kolthofs un Sendels ieteic gulsnēt kalciju ļoti lēni, sildot vāji skābus, kalcija jonus saturošus šķīdumus ar urīnvielas piedevām, bet šādi iegūtais monohidrāts, pēc viņu novērojumiem, sāk zaudēt kristalūdeni jau 100°C temperatūrā.

Vinklers (Winkler) [5] ieteic kalcija oksalata nogulsnes izmazgāt ar spirtu un eteri un žāvēt, sūcot cauri gaisu. Tā strādājot, nogulsnēs paliek viss liekais ūdens, kamēr, žāvējot virs 100°C , vismaz daļa no tā izgaist, kādēļ arī Vinklers lieto empiriski atrastas korekturas.

Lai žāvēšana noritētu gludi un ātri, daži autori ieteic kalcija oksalata nogulsnes pirms ievietošanas 100°C temperatūrā zināmu laiku žāvēt $60\text{—}70^\circ \text{C}$ temperatūrā vai arī izmazgāt ar alkoholu un eteri, jo strauja žāvēšana veicinot nogulšņu sablīvēšanos, kas kavē žūšanu. Pēc mūsu novērojumiem, šim norādījumam varētu būt nozīme tikai pie ļoti dispersām oksalata nogulsnēm, kādas iegūst, gulsnējot amonjakalā vidē, bet arī šeit tas ne vienmēr attaisnojas. Aleksejevskis [6] un citi ieteic žāvēt kalcija oksalatu 110°C temperatūrā.

Daudzie autori, kas pētījuši kalcija noteikšanu, ir dažādās domās arī par to, vai kalcija oksalāts ir higroskopisks vai nav. Pēc mūsu novērojumiem, kalcija oksalata nogulsnes top higroskopiskas tikai tad, kad sāk izgaist kristalūdens.

Turpmāk aprakstīto mēģinājumu nolūks bija noskaidrot optimālo un maksimālo $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ žāvēšanas temperatūru un ātrumu, kā arī noskaidrot nogulšņu stabilitāti atkarībā no iegūšanas veida. Mēģinājumiem pagatavoja no tīra kalcija karbonāta, izšķīdinot to atšķaidītā sālsskābē, kalcija hlorīda šķīdumu, kas 25 ml saturēja ap $0,5 \text{ g CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Gulsnēšanai ņēma 25 ml šķīduma un izdarīja to karstā, apmēram 200 ml lielā atšķaidījumā 4 dažādos papēmiēnos.

1. Gulsnējamais šķīdums saturēja 5 ml konc. sālsskābes un 1 g skābeņskābes, kas atbilst divkārtšam skābeņskābes pārākumam. Šķī-

dumu neitralizēja ar amonjaku (1:1), līdz metilsarkanā krāsa pārgāja dzeltenā. Nogulsnēm ļāva 4 st. stāvēt, filtrēja caur porcelana filtrtīgieli un mazgāja ar 0,1% aukstu amonija oksalata šķīdumu.

2. Gulsnēšana izdarīta pēc Vinklera [5]. Ar amonjaku (1:1) neitralizētam gulsnējamam šķīdumam (150 ml), kas saturēja 6 g amonija chlorīda, pielika 1,3 ml ledus etiķskābes un kalcija oksalatu gulsnēja karstumā, pieliekot klāt 50 ml 2% amonija oksalata šķīduma. Radās viegli filtrējamas, rupjkristaliskas nogulsnes.

3. Gulsnēšanu izdarīja no vāja amonjakala šķīduma, kas saturēja 1 g amonija chlorīda, ar 2% amonija oksalatu — kā iepriekšējā gadījumā.

4. Nogulsnēšana izdarīta ar urinvielu. Šķīdumu paskābināja ar 5 ml konc. sālsskābes, ip. sv. 1,19, pielika 1 g amonija oksalata un 5 g urinvielas. Turot to ilgāku laiku 80—90° temperatūrā, urinvieļa hidrolizējas un atskalda amonjaku, kas pamazām skābi noneitralizē. Nogulsnēšanās norit ļoti lēni, kādēļ iegūst rupjkristaliskas nogulsnes.

Visos gadījumos nogulsnes filtrēja caur porcelana filtrtīgiem, mazgāja ar 0,1% aukstu amonija oksalata šķīdumu un beigās izskaloja 3 reizes ar aukstu ūdeni (10 ml).

Žāvēšanai tīģelus ar nogulsnēm ievietoja elektriski apsildāmā alumīnija blokā, katru savā iedobumā. Bloka temperatūru ar kontakttermometra palīdzību varēja ieturēt konstantu 10°C robežās. Žāvēšanu parasti uzsāka no 100°C un temperatūru pēc tam kāpināja pa 5°C, ieturot katru temperatūru ne mazāk kā 2 stundas. Pēc tam tīģelus atdzesēja eksikatorā virs sērskābes un pārbaudīja nogulšņu svaru.

Lai noskaidrotu, kādās temperatūrās arī pie ilgstošas žāvēšanas sākas kristalūdens zaudēšana, atsevišķos gadījumos nogulsnes turēja noteiktā temperatūrā līdz 20 stundām.

Kad žāvēšana rādīja, ka neapšaubāmi sāk izgaist kristalūdens, to pārtrauca un nogulsnes izkarsēja 3 stundas 500°C temperatūrā, lai tās pārvērstu kalcija karbonatā. To izdarīja īpašā krāsnīnā, kuras temperatūru arī regulēja ar kontakttermometru. Tā kā kalcija karbonāts ir uzskatāms par precīzāko no kalcija gravimetriskās noteikšanas formām, tad no iegūtā rezultāta aprēķināja īsto $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nogulšņu svaru. Kopskaitā izdarīja vairāk nekā 20 novērojumu serijas.

Ilustrācijai 1. tabulā parādītas divas šādu novērojumu serijas.

Izdarītie novērojumi par kalcija noteikšanu $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ veidā atļauj secināt:

1. Parastā kārtā iegūtās kalcija oksalata monohidrāta nogulsnes bez vienas molekulas kristalūdens satur vēl 0,1—0,5% lieka ūdens. Nogulsnes žāvējot, šis ūdens gaist ļoti grūti un lēni un tajās pašās temperatūrās, kad sākas kristalūdens zaudēšana. Kaut gan pēc aprēķina nogulsnes satur lieku ūdeni, tomēr žāvējot to svārs mainās tik lēni, ka rodas iespaids, ka nogulsnes sasniegušas konstantu svaru.

1. tabula

Dažādi gulsnēto $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nogulšņu svara maiņa žāvējot

Žāvēšanas temp. $^{\circ}\text{C}$	Žāvēšanas laiks st.	Dažādi gulsnēto $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nogulšņu svara maiņa žāvējot				Piezīmes	
		1.	2.	3.	4.		
—	—	0.4993	0.5025	0.5037	0.5010	Pēc CaCO_3 aplēstais nogulšņu svars g	
60	12	0.5040	0.5062	0.5074	0.5042		
101	3	0.5032	0.5046	0.5062	0.5034		
105	2	0.5028	0.5041	0.5059	0.5030		
109	3	0.5074	0.5036	0.5056	0.5023		
115	3	0.5022	0.5038	0.5060	0.5024		
119	2	0.5010	0.5028	0.5048	0.5013		
120	10	0.5006	0.5024	0.5036	0.5014		
125	2	0.5004	0.5024	0.5038	0.5012		Sasniegts nemainīgs svars
125	3	0.4998	0.5012	0.5028	0.5010		
125	2	0.4988	0.5012	0.5026	0.5010		
125	12	0.4966	0.4993	0.5002	0.5000	Nogulsnes top higroskopiskas	
125	3	0.4988	0.5003	0.5022	0.5016		
125	6	0.4986	0.5003	0.5026	0.5006		
130	2	0.4990	0.5006	0.5018	0.4994		
130	2	0.4978	0.5004	0.5014	0.4986		
130	11	0.4896	0.4932	0.4954	0.4906		
—	—	0.4987	0.4990	0.4992	0.4990	Pēc CaCO_3 aplēstais nogulšņu svars g	
60	7	0.5010	0.5026	0.5024	0.5023		
100	12	0.4994	0.5012	0.5010	0.5008		
105	10	0.4996	0.5012	0.5010	0.5010		
110	10	0.4992	0.5010	0.5008	0.5006		
115	10	0.4990	0.4993	0.4996	0.4996		
120	10	0.4986	0.4990	0.4990	0.4992		
130	10	0.4966	0.4950	0.4952	0.4962		
140	10	0.4688	0.4958	0.4874	0.4520		Turēts mitrā gaisā
17	1/2	0.4854	0.4992	0.4922	0.4764		
17	1/2	0.4892	0.5002	0.4936	0.4826		
17	1/2	0.4923	0.5010	0.4954	0.4886		
17	3	0.4982	0.5020	0.4986	0.4986		
17	12	0.5002	0.5034	0.5002	0.5010		

2. Par praksei piemērotāko nogulšņu žāvēšanas temperatūru var uzskatīt 120°C . Šajā temperatūrā 0,2—0,5 g smagas nogulsnes ātri sasniedz konstantu svaru. Rupjkrystaliskām kalcijs oksalāta nogulsnēm 1 st. ir pietiekams žāvēšanas laiks. Sīkkristaliskas nogulsnes žūst lēnāk, bet arī šeit 2 stundu parasti pilnīgi pietiek konstanta svara sasniegšanai.

3. Kristalūdens zaudēšana atkarībā no gaisa mitruma ar praktiski nozīmīgu ātrumu sākas 120 — 125° temperatūrā un norit ļoti lēni, kā tas redzams no 1. tabulas skaitļiem. Pie 0,5 g smagām kalcijs oksalāta nogulsnēm pat pēc 6 stundu ilgas žāvēšanas 120°C temperatūrā bieži vien nav novērojama kristalūdens izgaišana. Daži žāvēšanas mēģinājumi izdarīti vakuumā (550 mm Hg), un arī šeit 2 stundu

laikā vēl nebija konstatējama kristalūdens izgaišana. Tādēļ nav bīstami, ja žāvēšanas sākumā temperatūra kādu laiku uzkāpj pat līdz 130°C , jo jūtams kristalūdens zudums arī šeit iestājas tikai pēc dažām stundām. Tīri ārēji kristalūdens zaudēšana manāma pēc nogulšņu saplaisāšanas. Tā parādās pie nogulsneņ, kas dažas stundas žāvētas $130\text{—}135^{\circ}\text{C}$ temperatūrā. Mūsu novērojumi par žāvēšanas temperatūru labi saskan ar jaunākajiem Peltjē un Divala [7] termogravimetriskā ceļā iegūtajiem datiem.

4. Pareizi izžāvētas kalcija oksalata nogulsnes, pretēji dažu autoru aizrādījumiem, nevar uzskatīt par higroskopiskām. Nogulsnes kļūst jūtami higroskopiskas tikai tad, kad sāk izgaist kristalūdens, kas samērā labi novērojams. Kā no 1. tabulas skaitļiem redzams, tas parādās pēc ilgākas žāvēšanas 125°C temperatūrā. Ja šādas 10—20 stundu ilgi 140°C temperatūrā žāvētas nogulsnes, kas zaudējušas daļu sava kristalūdens, novieto uz dažām stundām mitrā telpā, tās kvantitatīvi uzņem zaudēto ūdeni atpakaļ (sk. 1. tab.).

5. Sverot kalciju kā kalcija oksalata monohidrātu, jārēķinās ar to, ka rezultāts pa lielākai daļai ir 0,1—0,5% par augstu liekā ūdens dēļ, kādēļ ieteicamāka ir nogulšņu izkarsēšana līdz karbonatam. Šīs metodes vienīgā neērtība ir tā, ka stingri jāievēro izkarsēšanas temperatūra, kurai jābūt robežās no 500 līdz 520°C . To var viegli panākt, ja rīcībā ir piemērots kontaktermometrs.

Lai noskaidrotu, kādu iespaidu atstāj karsēšana augstākā temperatūrā, izdarītas dažas mēģinājumu serijas, kuru rezultāti parādīti 2. tabulā. Noskaidrojās, ka 3 stundas ilga karsēšana 550°C temperatūrā rezultātu tikpat kā neietekmē, jo, uz kalciju rēķinot, atšķirība ir tikai procentu simtdaļās, turpretim 600°C temperatūrā rezultāti jau ir stipri par zemiem, kas nesaskan ar Peltjē un Divala novērojumiem, kurš par augstāko pieļaujamo CaCO_3 karsēšanas temperatūru uzskata 635°C . Ievadot krāsniņā lēnu ogļskābes straumi, karsēšanas temperatūru var pacelt līdz 700°C , nebaudoties no zudumiem. Šo paņēmieni var izlietot gadījumos, kad trūkst piemērota temperatūras regulētāja, karsējot nogulsnes līdz vājam sarkankvēlei un ievadot ogļskābi.

2. tabula

Kalcija oksalata $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nogulšņu svara maiņa karsējot
(Teoretiskais nogulšņu svars $0,4222\text{ g CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ jeb $0,2892\text{ g CaCO}_3$)

Karsēšanas laiks st.	Karsēšanas temp. $^{\circ}\text{C}$	Nogulšņu svars g	Karsēšana CO_2 straumē					
			laiks st.	temp. $^{\circ}\text{C}$	nogulšņu svars g	laiks st.	temp. $^{\circ}\text{C}$	nogulšņu svars g
3	120	0.4228	4	120	0.4226	2	120	0.4224
7	450	0.2896	6	450	0.2898	7	450	0.2893
3	500	0.2891	3	500	0.2894	3	500	0.2893
3	550	0.2887	3	550	0.2892	3	550	0.2892
3	600	0.2572	3	600	0.2890	2	600	0.2892
1	675	0.1970	2	700	0.2888	2	700	0.2890

II. MAGNIJS

Gravimetriski magniju visbiežāk noteic šādu savienojumu veidā: 1) magnija amonija fosfats ar 6 molekulām ūdens $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$; 2) magnija pirofosfats $Mg_2P_2O_7$; 3) magnija oksichinolats ar 2 molekulām ūdens $Mg(C_9H_6ON)_2 \cdot 2H_2O$ un 4) magnija oksichinolats bez kristalūdens. Magnija nogulsnešanai pēc šīm metodēm ir izstrādāti vairāki skaidri definēti priekšraksti, kādēļ pie šī jautājuma neapstāsimies. Kas attiecas uz iegūto nogulšņu tālāko apstrādāšanu, tad šeit valda jau lielāka nenoteiktība un daudzo pētnieku domas dalās, sevišķi attiecībā uz magnija pirofosfatu.

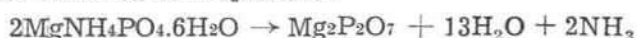
Nogulsnējot magniju ar fosfatjonu PO_4^{3-} amonija sāļu un amonjaka klātbūtnē, rodas kristaliskas $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ nogulsnes. Šīs nogulsnes noteiktos apstākļos ir sveramas. Ja nogulsnešana izdarīta karstos šķīdumos virs $50^\circ C$, tad heksahidrata vietā rodas monohidrāts $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$, kas temperatūrā zem $48-60^\circ C$ atkarībā no šķīduma sastāva pārkristalizējas heksahidrātā. Vairākos gadījumos esam novērojuši, ka šī pārkristalizēšanās reakcija dažreiz pat otrā dienā pēc nogulsnešanas nav beigusies, sevišķi, ja nogulsnešana izdarīta lielāku daudzumu nātrija chlorīda klātbūtnē. Tādēļ, ja nogulsnes sver $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ veidā, nogulsnešanu ieteicams izdarīt istabas temperatūrā bez sildīšanas, piemēram, pēc Epersones [8] paņēmiena. Šādā ceļā iegūtās nogulsnes sāļu aizvākšanai skaloja ar 1,5 n amonjaka šķīdumu un sausēja, vairākkārtīgi izmazgājot ar alkoholu un eteri, kā to ieteic Vasiļjevs un Siņkovska [9]. Pēc tam novietoja eksikatorā virs kalcija chlorīda vai sērskābes.

Uzglabājot virs sērskābes, nogulsnes zaudē daļu kristalūdens un amonjaka. Šis process tomēr norit ļoti lēni un, kā novērojumi rādīja, praktiski analīzes rezultātus ietekmē tikai tad, ja glabāšana turpinās virs 6 stundām, un pie tam arī ne katreiz.

Šai noteikšanas metodei ir savas priekšrocības. Pateicoties $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ lielajam molekulsvaram un sakarā ar to mazajam pārrēķināšanas faktoram uz Mg (0,09909), tā ir tikpat pareiza kā noteikšana pirofosfata veidā, bet rezultātus dod ātrāk. Nogulsnes sver 10—15 min. pēc nofiltrēšanas. Pēc mūsu novērojumiem, rezultāti ir gan nedaudz augstāki, kas stāv sakarā ar grūtāku mitruma aizvākšanu, sevišķi no lielākām nogulsnēm.

Žāvējot (vai arī uzglabājot) $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, temperatūra nedrīkst pārsniegt $50^\circ C$, drošāk, ja tā turas ap $40^\circ C$. $55^\circ C$ temperatūrā novērojama jau diezgan strauja kristalūdens izgaišana. Nogulšņu sadalīšanās gaita, temperatūrai tālāk ceļoties, ir šāda: līdz $60^\circ C$ izgaist gandrīz vienīgi ūdens, bet virs $60^\circ C$ kopā ar ūdeni gaist arī amonjaks. To var labi konstatēt, uztverot gaistošos produktus U-caurulēs, kas pildītas ar KOH vai NaOH granulām (ūdens uztveršanai $CaCl_2$ neder, jo saista amonjaku) un sērskābē saslapinātu stikla vati (amonjaka uztveršanai). Līdz $60^\circ C$ amonjaks izdalās maz, bet $75^\circ C$

temperaturā, kā kvantitatīvi novērojumi rādīja, izdalīšanās ir jau diezgan strauja. Šajā temperaturā ievērojami samazinās arī nogulšņu tilpums. 200^o C temperatūrā konstatējama spēcīga amonjaka smalka un nogulsnes pieņem iesarkanu vai pat brūnu nokrāsu, kas 400^o C temperatūrā atkal pāriet baltā. Visu laiku turpina atdalīties amonjaks un ūdens, un, pat ļoti lēni karsējot līdz 400^o C, amonjaka izdalīšanās vēl nav pilnīgi beigusies. Pēdējais amonjaks izgaist virs 400^o C. Konstantu svaru MgNH₄PO₄·6H₂O nogulsnes sasniedz 650^o C temperatūrā, pārvēršoties pirofosfatā Mg₂P₂O₇ (sk. 3. tab.). Sadalīšanās procesa bruto nolidzinājums ir:



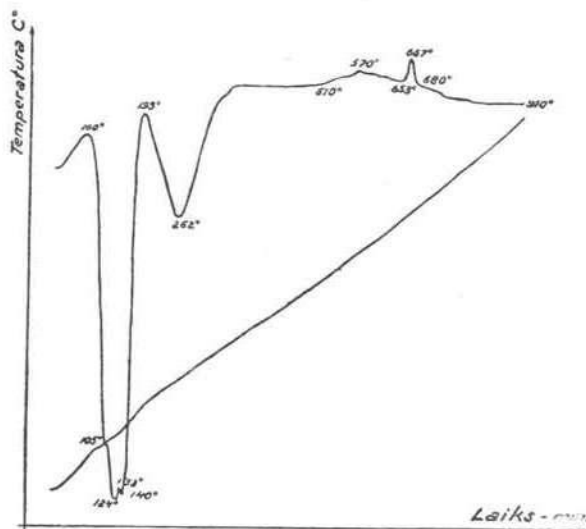
Svara maiņas noskaidrošanai karsējot izdarītas 12 novērojumu serijas, no kurām vienas rezultāti sakopoti 3. tabulā.

3. tabula

MgNH₄PO₄·6H₂O svara maiņa karsējot

Karsēšanas ilgums st.	Temperatūra C ^o	Nogulšņu svars g	Svara zudums mg	Nogulšņu svars g	Svara zudums mg	Piezīmes
—	—	0.8074	—	0.8063	—	No Mg ₂ P ₂ O ₇ ap- lēstais MgNH ₄ PO ₄ ·6H ₂ O svars
6	20	0.8092	—	0.8075	—	Eksikatorā virs H ₂ SO ₄ 6 stund- das
24	39	0.8088	0,4	0.8072	0,3	
24	45	0.8086	0,2	0.8066	0,6	
22	50	0.8072	1,4	0.8060	0,6	
23	55	0.8020	5,2	0.8010	5,0	
24	60	0.7868	15,2	0.7872	13,8	
23	65	0.7772	9,6	0.7754	11,8	Nogulsnes top higroskopiskas
23	70	0.6450	132,2	0.6500	125,4	
20	75	0.5650	80,0	0.5624	87,6	
22	85	0.4708	94,2	0.4722	90,2	
10	100	0.4394	31,4	0.4431	29,1	
12	150	0.4144	25,0	0.4126	30,5	
11	200	0.3946	19,8	0.3964	16,2	Nogulsnes top brūnas
12	250	0.3862	8,4	0.3892	7,2	
12	300	0.3788	7,4	0.3796	9,6	
6	400	0.3746	4,2	0.3757	3,9	Brūnā nokrāsa pazūd
4	500	0.3708	3,8	0.3711	4,6	
3	600	0.3686	2,2	0.3677	3,4	
2	650	0.3672	1,4	0.3665	1,2	
2	800	0.3670	0,2	0.3665	—	
1	1000	0.3670	—	0.3665	—	

MgNH₄PO₄·6H₂O nogulsņu žāvēšanas un karsēšanas gaitā noriņošo parādību labākai izpratnei uzņemta arī šī savienojuma termogramma (sk. 1. zīm.). Tajā ir divi labi izteikti endotermiski minimumi un viens eksotermisks maksimums. MgNH₄PO₄·6H₂O sadalīšanās, kā to aizrāda Bergs, Nikolajevs un Rode [10], norit samērā plašā temperatūras intervālā. Pirmais dziļais endotermiskais minimums atbilst



1. zīm. MgNH₄PO₄·6H₂O termogramma.

ūdens un daļējai amonjaka zaudēšanai. Arī otrs minimums atbilst amonjaka un ūdens zaudēšanai, kas šai gadījumā laikam izgaist no monohidrāta. Tas saskan zināmā mērā ar Volkoviča [11] un tā līdzstrādnieku novērojumiem. Temperatūrā ap 400° C jau lielākā daļa ir pārvērtusies magnija pirofosfatā Mg₂P₂O₇. Jāpieņem, ka asi izteiktais eksotermiskais maksimums 670° C temperatūrā atbilst amorfā magnija piro-

fosfata pārejai kristaliskajā, kas saistīta ar ievērojamu enerģijas atbrīvošanos un karsēšanas gaitā novērojama kā luminescence. Mūsu iegūtie rezultāti par MgNH₄PO₄·6H₂O sadalīšanās gaitu nesaskan ar Sagorčeva [12] novērojumiem, kas pielietojis emanācijas metodi. Pēc viņa uzskata, sākumā izgaist visas 6 molekulas ūdens, virs 200° C atdalās amonjaks un 300° C temperatūrā preparāts ir pārvērties magnija hidroģenfosfatā MgHPO₄, kas virs 400° C pakāpeniski pāriet pirofosfatā. Šis process beidzas 650° C temperatūrā, kas saskan arī ar mūsu novērojumiem. Kaut gan karsēšanas mēģinājumus izdarīja ļoti lēni, mums neizdevās dabūt produktu, kas pēc sava sastāva atbilstu MgHPO₄. Pie tāda paša slēdziena nāk arī T. Divals un C. Divals [13] savos termogravimetriskajos pētījumos. Arī viņi nav varējuši konstatēt MgHPO₄.

Divals uzskata jau 477° C temperatūru par pietiekamu, lai MgNH₄PO₄·6H₂O nogulsnes pārveidotos pirofosfatā. Mūsu mēģinājumi to neapstiprināja, jo pat 20 stundu ilga karsēšana 500° C temperatūrā nebija vēl pietiekama konstanta svara sasniegšanai. Nemainīgu svaru nogulsnes sasniedza pēc vienas stundas ilgas karsēšanas

650° C temperatūrā, kas, pēc mūsu domām, jāuzskata par praktiski zemāko pieļaujamo $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ nogulšņu izkarsēšanas temperatūru. Lai izvairītos no pārāk straujas amonija fosfata sadalīšanās, kas var radīt zaudējumus, iesildīšanai līdz minētajai temperatūrai vajadzīga viena stunda. Ja nogulsnes filtrētas uz papīra filtra, tad filtrs sadedzināms atsevišķi, jo citādi ir ļoti grūti izdedzināt ogli, kas rodas uz nogulšņu daļiņu virsmas, filtra papīra apogļošanās procesā izdaloties gaistošām vielām.

No sacītā izriet, ka nav nekādas vajadzības karsēt magnija amonija fosfata nogulsnes 1100—1200° C vai pat 1300° C temperatūrā, kā to aizrāda vairāki autori [4, 14]. Ar to gūst zināmu laika un enerģijas ietaupījumu.

Jaunākajā laikā magnija noteikšanai plaši lieto oksichinolata metodi, kurai ir vairākas priekšrocības, salīdzinot ar fosfata metodi. Tā ir ātrāka, neprasa karsēšanu augstās temperatūrās, labi noder magnija nodalīšanai no alkalijām utt. Magnija oksichinolats izkrīt ar 4 molekulām kristalūdens $Mg(C_9H_6ON)_2 \cdot 4H_2O$. Pēc oksichinolata metodes atradēja Berga [16], nogulsnes var svērt divējādi: ar 2 molekulām kristalūdens $Mg(C_9H_6ON)_2 \cdot 2H_2O$, žāvējot tās 100—105° C temperatūrā, vai arī kā bezūdens magnija oksichinolatu, žāvējot 4—8 stundas 130—140° C temperatūrā [15]. Vēlāk parādījās aizrādījumi žāvēt 4 stundas 140—160° C temperatūrā vai arī īsāku laiku 160° C temperatūrā. Ir norādījumi, ka tik augstā temperatūrā notiek oksichinolata sadalīšanās. Kā no sacītā redzams, trūkst noteiktas skaidrības, kurai metodei dot priekšroku attiecībā uz žāvēšanas laiku un temperatūru.

Lai spriestu par to, kā žāvēšanas režims ietekmē rezultātus, izdarīja vairākus mēģinājumus. Divi no tiem parādīti 4. tabulā.

4. tabula
Magnija oksichinolata svara maiņa žāvējot. Ņemti 0,0244 g magnija

Laiks st.	Temperatūra Co	Mg oksichinolata svars g	Mg g	Laiks st.	Temperatūra Co	Mg oksichinolata svars g	Mg g
2	100	0,3504	0,0245	4	100	0,3492	0,0244
1	105	0,3496	0,0244	1	105	0,3490	0,0244
2	105	0,3488	0,0243	16	105	0,3476	0,0243
4	110	0,3476	0,0243	19	110	0,3472	0,0242
4	130	0,3462	0,0269	20	130	0,3424	0,0266
20	130	0,3327	0,0259	4	140	0,3370	0,0262
4	140	0,3264	0,0254	2	150	0,3210	0,0256
20	150	0,3136	0,0244	6	160	0,3132	0,0244
6	160	0,3134	0,0244	18	160	0,3131	0,0244
6	170	0,3130	0,02435	18	170	0,3130	0,0244

Kā no 4. tabulā sakopotajiem skaitļiem redzams, pateicoties mazajam pārrēķināšanas faktoram no oksichinolāta uz magniju ($F=0,06976$), nogulsnes var žāvēt pat 4 stundas līdz 110°C , nebaidoties zuduma. Turpretim, ja nogulsnes grib svērt kā bezūdens oksichinolātu ($F=0,07780$), literatūrā [15] ieteiktā žāvēšanas temperatūra $130\text{--}140^{\circ}\text{C}$ ir par zemu un šeit nelīdz pat žāvēšanas laika pagarināšana līdz 20 stundām. Temperatūrai jābūt 160°C , un tā var noiet pat līdz 170°C , citādi rezultāti ir par augstiem. Kaut arī literatūrā ir norādījumi, ka 160°C temperatūrā oksichinolāti pārveidojas, tad tomēr tas nav saistīts ar svara zudumu. Žāvēšanai 160°C temperatūrā ir tā priekšrocība, ka vienā stundā sasniedz konstantu svaru un bez tam iegūst no oksina brīvas nogulsnes, kam ir nozīme tajos gadījumos, kad nogulsnēšana jāizdara ar lielāku (pat 100%) oksina pārākumu.

III. CINKS

Līdzīgi magnijam arī cinks un kadmijs ir kvantitatīvi nosakāmi fosfātu veidā. Gulsnējot cinku neitrālā vidē ar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, tas izkrīt kā ZnNH_4PO_4 . Nogulsnes var žāvēt un svērt kā ZnNH_4PO_4 vai arī izkarsēt līdz pirofosfātam $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Hilebrands un Lendels ieteic šo metodi kā labu un precīzu cinka noteikšanai. Daži autori dod priekšroku nogulšņu svēršanai ZnNH_4PO_4 veidā, citi turpretim pirofosfāta veidā. Pēc mūsu uzskata, abi noteikšanas veidi ir līdzvērtīgi precizitātes ziņā, tikai ar žāvēšanu līdz ZnNH_4PO_4 rezultātus iegūst ātrāk.

Hilebrands un Lendels [14] ieteic žāvēt $100\text{--}105^{\circ}\text{C}$ temperatūrā. Citī turpretim uzskata par piemērotāku žāvēšanu 150°C temperatūrā, jo, pēc viņu novērojumiem, pat 180°C temperatūrā ZnNH_4PO_4 nogulsnes vēl ir stabilas.

Nosakot cinku pirofosfāta $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ veidā, kā vajadzīgo nogulšņu izkarsēšanas temperatūru Hilebrands un Lendels uzdod 900°C , Kolt-hofs un Sendels $900\text{--}1000^{\circ}\text{C}$; daži ieteic karsēt pūšamā degļa liesmā. Citī atrod par pietiekamu nogulšņu izkarsēšanu uz bunzendegļa porcelāna tiģelī. Šādos apstākļos var sasniegt temperatūru $700\text{--}850^{\circ}\text{C}$. Pie kam aizrādīts [4], ka nogulsnes jāsaruga no saskares ar reducējošām gāzēm, jo tādā gadījumā var rasties zudumi, cinkam iztvaikojot.

Turpmāko mēģinājumu nolūks bija noskaidrot ZnNH_4PO_4 nogulšņu piemērotākos žāvēšanas un karsēšanas apstākļus.

Mēģinājumiem pagatavoja ZnCl_2 šķīdumu, izšķīdinot ķīmiski tīru cinku sālskābē.

ZnNH_4PO_4 nogulsnēšanu izdarīja pēc Bilca [19] priekšraksta. 25 ml analīzes šķīduma ($= 0,2496\text{ g Zn}$) atšķaidīja ar 150 ml ūdens, pielika 2 g NH_4Cl un neitralizēja ar amonjaku (indikators metil-oranžs). Iegūto šķīdumu vāji paskābināja ar sālskābi, uzvārija un, turot to uz verdoša ūdens vannas, pielika 3 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, kas izšķīdināti 20 ml ūdens un neitralizēti ar amonjaku līdz vāji sārmainai

reakcijai pret fenolftaleīnu. Gulsnējamā šķīduma reakcija ir vāji baziska. Sākumā izkrīt amorfās nogulsnes, kas pēc 15 min. sildīšanas uz ūdens vannas top kristaliskas. Pēc 10 min. nostādināšanas nogulsnes nofiltrēja porcelāna filtrtiģelī, mazgāja ar 1% $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ šķīdumu un pēc tam 3 reizes ar 10 ml auksta ūdens.

ZnNH_4PO_4 nogulsnes žāvēja līdz 250°C elektriski apsildāmā metāla blukī, kur temperatūru varēja ieturēt ļoti vienmērīgu, bet tālāko karsēšanu izdarīja elektriskā tiģeļu krāsnīņā. Lai izsekotu nogulšņu sadalīšanās gaitai, temperatūru dažos mēģinājumos cēla ļoti lēni, kā tas, piemēram, parādīts 5. tabulā minētajā piemērā. Izdarīja 10 karsēšanas mēģinājumus.

No šiem mēģinājumiem izriet, ka $100\text{--}105^\circ\text{C}$ temperatūrā žāvētās ZnNH_4PO_4 nogulsnes satur vēl $0,2\text{--}0,05\%$ mitruma, kas gaist ļoti lēni, kādēļ rodas iespaids, ka nogulsnes ir sasniegušas nemainīgu svaru. Patiesībā tādu tās sasniedz $150\text{--}160^\circ\text{C}$ robežās, kādēļ arī šo žāvēšanas temperatūru vajadzētu uzskatīt par piemērotāko.

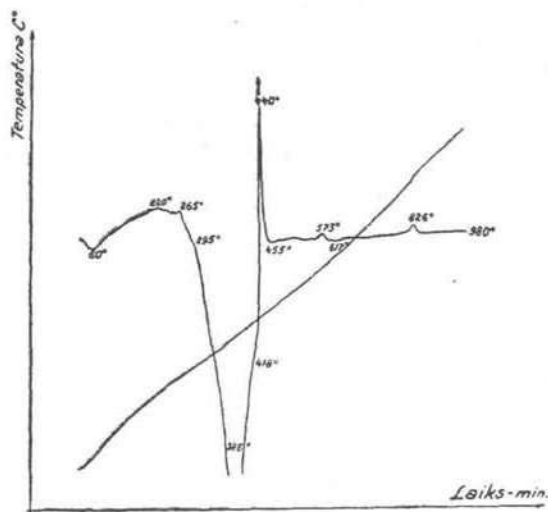
5. tabula

ZnNH_4PO_4 svara maiņa karsējot

(Teoretiskais ZnNH_4PO_4 svars $0,6814$ g, kas atbilst $0,5820$ g $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$)

Karsēšanas temperatūra $^\circ\text{C}$	Laiks st.	Nogulšņu svars g	Atšķirība % no teoretiskā ZnNH_4PO_4 svara	Karsēšanas temperatūra $^\circ\text{C}$	Laiks st.	Nogulšņu svars g	Atšķirība % no teoretiskā ZnNH_4PO_4 svara
60	10	0.6830	+0.23	160	4	0.6816	+0.03
100	2	0.6830	+0.23	160	4	0.6814	0.00
100	6	0.6826	+0.18	165	3	0.6812	-0.03
105	2	0.6826	+0.18	175	4	0.6812	-0.03
105	4	0.6828	+0.20	185	4	0.6810	-0.06
110	6	0.6826	+0.18	190	6	0.6810	-0.06
110	2	0.6826	+0.18	200	6	0.6794	-0.28
115	6	0.6822	+0.12	200	4	0.6786	-0.40
120	6	0.6824	+0.14	210	2	0.6786	-0.40
120	2	0.6822	+0.12	210	6	0.6740	-1.10
125	6	0.6822	+0.12	220	6	0.6504	-4.50
125	2	0.6820	+0.09	230	6	0.6402	-5.06
130	6	0.6820	+0.09	240	6	0.6398	-6.10
130	2	0.6818	+0.06	250	6	0.6340	-6.37
135	3	0.6816	+0.03	300	5	0.6172	-9.40
140	6	0.6818	+0.06	310	6	0.6034	-11.40
140	2	0.6816	+0.03	320	2	0.6034	-11.40
145	6	0.6818	+0.06	350	6	0.5942	-12.70
145	2	0.6816	+0.03	370	6	0.5922	-13.10
150	6	0.6814	0.00	450	4	0.5826	-14.46
150	2	0.6814	0.00	550	2	0.5828	-14.48
155	3	0.6814	0.00	700	4	0.5828	-14.48
155	2	0.6814	0.00	800	3	0.5820	-14.59

ZnNH_4PO_4 nogulsnes ir stabilas līdz 180°C , un pat pēc 6 stundu žāvēšanas šajā temperatūrā rezultāti ir tikai $0,05\text{--}0,1\%$ zemāki par teoretiski sagaidāmiem. Kā tas redzams no 2. zīm. parādītās termogramas, gaistošo vielu zaudēšana sakrīt ar endotermisko minimumu, kas sākas ap 20°C un beidzas ap 420°C . Cinka-amonijs fosfatam sadaloties, amonjaks ar ūdeni izgaist vienlaicīgi un savienojums



2. zīm. ZnNH_4PO_4 termograma.

ZnHPO_4 nerodas. 400°C temperatūrā izkarsētajās nogulsnēs amonjaks vēl ir konstatējams. Tas izzūd, kad karsēšanas temperatūra tuvojas 500°C . Šajā temperatūrā izkarsētās nogulsnes satur vairs tikai ap $0,1\%$ gaistošo vielu. Spilgtais eksotermiskais maksimums, kas novērojams 400°C temperatūrā, laikam izskaidrojams ar amorfo cinka pirofosfata nogulšņu pēkšņu pārkristalizēšanos.

Visi mēģinājumi rādīja, ka virs 500°C izkarsētajās nogulsnēs gaistošo vielu ir ap $0,1\%$, bet šīs paliekas izgaist diezgan lēni un, lai 700°C temperatūrā sasniegtu nemainīgu svaru, jākarsē $2\frac{1}{2}\text{--}3$ stundas.

No izdarītajiem mēģinājumiem secināms, ka, nosakot cinku ZnNH_4PO_4 veidā, nogulsnes ieteicams žāvēt $1\frac{1}{2}\text{--}2$ stundas $150\text{--}160^\circ\text{C}$ temperatūrā un nav jābīstas, ja temperatūra uz neilgu laiku sasniedz pat 180°C . Lai šīs pašas nogulsnes pārvērstu pirofosfatā, tās jākarsē $850\text{--}900^\circ\text{C}$ temperatūrā apmēram vienu stundu.

IV. KADMIJS

Kadmijš neītrālos šķīdumos ar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ kvantitatīvi izgulsnējas kā $\text{CdNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Nogulsnes var svērt ar vienu molekulu kristālūdens vai arī izkarsēt līdz pīrofosfātām $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Kadmijš šādā veidā nosakāms ar lielu precīzīti. Lai nogulsnes svērtu $\text{CdNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ veidā, tās jāžāvē 98—105° C temperatūrā, bet, sve-rot pīrofosfātā veidā, jāizkarsē uz pūšāmā degļa.

Lai pārbaudītu kadmījā amonijā fosfātā nogulšņu apstrādāšanas režīmu, no pārkristalizēta kadmījā sulfātā pagatavojā standarta šķīdumu, kurā 25 ml atbīst 0,5431 g $\text{CdNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Nogulsnešanu izdarījā aukstumā, un nogulsnes atstājā pā naktī pārkristalizēties. Nākāmājā dienā tās nofiltrējā porcelānā filtrtīģelī, izmazgājā ar 1% $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ šķīdumu un beigās ar 60% spīrtu. Nogulšņu žāvēšanu un karsēšanu izdarījā tāpat kā pie cīnkā fosfātā. $\text{CdNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nogulšņu karsēšanas gaitā ar diviem piemēriem pārdīta 6. tabulā.

6. tabulā

 $\text{CdNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ svārā mairā karsējot(Teoretiskāis $\text{CdNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ svārš 0,5431 g, kas atbīst 0,4448 g $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$)

Karsēšanas temperatūra C°	Laīks st.	Nogulšņu svārš g	Atšķīrība % no teoretiskā $\text{CdNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ svārā	Karsēšanas temperatūra C°	Laīks st.	Nogulšņu svārš g	Atšķīrība % no teoretiskā $\text{CdNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ svārā
103	2	0,5434	+0,06	103	6	0,5436	+0,09
103	2	0,5432	+0,02	103	2	0,5432	+0,02
105	4	0,5431	0,00	105	4	0,5430	-0,02
110	4	0,5430	-0,02	110	4	0,5429	-0,04
110	2	0,5423	-0,05	110	6	0,5416	-0,28
115	4	0,5408	-0,42	115	4	0,5406	-0,46
115	4	0,5384	-0,87	115	6	0,5380	-0,94
120	4	0,5330	-1,86	120	4	0,5368	-1,16
125	4	0,5310	-2,22	125	6	0,5310	-2,23
135	4	0,4978	-8,34	135	4	0,4958	-8,71
145	4	0,4776	-12,05	145	4	0,4774	-12,10
190	4	0,4710	-13,28	190	4	0,4708	-13,31
250	4	0,4650	-14,38	250	4	0,4646	-14,45
320	2	0,4614	-15,04	320	4	0,4572	-15,82
600	2	0,4466	-17,77	600	2	0,4462	-17,84
700	2	0,4458	-17,92	700	2	0,4456	-17,95
800	2	0,4450	-18,06	800	2	0,4450	-18,06
900	1	0,4448	-18,10	900	1	0,4448	-18,10
1000	1	0,4448	-18,10	1000	1	0,4446	-18,14

No izdarītājiem novērojumiem izriet, ka $\text{CdNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nogulsnes sasniedz konstantu svāru 103—105° C temperatūrā un ir stābīlas līdz 110° C. Šajā temperatūrā tās var žāvēt pat 4 stundas; tikā ilgāk turot tās šajā temperatūrā, sākas kristālūdens zaudēšana. Straujā $\text{CdNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sadalīšanās sākas ap 130—135° C, un tomēr

600° C temperatūrā izkarsētajās nogulsnēs vēl ir ap 0,1% gaistošu vielu. 450° C temperatūrā karsētajās nogulsnēs vēl ir konstatējamas amonjaka zīmes, bet 500° C temperatūrā amonjaka vairs nav. Nemainīgu svaru $\text{CdNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nogulsnes sasniedz starp 800 un 900° C.

No iegūtajiem skaitļiem var secināt, ka nogulšņu izžāvēšanai vajadzīgas 1—2 stundas 105° C temperatūrā, bet izkarsēšanai līdz pirofosfātam $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ apmēram 1 stunda 850—900° C temperatūrā.

V. SVINS

Visbiežāk gravimetriskajā analizē svina noteic sulfāta veidā. Neatkarīgi no svina sulfāta nogulsnešanas un nogulšņu skalošanas veida svina sulfāta nogulšņu tālākā apstrādāšanā saskatāmi divi novirzieni: vieni (Vinklers [20] u. c.) atrod, ka pietiek spirtā izskalošanās nogulsnes izžāvēt 100—130° C temperatūrā; otri turpretim (Dimovs [17], Hilebrands [14] u. c.) aizrāda, ka PbSO_4 nogulsnes ir jāizkarsē 500—600° temperatūrā sērskābes palieku aizdzīšanai, kas nav vienkārši aizskalojama no nogulsnēm, arī spirtu lietojot, ja negrib zaudēt daļu nogulšņu, svina sulfātam izšķīstot. Svina sulfāta disociācijas temperatūra pēc dažādu autoru datiem svārstās 637—750° C robežās.

Mēģinājumiem ņemts ķīmiski tīrs svins, kas izšķīdināts slāpekļskābē. 25 ml šāda šķīduma saturēja 0,6835 g Pb, kas līdzinās 1,0004 g PbSO_4 . Nogulsnes iefiltrētas porcelāna filtrtiģelī, mazgātas ar sērskābi saturošu ūdens un spirta maisījumu un beidzot 3 reizes izskalotas ar 96% etilspirtu. Tās 1 stundu žāvēja 100° C temperatūrā un pēc tam ievietoja elektriskajā krāsnī, kur tās karsēja līdz 850° C. Karsēšanas rezultāti parādīti 7. tabulā.

7. tabula

PbSO_4 svara maiņa karsējot
(Teoretiskais nogulšņu svars 1,0007 g)

Karsēšanas temperatūra C°	Laiks st.	Nogulšņu svars g	Atšķirība % no teoretiskā svara	Karsēšanas temperatūra C°	Laiks st.	Nogulšņu svars g	Atšķirība % no teoretiskā svara
100	1	1.0017	+0.10	100	1	1.0014	+0.07
200	6	1.0017	+0.10	100	1	1.0014	+0.07
300	15	1.0015	+0.08	200	3	1.0013	+0.06
400	6	1.0011	+0.04	300	1	1.0011	+0.04
500	5	1.0009	+0.02	300	14	1.0006	-0.01
600	5	1.0009	+0.02	400	8	1.0006	-0.01
650	2	1.0006	-0.01	500	3	1.0006	-0.01
650	20	1.0006	-0.01	600	3	1.0004	-0.03
700	5	1.0006	-0.01	700	5	1.0004	-0.03
750	3	1.0006	-0.01	750	3	1.0004	-0.03
800	3	0.9995	-0.12	800	2	0.9988	-0.19
850	3	0.9937	-0.70	850	1	0.9928	-0.79

No 7. tabulā sakopotajiem skaitļiem izriet, ka, žāvējot svina sulfāta nogulsnes 100—200° C temperatūrā, to svars sasniedz nemainīgu lielumu, kādēļ arī daži pētnieki [20] uzskatīja, ka karsēšana šeit nav vajadzīga. Gaistošās vielas nogulsnēs pilnīgi izgaist tikai pie 600° C, un pat 15 stundu ilga žāvēšana 300° C temperatūrā nav pietiekama. Par pieļaujamo augstāko karsēšanas temperatūru jāuzskata 750° C. Novērojumi rādīja, ka konstanta svara sasniegšanai ap 1 g smagas svina sulfāta nogulsnes jākarsē apmēram 1/2 stundu 550—600° C temperatūrā.

VI. ALVA

Nozīmīgākā un gandrīz vienīgā metode alvas gravimetriskai noteikšanai ir svēršana SnO₂ veidā. To diezgan bieži lieto tādu alvas kausējumu analīzei, kas jāšķīdina slāpekļskābē (misiņš, bronza u. c.). Ievērojot šķīdināšanas gaitā zināmus noteikumus, alvu var izgulsnēt kvantitatīvi kā SnO₂·nH₂O. Te tikai nav jāaizmirst tas, ka alvas dioksīda koloidālajām nogulsnēm ir tieksme adsorbēt citu metālu, kā vara, svina, niķeļa un it īpaši dzelzs jonus, ja tādi ir šķīdumā. Tādēļ šo metālu klātbūtnē iegūtās SnO₂ nogulsnes ir jārafinē. To izdara, vai nu sakausējot SnO₂ nogulsnes ar sēra un nātrija karbonāta maisījumu, kas ir gan precīzs, bet garlaicīgs paņēmieni, vai arī aizsublimējot alvu ar amonija jodīdu un nosverot atlikumā palikušos piemaisījumus, kā tas ieteikts jaunākajā laikā [4].

Par SnO₂ nogulšņu karsēšanas režīmu literatūrā noteiktu datu nav. Minētas temperatūras no 900° līdz 1200° C. Turpmāk aprakstīto mēģinājumu nolūks bija precizēt SnO₂ izkarsēšanai vajadzīgo temperatūru, kā arī pārbaudīt literatūrā ieteikto SnO₂ rafinēšanas paņēmieni ar amonija jodīdu.

Mēģinājumiem ņēma ap 0,5 g ķīmiski tīras alvas. To izšķīdināja 8 ml konc. HNO₃ [1, 4], aizvārīja slāpekļa oksīdus un atšķaidīja ar 80 ml karsta ūdens, kas saturēja 2 g NH₄NO₃. Šķīdumu uzvārīja, ļāva nogulsnēm siltumā nosēsties un filtrēja caur cieto bezpeņu filtru. To uzmanīgi sadedzināja, nogulsnes saslapināja ar dažiem pilieniem konc. HNO₃, lai izšķīdinātu reducēto alvu, ietvaicēja līdz sausam un karsēja. Izdarīja 10 mēģinājumu serijas, no kurām 3 parādītas 8. tabulā.

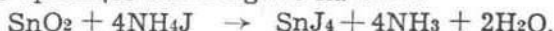
Kā no 8. tabulā minētajiem skaitļiem redzams, pēdējais ūdens izgaist samērā grūti un nemainīga svara sasniegšanai vajadzīga apm. 2 st. ilga karsēšana 900° C temperatūrā. Tāpēc nevar gluži piekrist Dimova [17] ieteikumam karsēt nogulsnes 25—30 min. 900—950° C temperatūrā. Pēc mūsu novērojumiem, 25 min. ilga karsēšana 900° C temperatūrā ir daudzos gadījumos nepietiekama konstanta svara sasniegšanai.

Ja SnO₂ nogulsnes iegūtas no šķīdumiem, kas satur dzelzi, varu, svinu vai niķeli, tad pēc izkarsēšanas tās satur kā piemaisījumus

SnO₂ nogulšņu svara maiņa karsējot

Karsēšanas laiks st.	Temperatūra C°	SnO ₂ nogulšņu svars g			Piezīmes
2 ¹ / ₂	500	0.6428	0.6430	0.6438	
2	600	0.6402	0.6405	0.6410	
2	700	0.6396	0.6384	0.6406	
2	800	0.6390	0.6380	0.6398	
1	900	0.6384	0.6372	0.6394	
1	900	0.6382	0.6372	0.6392	
—	—	0.6376	0.6376	0.6394	Aprēķinātais SnO ₂ svars

Fe₂O₃, CuO, PbO un NiO. Lai dabūtu īsto SnO₂ svaru, nogulsnes sajauc ar 15-kārtīgu NH₄J daudzumu un karsē 425—500° C temperatūrā. Šādos apstākļos SnO₂ izgaist kā SnJ₄:



Pārējo metālu jodīdi paliek negaistošajā atlikumā. Pārvēršanai oksīdos tos ietvaicē ar 1—2 ml konc. HNO₃ un izkarsē līdz sarkankvēlei. Atskaitot neizgaisušo oksīdu svaru no nerafinētā SnO₂ svara, dabū SnO₂ saturu nogulsnēs.

Pirms stājās pie šāda veida mēģinājumiem, pārbaudīja dzelzs un vara oksīdu gaistamību ar amonija jodīdu līdzīgos apstākļos. Izrādījās, ka vara oksīds negaist, bet dzelzs oksīds NH₄J klātbūtnē 475° C temperatūrā nedaudz gaist, ko var redzēt pēc sarkanbrūnā uzsodrējuma porcelana tiģeļa augšējā malā. Tomēr šie zudumi ir pārāk niecīgi un nav vērā ņemami. Mēģinājumi rādīja, ka 0,0156 g Fe₂O₃ pēc 4-kārtīgas sublimēšanas ar 2 g NH₄J 475° C temperatūrā zaudēja 0,0006 g svara. Pārbaudīja arī paša amonija jodīda gaistamību un atrada, ka negaistošais atlikums tajā ir 0,02%.

Mēģinājumi ar tīru SnO₂ rādīja, ka pēc vienreizējas sublimācijas ar NH₄J nereti novērojams vēl neliels SnO₂ atlikums, bet pēc atkārtotas sublimācijas 475° C temperatūrā SnO₂ gaistamība ir pilnīga.

Turpmākie mēģinājumi izdarīti ar SnO₂ nogulsnēm, kas iegūtas no šķīdumiem, kuri satur varu un dzelzi, ar kādiem mēs sastopamies, piemēram, bronzaš analizēs. Līdz nemainīgam svaram 900° C temperatūrā izkarsētas nogulsnes, kas saturēja ap 0,125 g SnO₂, rūpīgi sajauca tiģelī ar 2 g NH₄J un ievietoja tiģeļa krāsnīnā, kuras temperatūra bija 475° C. Kad gaistošo vielu izdalīšanās izbeidzās, pārpalikumu tiģelī ietvaicēja ar 1—2 ml konc. HNO₃, izkarsēja un svēra. Arī šie mēģinājumi, kas sakopoti 9. tabulā, rādīja, ka pēc pirmās sublimācijas rezultāti ir nedaudz par zemu, kas nozīmē, ka SnO₂ nav pilnīgi aiztvaicējies. Atkārtojot sublimāciju otrreiz ar 1—0,5 g NH₄J, dabū jau pilnīgi apmierinošus rezultātus (sk. 9. tab.). Jāvērti vēriba rūpīgi SnO₂ sajaukšanai ar amonija jodīdu.

SnO₂ nogulšņu sublimēšanas mēģinājumi ar NH₄J

Nemts Sn g	Atrasts Sn g pēc pirmās sublimēšanas	Atrasts Sn g pēc otrās sublimēšanas
0,0992	0,0985	0,0991
0,1004	0,0999	0,1002
0,1018	0,1008	0,1014
0,1000	0,0985	0,0994
0,1002	0,0986	0,1004

Bez aprakstītā alvas izgulsnēšanas paņēmiena SnO₂ veidā alvas nogulsnešanai lieto arī kupferonu (nitrozofenilhidroksilamina amonija sāli), kas ar četrvērtīgo alvu veido iekšējo kompleksu Sn(C₆H₅N₂O₂)₄. Šīs nogulsnes sadedzina un sver kā SnO₂. Strādājot pēc šī paņēmiena, ir svarīgi dabūt ātri filtrējamas kristaliskas nogulsnes. Gulsnējot pēc literatūrā [18] norādītā priekšraksta, nekatrreiz izdodas šādas nogulsnes dabūt, kādēļ izdarīja mēģinājumus, lai noskaidrotu, kādi nogulsnešanas apstākļi jāietur, lai dabūtu kristaliskas nogulsnes.

Mēģinājumiem pagatavoja šķīdumus no ķīmiski tīras alvas, izšķīdinot to sērskābē. 25 ml šī šķīduma saturēja 0,1 g Sn un 2 ml konc. sērskābes, kā arī 5 ml konc. sālsskābes, ko pielika, lai, šķīdumu atšķaidot, tas nehidrolizētos. Gulsnēšanai ņēma 25 ml šķīduma un atšķaidīja ar ūdeni līdz 200 ml. Kupferona šķīdumu pagatavoja, izšķīdinot 25 g reāģenta 100 ml auksta ūdens un nofiltrējot no neizšķīdušā atlikuma.

Pielejot alvas šķīdumam kupferonu, sākumā rodas balta emulsija, kas, šķīdumu maisot, pārvēršas baltās, pārslainās nogulsnēs. Maisīšanu turpinot, šķīdums top dzidrāks un pārslainās nogulsnes pārveidojas plastiskam sēram līdzīgā, iedzeltenā, līpošā masā, kas tālāk top trausla un ar stikla spieķīti viegli sadrupināma atsevišķos kristalos. Pārveidošanās process turpinās 30—45 minutes. Filtrēt var arī pārslainās nogulsnes, bet tas norit daudz lēnāk, un šādas nogulsnes ir grūtāk izmazgājamas.

Gulsnējamā šķīduma temperatūrai jābūt ap 20° C. Augstāka temperatūra gan veicina plastiskās formas rašanos, kā to rādīja mēģinājumi, kas izdarīti 30° C temperatūrā, bet paaugstinātā temperatūrā reāģents nav stabils un sadalās. Ja nogulsnešana notikusi ar ledu atdzesētā (apm. 5—7° C) šķīdumā, plastiskā forma nerodas arī pēc šķīduma uzsildīšanas līdz 20° C.

Plastiskā forma, kas vēlāk pāriet kristaliskā, rodas tikai tad, ja reāģents ņemts pietiekamā pārākumā. 0,1 g Sn nogulsnešanai teoretiski vajadzīgi 0,53 g kupferona, bet, lai nogulsnes pārkristalizētos, jāņem ne mazāk kā 1,5 g reāģenta. No otras puses, lai plastiskā

forma nerastos pārāk strauji un nogulsnēs netaptu aizrauti līdz iespējamie piemaisījumi, reaģenta pārākumu ieteicams pieliet pakāpeniski

0,1 g Sn nogulsnēšanai no 200 ml šķīduma par labu izrādījās šāds paņēmieni:

Sākumā pielej 10 ml kupferona šķīduma (t. i., apm. divkārtu pārākumu) un maisa, kamēr pārslas kļūst lielākas un šķīdums virs tām gandrīz dzidrs. Tad pieliek vēl 5 ml kupferona un maisa, kamēr rodas plastiskā forma, kas drīz vien kļūst cieta un trausla. To ar spieķīti sadrupina un tūlīt filtrē; mazgā ar aukstu ūdeni, izžāvē un sadedzina. Nogulsnes tīgēli sasalpina ar 1—2 ml konc. HNO_3 , izžāvē un izkarsē 900—950° C temperatūrā 1 stundu. Iegūtie rezultāti sakopoti 10. tabulā.

10. tabula

Alvas noteikšana, gulsnējot ar kupferonu

Nr. p. k.	Nemts Sn g	Atrasts Sn g	Nr. p. k.	Nemts Sn g	Atrasts Sn g
1.	0.1000	0.1003	6.	0.1000	0.1002
2.	0.1000	0.1004	7.	0.1000	0.1005
3.	0.1000	0.1003	8.	0.1000	0.1003
4.	0.1000	0.1002	9.	0.1000	0.1000
5.	0.1000	0.1003	10.	0.1000	0.1000

VII. DZELZS

Dzelzs noteikšana oksīda Fe_2O_3 veidā ir gandrīz vienīgā, ko praksē lieto dzelzs gravimetriskajām noteikšanām. Šim jautājumam veltīts ne mazums darbu. Literatūrā uzdotas dažādas temperatūras, kas nepieciešamas dzelzs hidroksīda atūdeņošanai. Daži autori (Blics [19] u. c.) ir tajās domās, ka pilnīgai atūdeņošanai pietiek dzelzs hidroksīda nogulsnes izkarsēt bunsendegļa liesmā, un, baidoties no Fe_3O_4 rašanās, neieteic karsēšanu ar pūšamā degļa liesmu. Citi turpretim (Tananaševs u. c. [21, 4, 14]) atrod, ka dzelzs hidroksīda nogulsni pilnīgai atūdeņošanai vajadzīga augstāka temperatūra (1000—1100° C), nekā to var sasniegt bunsendegļa liesmā.

Vērojot pārmaiņas pie dzelzs oksīda ilgstošas karsēšanas pūšamā degļa liesmā, kur sasniedzama temperatūra 1100—1150° C atkarībā no tīgēļa materiāla un citiem faktoriem, Tananaševs nāk pie slēdziena, ka dzelzs oksīdu var droši karsēt pūšamā degļa liesmā. Visi autori ir vienās domās — karsējot jāsaģējas tomēr no reducējošu gāzu saskarsnās ar dzelzs oksīda nogulsnēm, sevišķi augstās temperatūrās, lai izvairītos no Fe_3O_4 rašanās, kura oksidēšana par Fe_2O_3 atpakaļ grūti izdarāma. Tam par iemeslu uzdod Fe_2O_3 un Fe_3O_4 cietu šķīdumu rašanos, kas traucē skābekļa piekļūšanu Fe_3O_4 virsmā.

Karsējot Fe_2O_3 gaisā, dzelzs oksīda disociācija sākas ap $1100^{\circ}C$ [4], tomēr praktiski šajā temperatūrā tā ir tik maza, ka nav vērā ņemama, bet $1200^{\circ}C$ temperatūrā tā jau ir jūtama. Tas jāņem vērā tajos gadījumos, kad dzelzi nosaka kopā ar alumīniju, jo alumīnija hidroksīda izkarsēšanai vajadzīgas temperatūras, ne zemākas par $1200^{\circ}C$. Filtra šķiedru klātbūtne labvēlīgi ietekmē karsēšanu, jo nogulsnēm tādā gadījumā izveidojas lielāka virsma.

Lai pārbaudītu dzelzs hidroksīda atūdeņošanas gaitu, izdarīta serija mēģinājumu. Ņēma Mora sāls šķīdumu, kas 25 ml saturēja 0,2044 g Fe_2O_3 . Dzelzs saturu pārbaudīja, titrējot ar $KMnO_4$, kura titrs noteikts ar ķīmiski tīru $Na_2C_2O_4$. Nogulsnēšanu izdarīja parastā kārtā ar amonjaku. Šim nolūkam lietoja Jenas stikla traukā svaigi pagatavotu amonjaka šķīdumu, jo literatūrā norādīts (Tananajevs), ka, strādājot ar parasto amonjaku, dažreiz iegūst paaugstinātus rezultātus, kas ceļas no SiO_2 satura amonjakā. Dzelzs hidroksīda nogulsnes izžāvēja un platina tiģelī iespējami zemā temperatūrā filtru sadedzināja. Tālāko karsēšanu izdarīja elektriskā krāsnīņā, kuras temperatūru varēja labi regulēt.

Reizē ar optimālās karsēšanas temperatūras noteikšanu novēroja vēl, kādu iespaidu atstāj nepilnīga NH_4Cl izskalošana no dzelzs hidroksīda nogulsnēm. Ir norādījumi [19], ka tādā gadījumā rezultāti ir par zemiem, jo dzelzs izgaistot chlorīda veidā. Lai to noskaidrotu, nogulsnes dažos mēģinājumos skaloja ar 1% NH_4Cl šķīdumu. Nogulšņu atūdeņošanas gaita parādīta 11. tabulā.

11. tabula

Fe_2O_3 nogulšņu svara maiņa karsējot
(Teoretiskais nogulšņu svars 0,2044 g)

Karsēšanas temp. $^{\circ}C$	Laiks st.	Fe_2O_3 nog. svars g	Laiks st.	Fe_2O_3 nog. svars g	Laiks st.	Fe_2O_3 nog. svars g.	Piezīmes	
600	1	0.2084	2	0.2090	1	0.2088	Nogulsnes skatotas ar ūdeni	
700	1	0.2076	1	0.2074	1	0.2072		
700	2	0.2068	2	0.2054	1	0.2058		
800	2	0.2060	1	0.2050	2	0.2048		
900	1	0.2056	1	0.2046	1	0.2044		
900	1	0.2048	1/2	0.2044	1/2	0.2044		
1000	1/2	0.2046	1	0.2044	1/2	0.2044		
600	1	0.2098	1	0.2096	2	0.2074		Nogulsnes skatotas ar 1% NH_4Cl šķīdumu
700	1	0.2078	1	0.2074	1	0.2060		
800	6	0.2060	2	0.2056	2	0.2054		
900	1/2	0.2046	1	0.2044	1/2	0.2046		
900	1	0.2046	1/2	0.2046	1	0.2046		
1000	1/2	0.2046	1/2	0.2044	1/2	0.2044		

No 11. tabulā minētajiem skaitļiem redzams, ka dzelzs hidroksida nogulsnes nemainīgu svaru sasniedz starp 900 un 1000° C. No tā izriet, ka karsēšana porcelana tīgelī bunsendegļa liesmā nav pietiekama konstanta svara sasniegšanai, jo vajadzīgo temperatūru šeit nevar sasniegt. Ja nogulsnes nav sevišķi lielas, 900—1000° C temperatūrā pietiek ar 1/2 stundu ilgu karsēšanu.

Nogulšņu skalošana ar NH₄Cl, t. i., ar pēdējā klātbūtni karsējamās nogulsnēs, rezultātus neietekmē.

SLEDZIENI

1. Parastos nogulsnēšanas apstākļos iegūtās kalcijs oksalata nogulsnes ieteicams žāvēt 1—2 stundas 120° C temperatūrā. Bez vienas molekulas kristalūdens izžāvētās nogulsnes satur vēl 0,2—1% grūti gaistoša higroskopiskā ūdens, kāpēc iegūtie rezultāti ir nedaudz par augstiem. Sverot nogulsnes karbonāta veidā, tās drīkst karsēt gaisā; temperatūra nedrīkst būt augstāka par 550° C, bet ogļskābes atmosferā tā var sniegties līdz 700° C.

2. Magnija-amonijs fosfāta heksahidrāts sāk zaudēt ūdeni temperatūrā virs 50° C. Zemākā izkarsēšanas temperatūra tā pārvēršanai pirofosfatā ir 650° C. Nosakot magniju oksichinolāta veidā, nogulšņu žāvēšanas temperatūra var sniegties līdz 110° C (ja nogulsnes sver ar divām molekulām kristalizācijas ūdens), vai līdz 160° C (ja tās sver bez ūdens).

3. Cinka-amonijs fosfātu nepieciešams žāvēt 150—180° C temperatūrā, bet kadmija amonijs fosfatam pietiek 105—110° C. Kaut gan abi minētie fosfāti pārvēršas pirofosfatos jau pie 450° C, tomēr pilnīgai ūdens iztvaicēšanai nepieciešama 850—900° C temperatūra.

4. Lai alvas dioksida nogulsnes pilnīgi atbrīvotu no pēdējām ūdens paliekām, tās nepieciešams izkarsēt 900—950° C. Pārbaudīta dzelzi un varu saturoša alvas dioksida nogulšņu rafinēšanas iespēja ar amonijs jodīdu. Noskaidroti kristalisku nogulšņu iegūšanas nosacījumi, gulsnējot alvu ar kupferonu.

5. Parādīts, ka svina sulfātu nepieciešams izkarsēt 500—600° C un nevar aprobežoties ar nogulšņu izžāvēšanu vien.

6. Noskaidrojot dzelzs (III) hidroksida atūdeņošanas noteikumus, atrasts, ka nogulsnes nepieciešams izkarsēt 900—1000° C. Amonijs chlorīda klātbūtne neietekmē nogulšņu svaru.

МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ ОСАДКОВ ПРИ КОЛИЧЕСТВЕННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ КАЛЬЦИЯ, МАГНИЯ, ЦИНКА, КАДМИЯ, СВИНЦА, ОЛОВА и ЖЕЛЕЗА

А. Иевиньш, Ф. Ошис, Э. Матейс

ВЫВОДЫ

В работе сделана попытка уточнить условия обработки осадков при весовом определении кальция, магния, цинка, кадмия, свинца, олова и железа, главным образом, в смысле уточнения условий высушивания и прокаливания осадков.

В обычных условиях получающийся оксалат кальция рекомендуется высушить в течение 1—2 часов при температуре 120°. Кроме одной молекулы кристаллизационной воды, такой осадок содержит еще 0,2—1% очень трудно удаляемой гигроскопической воды, ввиду чего результаты получаются несколько повышенными. При взвешивании осадка в виде карбоната его можно прокалывать в струе углекислоты до 700°C, а на воздухе — не выше 550°C.

Магний-аммоний фосфат гексагидрат начинает терять воду, как только температура хранения превышает 50°C. Наиболее низкой температурой прокаливания для его превращения в пирофосфат следует считать 650°C. При определении магния в виде оксиниолята осадок можно высушивать до 110°C при взвешивании с 2 молекулами кристаллизационной воды или до 160° для полного удаления воды.

Цинк-аммоний фосфат следует сушить при темпер. 150—160°C, а кадмий-аммоний фосфат при 105—110°C. Хотя превращение обоих фосфатов в соответствующие пирофосфаты протекает уже при 450°C, для полного удаления летучих требуется прокаливание до 850—900°C.

Для удаления последних следов воды из осадка двуокиси олова необходимо прокаливание до 900—950°C. Проверен способ рафинировки осадков двуокиси олова, содержащих железо и медь, иодистым аммонием. Выяснены условия образования кристаллических осадков при осаждении олова купфероном.

Доказано, что осадки сульфата свинца следует прокалывать до 500—600°C, не ограничиваясь высушиванием.

Выясняя условия обезвоживания осадков гидрокиси железа, установлено, что эти осадки необходимо прокалывать до 900—1000°C, причем присутствие в них хлористого аммония не вызывает потери железа.

VIII. LITERATURA

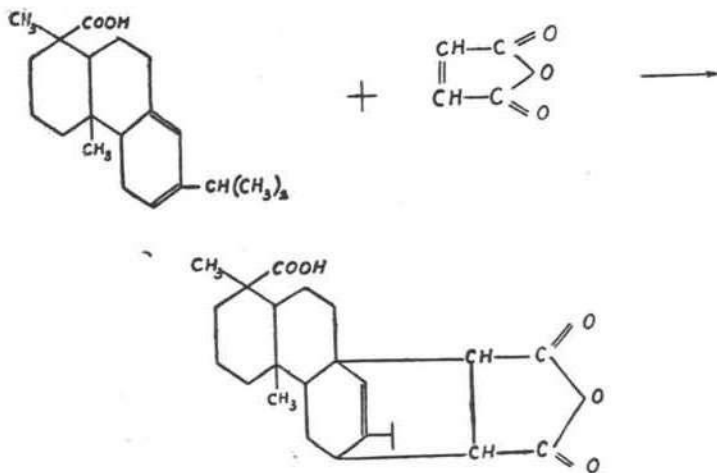
1. Goy S., Chem. Zeit., **37**, 1337, 1913.
2. Sagortschew B., Z. phys. Chem., A **183**, 153, 1938.
3. Krustinsons J., Z. analyt. Chem., **117**, 330, 1939.
4. Кольтгоф И. М. и Сендэль Е. Б., Количественный анализ, Москва, 1948.
5. Winkler L., Z. angew. Chem., **31**, 187, 1918.
6. Алексеевский Е. В., Гольц Р. К., Мусакин А. М., Количественный анализ, Москва, 1948.
7. Peltier un Duval C., Analyt. Chim. Acta, **1**, 345, 1947.
8. Тредвель Ф. П., Голл В. Т., Количественный анализ, Москва, 1948.
9. Васильев А. А. и Синьковская А. К., Z. analyt. Chem., **89**, 262, 1932.
10. Берг Л. Г., Николаев А. В. и Роде Е. Я., Термография, Москва, 1944.
11. Вольфкович С. И., Ремен Р. Е. и Розенберг Г. С., Ж П Х **22**, 448, 1949.
12. Sagortschew B., Z. phys. Chem., A. **182**, 31, 1938.
13. Duval T. un Duval C., Analyt. Chim., Acta **2**, 45, 1948.
14. Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. Э., Практическое руководство по неорганическому анализу, Москва, 1935.
15. Файнберг С. Ю., Технический анализ руд цветных металлов, Москва, 1946.
16. Берг Р., Применение о-оксихинолина в аналитической химии, Москва, 1937.
17. Дымов А. М., Технический анализ руд и металлов, Москва, 1949.
18. Митчел А. Д. и Уорд А. М., Новые методы количественного химического анализа, Москва, 1933.
19. Бильц Г. и Бильц Б., Количественный анализ, Москва, 1933.
20. Winkler L., Z. analyt. Chem., **120**, 427, 1940.
21. Тананаев Н. А., Z. anorg. Chem., **136**, 184, 1924.

ПРОДУКТЫ КОНДЕНСАЦИИ ЕЛОВОЙ КАНИФОЛИ С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

Проф. А. Калниньш и В. Сергеева

Из способов облагораживания канифоли, предложенных в последние годы, интересным является конденсация канифоли с малеиновым ангидридом.

Как известно, конденсация в этом случае основана на наличии сопряженных двойных связей в молекуле некоторых смоляных кислот и идет по типу диенового синтеза:



Продукт конденсации, так называемый аддукт канифоли, способен давать эфиры с одно- и многоатомными спиртами и фенолами. Как аддукты, так и их эфиры значительно отличаются по свойствам от исходной канифоли: повышается температура плавления, повышается твердость, увеличивается стойкость к свету и к действию кислорода. Благодаря этому канифольно-малеиновые аддукты и их эфиры получили применение в качестве искусственных смол, заменяющих естественные копалы [1].

Этерификацию продуктов конденсации можно вести с различной степенью глубины и получать или нейтральные смолы с кислотным числом не выше 30, или кислые смолы с кислотным числом порядка 110.

Нейтральные копалы используются при производстве масляных и нитролаков, кислые — при производстве спиртовых лаков, так как они отличаются высокой растворимостью в спирте и могут давать спиртовые лаки 40 %-й концентрации.

Качество аддуктов и их эфиров зависит не только от соотношения реагентов, но и от природы канифоли, от режима конденсации и этерификации и т. п.

Для получения продуктов конденсации сосновой канифоли известно несколько методов, разработанных советскими технологами. При использовании каждого из методов получают продукты с новыми свойствами [2]. Подобных работ с еловой канифолью известно мало.

Нами получены и изучены продукты конденсации и эфиры еловой канифоли. Для опытов нами применялась еловая канифоль, полученная из живицы, добытой подсочкой ели по способу проф. А. И. Калниня, с химическими стимуляторами.

Канифоль характеризовалась константами:

температура плавления (по Убеллодэ)	96°
кислотное число	145,7
число омыления	216,7
нодное число	148,7

Судя по кислотному числу, канифоль содержала 78,75% смоляных кислот.

Реакция конденсации с малеиновым ангидридом проводилась в стеклянной колбе с мешалкой и обратным холодильником. Реагенты брались в соотношении моль на моль, при этом канифоль — в пересчете на абитиновую кислоту.

Температура реакции поддерживалась в пределах 160—165°, длительность процесса — 4 часа.

Изменяющимся условием опытов была среда; часть опытов проводилась в атмосфере воздуха, другая часть — в атмосфере CO₂. По своим константам, как это видно из таблицы 1, продукт, полученный в атмосфере воздуха, мало чем отличается от продукта, полученного в атмосфере CO₂. Но по внешнему виду второй продукт ясно отличается более светлой окраской и большей прозрачностью.

Таблица 1

Реагенты и их соотношение	Атмосфера реакции	Длительность реакции	Температура реакции	Характеристика продукта			
				кислотное число	число омыления	нодное число	температура плавл.
Канифоль (1 м. н/аб. к) малеиновый ангидрид 1 моль	воздух	4 часа	160—165°	238,9	389,7	80,9	140°
Канифоль (1 м. н/аб. к) малеиновый ангидрид 1 моль	CO ₂	4 часа	160—165°	234,9	342,0	84,5	141°

Второй группой опытов, в которых менялась длительность процесса конденсации от 1 часа до 5 часов, установлено, что реакция заканчивается в пределах 60 минут, после чего изменение констант продукта почти не имеет места. Результаты этих опытов показаны в таблице 2.

Таблица 2

Реагенты и их соотношение	Атмосфера реакции	Длительность реакции	Температура реакции	Характеристика продукта			
				кислотное число	число омыления	иодное число	температура плавления
Канифоль (1 м. н/аб. к.) малеиновый ангидрид 1 моль	CO ₂	1 час	160—165°	239,0	329,0	85,0	136,5
Канифоль (1 м. н/аб. к.) малеиновый ангидрид 1 моль	CO ₂	2 часа	160—165°	237,7	347,7	86,8	138,0
Канифоль (1 м. н/аб. к.) малеиновый ангидрид 1 моль	CO ₂	3 „	160—165°	240,0	347,7	87,5	139,0
Канифоль (1 м. н/аб. к.) малеиновый ангидрид 1 моль	CO ₂	4 „	160—165°	236,0	343,0	88,0	141,0
Канифоль (1 м. н/аб. к.) малеиновый ангидрид 1 моль	CO ₂	5 час.	160—165°	236,9	347,7	90,9	148,0

В следующей серии опытов ход конденсации был прослежен по изменению иодных чисел. Изменение иодных чисел в зависимости от длительности нагревания реакционной смеси показано на черт. 1. Совершенно очевидно, что реакция взаимодействия канифоли с малеиновым ангидридом проходит очень быстро, так как иодное число уже через 15 минут со 152 снижалось до 89,5, а через 45 минут — до 82,2.

Теоретически высчитанное для канифольного аддукта иодное число — 63,5. Следовательно, в продукте конденсации остается часть непрореагировавших смоляных кислот, не имеющих, надо полагать, сопряженных двойных связей.

Числа омыления, проверявшиеся нами при всех анализах, показывают, что ангидридная группировка продукта конденсации омыляется не у всех молекул, так как теоретически число омыления канифольно-малеинового аддукта равно 420.

Свободный же малеиновый ангидрид омыляется легко и нацело. Мы получили для него кислотное число 706,5, а число омыления — 1177,0 при теоретически высчитанном — 1145,0.

В условиях опытов, приведенных в таблице 1, проведена конденсация в укрупненном объеме. Полученные продукты этерифициро-

вались глицерином в различных условиях. Результаты отдельных этерификаций показаны в таблице 3.

Черт. 1.

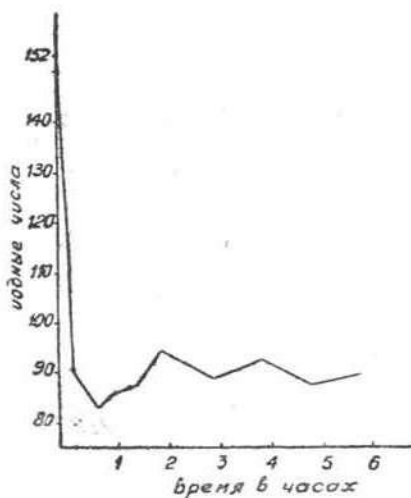


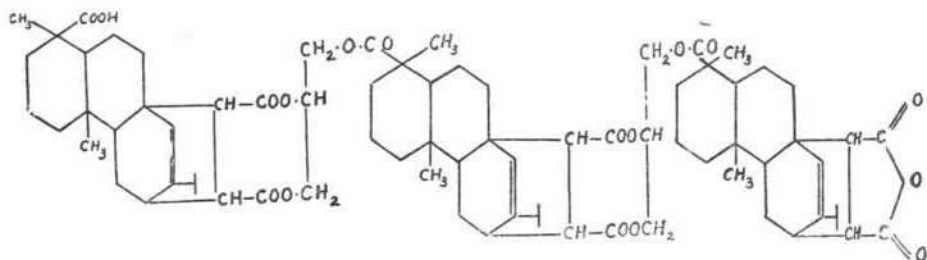
Таблица 3

№ опытов	Реагенты и их соотношение	Атмосфера реакции	Температура реакции в градусах	Длительность реакции	Характеристика продукта			Примечание
					водное число	кислотное число	температура плавления	
51	Аддукт + глицерин моль : моль . . .	CO ₂	260—280	4 ч.	—	43,0	167°	в горяч. виде каучукообр.
53	Аддукт + глицерин моль : 2 моля . .	„	260—280	2 „	—	—	—	
57	Аддукт + глицерин моль : 2 моля . .	„	260—280	6 „	120,4	7,3	145,5°	непрозр. мягкий
60	Каниф.-глиц. эфир 1 моль + малени. ангидр. 3 моля .	воздух	160—165	4 „	—	150,2	157°	прозр., раств. в спирте
61	Аддукт + глицерин моль : моль . . .	CO ₂	150—160	6 „	109,1	45,8	163°	прозр., тверд., труднораств.
65	Аддукт + глицерин моль : 1,5 моля .	„	230—240	6 „	101,3	20,7	165°	прозр., тверд.
64	Аддукт + глицерин моль : 2 моля . .	„	230—240	6 „	124,9	8,2	142°	„ „
56	Аддукт + глицерин моль : 2,5 моля .	„	230—240	6 „	98,8	7,8	145°	„ „
55	Аддукт + глицерин моль : 3 моля . . .	„	230—240	6 „	92,0	8,2	111°	непрозр.

В опытах, когда этерифицирование велось при высокой температуре и при соотношении реагентов моль на моль, после 2-часового нагревания реакционная масса превращалась в вязкий каучукоподобный продукт. При дальнейшем нагревании масса вновь становилась жидкой, но сильно потемневшей.

Еще более вязкий продукт получался при соотношении реагентов 1:2. Образовавшийся продукт не растворялся в бензоле, ацетоне, бутил- и амилацетате, хлороформе и четыреххлористом углероде.

В бензоле продукт набухал подобно каучуку. Можно предположить, что в условиях описанных опытов этерификация идет с образованием высокомолекулярных соединений. Эти соединения в случае, когда количество глицерина не превышает моля на моль аддукта, могут иметь цепевидное строение за счет следующего хода реакции:

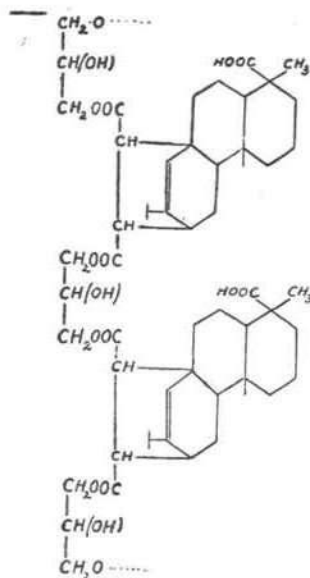


В случае же 2 молей глицерина этерификация может идти по иной схеме:

Кислотное число, определенное нами для первого продукта, оказалось равным 43. Это составляет примерно 0,4 моля КОН на каждую структурную единицу макромолекулы I. Следовательно, в строении такой молекулы может участвовать не более трех молекул смоляной кислоты.

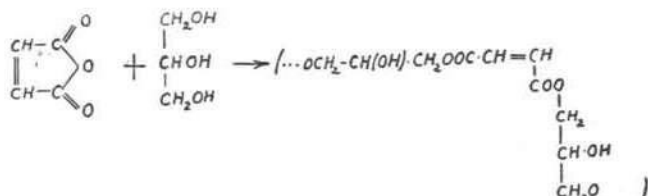
Ввиду нерастворимости второго продукта его кислотное число не определялось.

Наше предположение о том, что этерификация идет в первую очередь между гидроксильными группами глицерина и ангидридной группировкой аддукта, построено на проведенном нами опыте этерификации малеинового ангидрида глицерином. Мы нагревали смесь реагентов в количестве 1:1 (в молях) при механическом перемешивании. При температуре 240—250° начиналась бурная реакция с выделением большого количества белых паров. Вся реакционная масса превращалась



в беловатый каучукообразный продукт, не растворимый ни в одном из обычных растворителей.

Надо думать, что реакция шла по схеме:



т. е. реагировали первичные группы глицерина. Температура плавления продукта оказалась выше 165° . Другие константы не определены, и ближе продукт не исследовался.

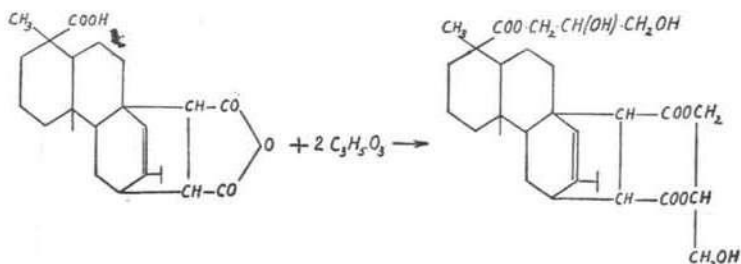
Так как перед нами стояла задача получения смолы определенных свойств — нейтральных и кислых копалов, — мы изменили условия этерификации.

Прежде всего снизили температуру процесса и меняли соотношения реагентов. В опытах 61, 65, 64, 56 и 55, результаты которых показаны в таблице 3, глицерина бралось от одного до трех молей. Для получения продукта с низким кислотным числом снижать температуру реакции ниже $230\text{--}240^\circ$ оказалось невозможным, так как реакция не идет глубоко даже при 160° , как это видно из опыта 61.

В опытах с 1,5, 2, 2,5 молями глицерина получены твердые, прозрачные смолы с низкими кислотными числами, растворимые в ряде растворителей.

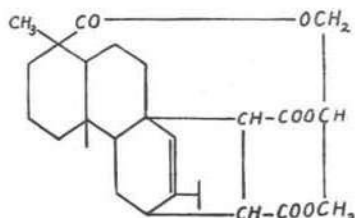
Продукт этерификации с тремя молями глицерина имел низкую температуру плавления и был непрозрачным, очевидно, вследствие наличия в смоле непрореагировавшего глицерина.

Реакция в этих опытах внешне проходила иначе, чем реакция в опытах 51 и 53; полученные продукты имели низкие кислотные числа; лучший продукт получен при соотношении с реагентом 1:2 (в молях). Можно предположить, что этерифицирование шло здесь



по иным схемам, а именно — основная часть продукта реагировала с двумя молекулами глицерина.

Наряду с этим могло идти образование и таких эфиров:



Полученные эфиры аддуктов испытывались нами на предмет пригодности их при производстве лаков. Испытания проводились в лаборатории Рижского химического комбината.

Из образцов опытов 61, 63, 64 и 65 были приготовлены нитролаки по рецепту:

коллоксилина	—	8 частей,
смолы	—	12 „
мягчителя	—	6 „
окиси железа	—	6 „
нитрорастворителя	—	68 „

Эмалевые пленки, приготовленные из этих лаков, были испытаны на эластичность, устойчивость к удару. Результаты испытаний, сведенные в таблицу 4, показывают, что все взятые образцы смол дают пленки хорошей эластичности и твердости, устойчивые к удару и атмосферным воздействиям. На основании этого лаборатория Рижского химического комбината считает, что эти смолы отвечают стандартным требованиям и могут быть использованы при производстве нитролаков.

Таблица 4

№ п.	Названия образцов	Блеск	Эластичность по шкале НИИЛК в мм	Твердость по Кастену в г	Устойчивость к удару в см	Устойчивость на воздухе
1	Нитроэмаль на смоле № 61 . .	блестящая	1	180	50	В течение двух месяцев пленки не изменились
2	Нитроэмаль на смоле № 63 . .		1	250	40	
3	Нитроэмаль на смоле № 64 . .		1	250	40	
4	Нитроэмаль на смоле № 65 . .		3	250	45	

При испытании смол, полученных в условиях опытов 55, 57, оказалось, что по разным причинам эти смолы для изготовления лаков не годятся. Смола № 55 при растворении в нитрорастворителе дает мутные растворы; пленки, приготовленные из таких растворов, оказались мягкими, неустойчивыми.

Другая смола только частично растворялась в нитрорастворителях.

Смола, полученная в условиях опыта 60 (см. табл. 3), может быть отнесена к кислым копалам, так как кислотное число ее — 150,2. Смола хорошо растворяется в спирте, давая прозрачный янтарного цвета раствор. Высокая температура плавления этой смолы, растворимость в спирте дают основание считать ее пригодной для приготовления спиртовых лаков. Испытания в этом направлении производятся.

Одновременно с аддуктами в лаборатории Рижского химического комбината был испытан резинат кальция с точки зрения пригодности его для изготовления масляных эмалей.

Резинат был приготовлен по рецепту лаборатории комбината. К 100 частям нагретой до 150° еловой канифоли добавлялось 8,5 части извести. Смесь нагревалась около часа, пока не становилась совершенно однородной и прозрачной. После охлаждения плав растворился в 75 частях скипидара.

С таким раствором резината была приготовлена масляная эмаль по рецепту:

масла	— 21 часть,
резината кальция	— 37 частей,
окиси цинка	— 37 "
сиккатива	— 5 "

Испытание пленок, изготовленных из масляной эмали, показало, что резинат еловой канифоли вполне пригоден для приготовления масляных лаков. Пленки имели блестящую поверхность, показали эластичность по шкале НИИЛК — 1 мм, твердость по Клетену — 400 г, прочность на удар — 30 см.

ВЫВОДЫ

1. Конденсация еловой канифоли с малеиновым ангидридом проходит при 160—165° и заканчивается в течение 50—60 минут. Получающиеся аддукты представляют собой светлые, твердые смолы с высокой температурой плавления.

2. Показано, что при этерификации аддуктов глицерином в зависимости от режима процесса образуются: а) нерастворимые высокомолекулярные соединения (при температуре 270—280°); б) при температуре 230—240° получают прозрачные, твердые смолы,

растворимые в органических растворителях, имеющие низкое кислотное число и высокую температуру плавления.

3. Испытание эфиров аддуктов как полупродуктов для лаков показало, что 4 образца дают хорошие нитролаки, пленки которых по эластичности, устойчивости, блеску и твердости вполне отвечают требованиям ОСТА.

4. Разработан режим получения «кислой» смолы, которая может быть рекомендована как полупродукт для спиртовых лаков.

5. При наличии малеинового ангидрида аддукты еловой канифоли и их эфиры могут быть внедрены в производство лаков.

EGLES KOLOFONIJA KONDENSACIJA AR MALEINSKĀBES ANHIDRIDU

SĒCINĀJUMI

Kolofonija un maleinskābes savienojumiem ir daudz labākas tehniskās īpašības nekā pirmatnējam kolofonijam. Tas apstiprinājies arī izmēģinājumos ar Latvijas PSR iegūto egļu kolofoniju.

Egļu kolofonijs kondensējas ar maleinskābes anhidridu 160—165° temperatūrā, un reakcija nobeidzas 50—60 minušu laikā. Iegūtie adukti ir gaišas, cietas sveķvielas ar augstu kušanas temperatūru.

Ja aduktus esterificē ar glicerīnu, tad atkarībā no procesa režīma iegūst: a) 270—280° augstā temperatūrā — augstmolekularus nešķīstošus savienojumus un b) 230—240° temperatūrā — caurspīdīgas, cietas sveķvielas ar zemu skābes skaitli un augstu kušanas temperatūru; tās šķīst organiskos šķīdinātājos.

Kā laku pusproduktu pārbaude rāda, četri iegūtie aduktu esteru produkti dod labas nitrolakas, kuru plēvīšu elastīgums, izturība, spīdums un cietība pilnīgi atbilst standartu prasībām.

Izstrādāts arī paņēmieni spirta laku iegūšanai noderīgu «skābo» sveķu ražošanai.

Ja ir pieejams maleinskābes anhidrids, egļu sveķu aduktus un to esterus var izlietot laku rūpniecībai.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Шайбер И., Химия и технология искусственных смол, Госхимиздат, 1949, стр. 530.

2. Поварнин И. Г., Спиртовые мебельные лаки из отечественного лесохимического сырья, Кооп. Гос. изд-во, 1949, стр. 39.

PĒTĪJUMI PAR LATVIJAS PSR PODNIECĪBAS GLAZURĀM UN GLAZĒTIEM TRAUKIEM

J. Eiduks

I. IEVADS

Lai noskaidrotu vietējo podniecības glazuru sastāvu un glazēto trauku īpašības, kā arī iespējas uzlabot podniecības glazuru un izstrādājumu kvalitāti, pirms dažiem gadiem no 65 podniecībām ievāca tam nepieciešamos paraugus, proti:

- a) frites 10 gab.
- b) jēlglazuras 54 „
- c) sakausētas glazuras 10 „
- d) glazētus traukus 65 „
- e) vairākus mālu un glazuras izejvielu paraugus.

Pētījumus ievērojami veicināja Mākslas akadēmijas docents G. Kruglovs, kas pētījumu darbā daudzos gadījumos nāca talkā ar vērtīgiem norādījumiem un izdarīja dažus rūpnieciska rakstura mēģinājumus. Eksperimentālajā darbā piedalījās arī inženiere ķīmiķe E. Simoņane.

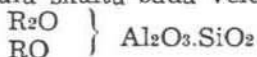
2. GLAZURU UZDEVUMS UN PODNIECĪBAS GLAZURU SASTĀVS

Glazuras parasti ir stiklainas vielas, ko plānā kārtiņā uzkausē keramikas izstrādājumiem, lai:

- 1) pasargātu porainus keramikas izstrādājumus no šķidrumu caurlaišanas un iesūkšanās drumstalā un
- 2) izdaiļotu izstrādājumu virsmu.

Glazuras sastāvam jābūt tādām, lai tās sakušanas temperatūra gludā kārtiņā būtu ievērojami zemāka par to temperatūru, kādā keramikas masa sāk deformēties. Gludi izkusušai glazurā jāpiegūst keramikas masai bez plaisām, tā nedrīkst atlobīties.

Pārskatāmības un salīdzināšanas labad glazuru sastāvu parasti izsaka oksīdu veidā ar formulām molekulārās attiecībās: $R_2O + RO$ pielīdzina vienam un sargrupē vienā ailē formulas sākumā, vidū raksta Al_2O_3 (arī Fe_2O_3) molekulu daudzumu, bet beigās novieto SiO_2 u. c. skābo oksīdu molekulu skaitu šādā veidā:



Attiecīgos oksīdus glazurās ievada ar dažādām izejvielām. Pēc izgatavošanas veida glazuras iedala jēlglazurās un sakausētās jeb fritētās glazurās. Ja sastāvdaļas ūdenī nešķīst, tās var samalt un samaisīt bez iepriekšējas sakausēšanas, — rodas jēlglazuras. Ja

dažas sastāvdaļas ūdenī šķīst, tad tās iepriekš jāsamaisa un jāsa-
kausē ar tām sastāvdaļām, kas ūdenī nešķīst. Tādējādi iegūst stikl-
veidīgu masu — friti, ko sadrupina, piejaucot nesakausēto sastāv-
daļu atlikumu, un smalki samal.

Labu glazuru raksturogākās īpašības: liela ķīmiska un termiska
izturība, vienmērīga izplūšana, labs spožums un garš uzkausēšanas
intervals.

1000 l podniecības trauku glazēšanai vajag 17 kg glazuras.

Glazuras pieskaņošanas grūtības drumstalai, kā to pierādīja izci-
lais padomju zinātnieks akademiķis E. Orlovs [7], ir šādas:

1) glazura vieglas kušanas vai pārsniegtas uzkausēšanas tempera-
tūras dēļ var noplūst vai iesūkties drumstalā, ja pēdējā ļoti poraina;

2) ja glazura grūti kūstoša vai nepietiekami apdedzināta, tad tā
nedos vienmērīgi glazētu, spožu virsmu, bet mazu izcilņu un bedrīšu
dēļ būs blāva;

3) ja nav saskaņoti izplešanās koeficienti, tad glazuras vai nu sa-
sprēgā, vai atlobās.

Ja glazurai lielāks izplešanās koeficients nekā drumstalai, glazura
atdziestot centīsies sarauties vairāk par drumstalu, bet pēdējā šo
saraušanos traucēs. Rezultātā glazurā radīsies stiepes spriegumi,
kuru ietekmē glazura saplaisās — radīsies matsprausas. Tanī gadī-
jumā, ja glazurai mazāks izplešanās koeficients nekā drumstalai,
glazura atdziestot saraušas mazāk par drumstalu, bet pēdējā, vairāk
saraudamās, izdarīs spiedienu uz glazuru. Rezultātā glazura tiks no-
bīdīta no drumstalas, sāksies glazuras atlobīšanās. Tā kā glazuru
spiedes pretestība lielāka par stiepes pretestību (sk. 1. tabulu), tad
glazuras ir izturīgākas pret atlobīšanos nekā pret plaisāšanu. Šī
iemesla dēļ labākās glazuras ir tās, kam mazāks izplešanās koefi-
cients, bet ieteicamākās drumstalas tās, kam izplešanās koeficients
lielāks. Podniecības trauku izplešanās koeficients ir $4,1-4,3 \cdot 10^{-6}$ [4].

Nosakot izplešanās koeficientu vietējiem Ozolnieku mālu podnie-
cības izstrādājumiem, ieguvu šādus rezultātus:

līdz 100°	4,4 · 10 ⁻⁶
„ 600°	7,6 · 10 ⁻⁶

Drumstalas izplešanās koeficients mainās līdz ar porainību. Pa-
rasti, jo augstāka ir porainu masu apdedzināšanas temperatūra, jo
lielāks izplešanās koeficients un glazurai mazāka tieksme plaisāt.

Pie smalkākas drumstalas glazura turas labāk nekā pie rupjākas.
Kalcija, bet sevišķi magnija oksīdu saturētājam masai izplešanās koefi-
cients ir prāvs un tuvojas podniecības glazuru izplešanās koeficien-
tam. Šī iemesla dēļ drumstalam no māla merģeļiem ir ievērojami
lielāks izplešanās koeficients nekā bezkarbonātu māliem. Tāpēc
podniecības izstrādājumiem no vietējiem merģeļa māliem ievērojami
vieglāk pieskaņot nesprēgājošas glazuras nekā izstrādājumiem, kas
pagatavoti no māliem, kuru saturā nav karbonātu. Norādītā iemesla

dēļ arī lielākā daļa mūsu podniecību kā izejvielu trauku ražošanai lieto smalkus merģeļa mālus. Glazuru pieskaņošanā drumstalai nozīmīga vēl kvarca (SiO_2) modifikāciju maiņa.

Masu sastāvu var uzlabot ar piedevām.

Rezumējot savus pētījumus rezultātus par podniecības glazurām, Geza Jako [14] atzīmē:

1. No dabiska podniecības māla izgatavotai drumstalai nevar piemērot pilnīgi nesprēgājošas glazuras, kas kustu $900\text{--}920^\circ$ temperatūrā.

2. Lai iegūtu piemērotas glazuras podniecības izstrādājumu drumstalai, siltuma izplešanās un vadišanas koeficients drumstalai un glazurai pēc iespējas jāsakāņo — drumstalai jāpalielina, glazurai jāsamazina.

3. Glazurajai vēlamas mazs elastības modulis, lai radušies spriegumi pārāk nepalielinātos; jābūt lielai stiepes pretestībai, ievērojamam cietumam, un tai jābūt bez termiskās pēcdarbības pēc apdedzināšanas.

Lai glazura būtu pietiekami elastīga, tai jābūt plānai. Literatūrā [4, 7, 10] norādīts, ka glazuras spiedes un stiepes pretestību, elastības moduli, tilpuma izplešanās koeficientu (3%) un kušanas temperatūru var aprēķināt pēc aditivitātes likuma: reizinot attiecīgus faktorus (sk. 1. tabulu) ar sastāvdaļu daudzumu procentos un iegūtos reizinājumus saskaitot.

Aprēķinot kušanas temperatūru, vispirms jāreizina attiecīgās kušanas konstante ar sastāvdaļu procentuālo vairumu un tad jāsakāņā; tāpat rīkojas ar ugunsizturības konstantēm. Tad, dalot pirmo skaitli ar otro, iegūst kušanas skaitli. No tā pēc 2. tabulas atrod kušanas temperatūru.

No vien- un divvērtīgiem oksīdiem, kas ņemti ekvivalentos daudzumos, glazuras kušanas temperatūru visvairāk pazemina PbO , tad Na_2O , K_2O , BaO , CaO , MgO . Palielinot SiO_2 un Al_2O_3 saturu, kušanas temperatūra pieaug. Bez tam Al_2O_3 kavē glazuru atstiklošanos un veicina ķīmisko izturību.

Konstatēju, ka aprēķinātā kušanas temperatūra glazurām ievērojamā zemāka par glazuru uzkausēšanas temperatūru, tā M_1 glazurā aprēķinātā kušanas temperatūra ir 758° , bet noteiktā kušanas temperatūra drumstalai $880\text{--}920^\circ$.

1. tabulā norādītie dati izlietojami aptuveni aprēķiniem. Jāatzīmē, ka nozīmīgs ir arī glazuru konstitūcijas moments. Šajā sakarībā jāpiemin A. Apena jaunākie darbi. Pamatojoties uz daudzu ļoti rūpīgi izdarīto eksperimentu rezultātiem, kā arī savāktajiem citu autoru pētījumiem, viņš ir izstrādājis jaunas vidējā izplešanās koeficienta (α $20\text{--}400^\circ\text{C}$) aplēšanas formulas stiklam [1]. Tās var lietot arī glazuru lineārā izplešanās koeficienta aplēšanai.

Pēc siltuma vadišanas oksīdus var sagrupēt šādā kārtībā:

K_2O , Na_2O , PbO , BaO , CaO , ZnO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO , B_2O_3 , SiO_2 .

Vislielākā siltuma vadīšana ir SiO_2 , vismazākā K_2O .

Glazuru sastāvdaļu īpašības [4, 7, 10]

1. tabula

Sastāvdaļas	Faktori				
	Tilpuma izpleš. koef. aprēķ 3×10^7	Spiedes pretes- tības kg/cm^2 aprēķināšanai	Stiepes pretes- tības kg/cm^2 aprēķināšanai	Elastības modulis kg/mm^2 aprēķināšanai	Kušanas aprēķināšanai $^{\circ}\text{C}$
Na ₂ O	10	0.02	0.02	150	1.0
K ₂ O	8.5	0.05	0.01	70*	1.0
NaF	7.4	—	—	30*	1.3
Al ₂ O ₃	5.0	1.0	0.05	70	1.2***
				130*	0.3**
Na ₂ SiF ₆	5.0	—	—	80	0.8
CaO	4.4	0.20	0.20	70	0.5
TiO ₂	4.1	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃	4.0	—	—	100	—
FeO	4.0	—	—	100	0.8
BaO	3.0	0.05	0.05	70	1.0
				30*	—
PbO	3.0	0.48	0.025	55*	1.0
Mn ₂ O ₃	2.2	—	—	—	0.8
CuO	2.2	—	—	—	0.8
ZnO	1.8	0.6	0.15	100	1.0
ZrO ₂	2.1	—	—	—	—
SrO ₂	2.0	—	—	—	—
P ₂ O ₅	2.0	0.76	0.075	—	—
SiO ₂	0.8	1.23	0.09	70	1.0***
MgO	0.1	1.1	0.01	40	0.6
				30*	—
B ₂ O ₃	0.1	0.9	0.065	60	1.25
				25*	—

2. tabula

Kušanas skaitļi un attiecīgās kušanas temperatūras

Kušanas skaitlis	$^{\circ}\text{C}$	Kušanas skaitlis	$^{\circ}\text{C}$
2.0	750	0.8	829
1.8	753	0.6	905
1.6	755	0.5	1025
1.4	758	0.4	1100
1.2	765	0.3	1200
1.0	778	0.2	1300
		0.1	1400

* Ja kausējumā ir P₂O₅ un PbO, bet nav ZnO un CaO.** Ja Al₂O₃.

*** Ugunturības konstantes.

Glazuras cietums būs jo lielāks, jo glazuras saturā būs vairāk SiO_2 un Al_2O_3 .

Lielā nozīme ir arī glazuras un drumstalas «starpplānim», kas pēc sava sastāva tuvāks glazurai un drumstalai, un tāpēc tā īpašības ir vidējas starp glazuru un drumstalu.

Pēc profesora E. Rozenšteina [9] atziņām, pie glazurām, kuras lietojamas uz parasta māla drumstalām, svarīgākā nozīme ir nevis glazuras izplešanās koeficientam, bet tās elastībai un stiepes pretestībai. Parasti B_2O_3 veicina elastību. Jāatzīmē, ka SiO_2 kopā ar B_2O_3 dod vēlamu garo uzkausēšanas intervalu.

Ir konstatēts, ka nav sakarības starp pulverizētas neiededzinātas un uzkausētas glazuras šķīstošo svina savienojumu daudzumu. Ātri atdzesētai glazurai šī šķīdība lielāka nekā lēni atdzesētai glazurai. Tiek norādīts, ka uz trauka uzkausētas fritētas un nefritētas glazuras pret Pb savienojumu šķīšanu izturas vienādi.

GIKI [8] ir konstatējis, ka skābes izturīgām svina glazurām jābūt ar šādu saturu:

0,2—0,4 mola alkalijs, $> 2,6 \text{ SiO}_2$, līdz $0,2 \text{ Al}_2\text{O}_3$, $< 0,35 \text{ CaO}$, $0,075—0,150 \text{ B}_2\text{O}_3$, pie kam $\text{B}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 30$.

Skābes izturīgu Pb glazuru iegūšanai ir svarīgs ne vien ķīmiskais sastāvs, bet arī pareizs uzkausēšanas režīms (oksidētāja atmosfēra, pietiekami ilgs izturēšanas periods utt.).

Mūsu republikā podniecības izstrādājumu ražošanai var lietot plastiskos devona, slokšņu un segmālus. Lai iegūtu mehāniski pietiekami izturīgus izstrādājumus, tie jāapdedzina tā, lai to ūdens uzsūkšana nepārsniegtu 15% un izstrādājumi apdedzināšanā nedeformētos liela sarukuma vai citu iemeslu dēļ (ūdens uzsūkšana $> 5\%$, apd. sarukums $< 3—4\%$). Šo temperatūru diferenci apzīmēsim par podniecības masas apdedzināšanas intervalu.

3. tabulā sakopoti attiecīgi raksturojoši skaitļi.

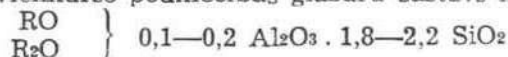
3. tabula

Latvijas podniecības mālu raksturīgas apdedzināšanas temperatūras °C

Māla apzīmējums	Ūdens uzsūkšanas spēja		Apdedzināšanas intervāls
	15%	5%	
Plast. devona māli	950	~ 1080	130
.. slokšņu	950	~ 1090	140
.. segmāli	900—950	1000—1070	100—120

Podniecības izstrādājumiem der tās glazuras, kas viegli kūst, maksimālā uzkausēšanas temperatūra $950—1000^\circ$. Viegli kūstošās glazuras ir bagātas ar svina vai bora savienojumiem.

Parasti vienkāršo podniecības glazuru sastāvs ir šāds:



Latvijas PSR mazās podniecības lietoja jēlglazuras, ko tās arī pašas sagatavoja apm. šādā veidā: oksidēja (sadedzina) metālisko svina, iegūto masu — svina pelnus — samaisīja ar smalkām smiltīm un tad samala. Parasti ņem 2—3 daļas, bet daži lietoja pat 1,2—1,5 daļas smilšu pēc mēra uz 1 daļu svina pelnu.

Savāktu glazuras izejvielu un glazuru vidējais tilpuma svars bija šāds:

Smalkām smiltīm	0,85
Svina pelniem	4,5
Jēlglazurām	1,6

Ņemot šos datus par pamatu, savāktu jēlglazuru sastāvs aplēsts svara vienībās un rezultāti uzrādīti 4. tabulā.

4. tabula

Sastāvdaļas	Sastāvdaļu daudzums	
	pārrēķinot uz 1 daļu smilšu	%
Smiltis	1	36—28 (pat 19)
Svina pelni	1,8—2,6 (pat 4,4)	64—72 (pat 81)

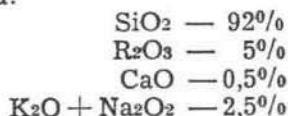
Šie dati apmēram sakrīt ar literatūrā minētiem datiem, no kuriem daži atzīmēti 5. tabulā.

5. tabula

Dažādu jēlglazuru uzkausēšanas temperatūras

Glazuras sastāvdaļas %	830°	900°	900—1000°
Smiltis	20	14	18
Svina glete (PbO)	80	81	—
Svina minijs (Pb ₃ O ₄)	—	—	68
Kaolīns	—	—	8
Laukšpats	—	5	—
Cinka oksīds (ZnO)	—	—	6

4. tabulā atzīmētie dati tika pārrēķināti procentuāla ķīmiskā sastāva un molekularas formulas veidā, pieņemot lietotām smiltīm šādu ķīmisko sastāvu:



Norādītais sastāvs bija kādas Latgales podniecības smiltīm. Bez tam analizēja nozīmīgāko vietējo podniecību sakausētas glazuras. Visi rezultāti sakopotī 6. tabulā.

Minētajā tabulā atzīmēts arī divu ķīmiskī izturīgu mēģinājumu glazuru sastāvs, no kurām M₁ pārbaudīta arī rūpniecības apstākļos (sk. 4. nodaļu).

Glazuru apzīmējums	Ķīmiskais sastāvs %						Molekulāra formula
	Karsēš. zudums	PbO	SiO	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O+Na ₂ O	
Jēlglazuras:							
1.	—	81	17,5	1	0,1	0,4	0,985 PbO 0,005 CaO 0,01 K ₂ O } 0,03 Al ₂ O ₃ . 0,8 SiO ₂
2.	—	72	25,8	1,4	0,1	0,7	0,975 PbO 0,005 CaO 0,02 K ₂ O } 0,04 Al ₂ O ₃ . 1,3 SiO ₂
3.	—	64	33,1	1,8	0,2	0,9	0,96 PbO 0,01 CaO 0,03 K ₂ O } 0,06 Al ₂ O ₃ . 1,83 SiO ₂
Sastāva svārst. robežas	—	64—81	17,5—33,1	1—1,8	0,1—0,2	0,4—0,9	0,96—0,98 PbO 0,01—0,005 CaO 0,03—0,01 K ₂ O+Na ₂ O } 0,3—0,06 Al ₂ O ₃ . 0,8—1,8 SiO ₂
Sakauses glazuras:							
1.	—	86,3	29,6	1,4	2,7	—	0,86 PbO 0,14 CaO } 0,01 Al ₂ O ₃ . 1,94 SiO ₂
2.	0,9	61,9	30,6	3,7	2,6	0,6	0,84 PbO 0,14 CaO 0,02 K ₂ O+Na ₂ O } 0,01 Al ₂ O ₃ . 1,55 SiO ₂
3.	0,2	60,9	34,9	2,3	0,5	0,8	0,94 PbO 0,03 CaO 0,03 K ₂ O } 0,075 Al ₂ O ₃ . 1,98 SiO ₂
4.	0,6	58,0	35,4	3,5	0,4	2,1	0,07 PbO 0,02 CaO 0,11 K ₂ O } 0,11 Al ₂ O ₃ . 1,95 SiO ₂
Sastāva svārst. robežas	0,2—0,9 0,2—0,9	58,0—66,3 58,0—66,3	29,6—35,4 29,6—35,4	1,4—3,7 1,4—3,7	0,4—2,7 0,4—2,7	0,6—2,1 0,6—2,1	0,84—0,94 PbO 0,14—0,02 CaO 0 —0,11 K ₂ O+Na ₂ O } 0,01—0,11 Al ₂ O ₃ . 1,54—2 SiO ₂
Ķīmiski izturīgas mēģinājumu glazuras:						Zn	
M ₁	—	54,00	35,00	6,36	2,09	2,53	0,78 PbO 0,12 CaO } 0,20 Al ₂ O ₃ . 1,87 SiO ₂
M ₂	—	—	—	—	—	—	0,10 ZnO 0,68 PbO 0,06 CaO 0,04 Na ₂ O } 0,14 Al ₂ O ₃ . 1,96 SiO ₂
							0,12 ZnO 0,10 BaO

3. ORGANISMĀ UZŅEMTAIS VESELĪBAI NEKAITĪGAIS UN KAITĪGAIS SVINA SAVIENOJUMU DAUDZUMS

Svinu glazurām lietoja jau asirieši ap 2000 g. pirms tagadējās eras. Vēlāk viduslaikos tās izplatījās Persijā un Turcijā, bet Eiropā šādas glazuras sāka lietot ap XII gs. Tikai XVIII un XIX gs. radās atziņa, ka svina saturošas glazuras var kaitēt lietotāju veselībai. Pirmais likumdošanas akts ir likums, kas paredz, ka tādus glazētus traukus, kas, pusstundu vāriti etiķskābē, pēdējai atdod manāmus svina daudzumus, nedrīkst lietot uztura vielu uzglabāšanai.

Daži pētnieki domā, ka saindēšanās iestājas tad, kad Pb koncentrācija asinīs sasniedz zināmu maksimumu. Ja šis maksimums netiek sasniegts, organismam nekas kaitīgs nenotiek.

Pēc Teleki datiem, cilvēks ir saindēts ar svinu tad, ja 100 ml asiņu ir 0,06 mg Pb. Pieaugušam cilvēkam asiņu ir ap 6—8 l ($\frac{1}{9}$ — $\frac{1}{10}$ daļa no svara). Pie 100% rezorbcijas, kas gan laikam nekad neatgadās, pietiek apm. 4 mg Pb, lai notiktu saindēšanās. Citi pētnieki norāda, ka cilvēkam jāmirst, ja tā asinīs iekļūvuši 20 mg Pb. Spriežot pēc minētajiem literatūras datiem, par veselībai nekaitīgiem uzskatāmi tādi šķidrumi, kas satur 0,5 mg Pb 1 000 000 daļās. Pēc jaunākiem datiem organisms var uzņemt vienā dienā 1 mg, pat līdz 2 mg Pb bez manāmiem traucējumiem. Te gan jāatzīmē, ka šī robeža, šķiet, stipri atkarīga no personas pretošanās spējām saindēšanai. Pilnīgi noteikt svina kaitīguma devu gan varētu tikai tad, ja būtu iespējams konstatēt, cik no uzņemtā svina iekļūst asinīs.

4. GLAZURU UN GLAZĒTO TRAUKU PĀRBAUDES METODES UN REZULTĀTI

Ir jāmin divi dažādi pārbaudes virzieni:

- 1) kaitīguma noteikšana fritēm un glazurām;
- 2) kaitīguma noteikšana glazētiem traukiem.

Šo pārbažu nolūks rūpēties par lietotāju veselību un arī kontrolēt fritu, glazuru un glazēto priekšmetu ķīmisko izturību.

1936. g. Vācijā podniecības darbinieku vidū notika 81 saslimšanas gadījums, kam par cēloni bija saindēšanās ar svinu. Saindējas biežāk jaunie strādnieki. Ir uzņēmumi, kur, svina glazuras lietojot, nav noticis nekas ļauns, tāpēc cenšanās tās pilnīgi noliegt nav vietā. Saindēšanās iespējas ir tur, kur svinu saturoša glazura no rokām var iekļūt mutē un tad kuņģī, un arī tur, kur svins tvaiku vai putekļu veidā sastopams gaisā un ar to iekļūst plaušās.

Svina uzņemšana organismā atkarīga no tā, cik lielā mērā svina savienojumi šķīst kuņģa sulā. Cilvēka kuņģa sula, pēc Torpes pētījumiem, satur 0,2—0,4% brīvassālsskābes. Balstoties uz tiem, par visdrošākajām uzskatāmas tās frites un glazuras, kuras vismazāk šķīst minētajā sālsskābē parastā temperatūrā.

Lietojamām Pb glazurām, ievērojot norādīto, jāatbilst šādam noteikumam: šķīdinot svina saturošas glazuras atšķaidītā skābē, kas satur apm. tikpat HCl kā kuņģa sula, t. i., 0,25% izšķīdušā svina daudzums nedrīkst pārsniegt 4%, aprēķinot kā PbO no glazuras svara pēc zemāk norādītās apstrādāšanas [11].

Vienu svara daļu sausā materiāla (glazuras, frites) nepārtraukti skalo ar tūkstoškārtēju daudzumu 0,25% HCl istabas temperatūrā vienu stundu, ļauj stāvēt stundu, filtrē, izšķīdušo svina izgulsnē ar sērūdeņradi, nogulas nofiltrē, izkarsē, sver kā PbSO₄ un aprēķina PbO daudzumu.

Izšķīdušo nelielo svina daudzumu visbiežāk nosaka kolorimetriski. Par salīdzināšanas standartu noder zināmas koncentrācijas svina acetata šķīdums maisījumā ar svaigi sagatavotu H₂S ūdeni. Rodas brūna krāsa un bez tam arī dulķojums, kas ar laiku pieņemas. Ir šādi norādījumi: ja 4% etiķskābē ir līdz 55 mg Pb 100 ml, tad, pielejot H₂S ūdeni, tūlīt rodas brūni melna krāsa, bet nogulsnes vēl nerodas.

Pārbaudot aprakstīto metodi, radās daži novērojumi, kas turpmāk aprakstīti.

Kolorimetriski Pb kā PbS var noteikt līdz 0,05 mg Pb 100 ml. Labākā kolorimetrēšana, ja šķīdums satur 2,24—0,5 mg Pb 100 ml. Ja Pb vairāk nekā 2,24 mg 100 ml, PbS krāsa kolorimetrēšanai par tumšu, tad atšķaida ar 1/4% želatīna šķīdumu, lai PbS ātri nenogulsnētos. PbS krāsa ar aci vēl ļabi saskatāma, ja šķīdums satur 0,5 mg Pb 100 ml. Dzelzs klātbūtne Pb noteikšanu netraucē. Izplatītākā pārbaudes metode ir 4% etiķskābi vārīt pusstundu pārbaudāmajos glazētos traukos un tad noteikt izšķīdušā svina daudzumu, kas nedrīkst pārsniegt 2 mg Pb litra tilpuma traukā [5].

J. Brikmanis savā farmācijas maģistra disertācijā [3] norāda, ka, podniecības traukus vairākkārt vārot, novērots, ka izšķīdušais Pb daudzums pēc pirmās vārīšanas vēl ievērojami liels, bet parasti ar katru turpmāko vārīšanu tas samazinās.

Lielākais daudzums bija 420 mg Pb litrā.

Brikmaņa pētījumi sevišķi interesanti tādēļ, ka pārbaudītie 108 trauki ievākti no 17 dažādiem Vidzemes, Kurzemes, Rīgas, Kauņas un Tērbatas podniekiem. Viņš traukus vispirms izmazgāja ar etiķi, pēc tam piepildīja ar 4% etiķi un uz azbesta plāksnes vārīja ar Bunzena degli pusstundu. Tad ar H₂S izgulsnēja izšķīdušo svina, pēc tam to izšķīdināja un noteica kā PbCrO₄.

Brikmaņa pārbaudītie 108 podniecības glazētie trauki pārbaudē uzrādīja ļoti dažādus rezultātus. Izšķīdušais svina savienojumu daudzums mg Pb 100 ml bija šāds:

4	paraugiem	—	0
19	„	0,25—	1
47	„	1	—10
32	„	10	—30

3 paraugiem	— 30 — 50
2 „	50 — 60
1 „	450

Pārbaudot vienādu traukus, Brikmanis tomēr norāda, ka ne vienmēr iegūst vienādu izšķīdušā svina daudzumus. Iemesls — nevienāda apdedzināšana un atšķirīgs glazuras slāņa biezums.

Ja pirmajā pārbaudē svins nešķīst, tad tas neatšķīdīs, arī atkārtoti vārot. Tās četras glazuras, no kurām neatšķīda svins, tomēr to saturēja.

Latvijas PSR ievāktu glazuru un glazēto trauku pārbaudes rezultāti, kas iegūti pēc aprakstītām metodēm, sakopoti 7.—10. tabulā.

Salīdzinot šos rezultātus ar Brikmaņa datiem, jāsecina, ka vispārējā podniecības trauku īpašību aina pēc apmēram 40 gadiem nav mainījies: maz paraugu, kas atbilst noteikumiem (Pb mazāk par 2 mg/l), daudz paraugu, kam šķīdība 2—300 mg Pb/l, un maz paraugu ar lielāku šķīdību.

Laboratorijas un fabrikas mēģinājumos lietoto sakausēto glazuru svina savienojumu šķīdība bija šāda:

M₁ glazurai 0,07% Pb

M₂ „ 0,06% Pb,

bet, ar šīm glazurām glazētos traukus vārot pusstundu 4% etiķskābē, izšķīda:

M₁ — 2—3 mg/l Pb

M₂ — 0,8 mg/l Pb

Ievāktie paraugi

7. tabula

Vietas nosaukums	Jēlglazuras skaits	Fritu skaits	Fritētu glazuru skaits	Glazētu priekšmetu skaits
Rīga	—	3	4	4
Vidzeme	14	1	1	15
Zemgale	2	4	3	6
Kurzeme	4	2	2	6
Latgale	34	—	—	34
Kopā	54	10	10	65

8. tabula

Fritu, fritētu glazuru un jēlglazuru izšķīdušā svina daudzums 0,25% sālsskābē

Vietas nosaukums	PbO % sausā vielā												
	0,1—1		1—4		4—7		7—20		20—40		40—60		30—75
	F	FG	F	FG	F	FG	F	FG	F	FG	F	FG	
Rīga	3	1	—	—	—	1	—	—	2	2	—	—	—
Vidzeme	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	1	14
Zemgale	4	—	—	—	—	1	—	—	—	1	1	1	2
Kurzeme	—	—	1	—	—	—	—	—	1	2	—	—	4
Latgale	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	34
Kopā	7	1	1	—	—	2	—	—	4	5	1	2	54

9. tabula

Glazēto trauku glazuras svina savienojumu šķīdība, 4^o/₁₀₀ etiķskābē
pusstundu vārot

Vietas nosaukums	0,08 —0,2	mg Pb/100 ml											
		0,2—1		1—10		10—30		30—50		50—100		100—110	
		J	FG	J	FG	J	FG	J	FG	J	FG	J	FG
Rīga	2	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Vidzeme	3	3	1	3	—	3	—	1	—	—	—	—	—
Zemgale	—	2	2	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—
Kurzeme	—	2	1	2	1	—	—	—	—	—	—	—	—
Lātgale	—	2	—	19	—	8	—	3	—	1	—	1	—
Kopā	5	9	5	24	3	11	—	4	—	1	—	1	—

10. tabula

Glazēto trauku glazuras svina savienojumu šķīdība, 4^o/₁₀₀ etiķskābē
pusstundu vārot

Vietas nosaukums	No 100 cm ² trauka virsmas šķīdumā pārgājis Pb mg													
	0,05—1		1—10		10—30		30—50		50—100		100—200		200—240	
	J	FG	J	FG	J	FG	J	FG	J	FG	J	FG	J	FG
Rīga	—	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Vidzeme	3	1	4	—	2	—	2	—	2	—	—	—	—	—
Zemgale	2	2	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kurzeme	1	—	3	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Lātgale	—	—	9	—	12	—	5	—	5	—	2	—	1	—
Kopā	6	6	16	4	14	—	7	—	7	—	2	—	1	—

Šo pārbaudīto glazuru termiskā izturība bija ievērojami lielāka nekā vietējās podniecības izstrādājumiem.

5. BEZSVINA UN BEZBORA PODNIECĪBAS GLAZURAS

Tagad mūsu valstī svina lietošana trauku glazurām noliegta. Tāpēc attiecīgi institūti, starp tiem arī Latvijas PSR Zinātņu akadēmijas Ķīmijas institūts, intensīvi strādā, lai atrastu labas bezsvina un bezbora podniecības un smalkfajansa glazuras.

Bezsvina podniecības glazuras, norāda Čikildins [11], ražo Labinas glazuras fabrika (Krasnodaras apgabals).

Svina aizstāšana ar bariju nesola labus panākumus, jo glazuras bieži rada izdalījumus. Indīguma dēļ šie savienojumi jāiefrītē.

Pieņemamie kušņi: alkalijs, CaO, MgO un ZnO.

Alkaliju satura pavairošanā kušanas temperatūras samazināšanai tomēr ir robežas, jo to pārliecīga ievadīšana rada šādus defektus:

- 1) veicina glazuras plaisāšanu,
- 2) " " atstiklošanos,
- 3) " " šķīdību.

Robežas šādas (molos):

0,3—0,4 alkaliju un
0,7—0,6 sārmu zemes.

Kalija savienojumu lietošanai jādod priekšroka, jo K saturošās glazuras mazāk plaisā nekā Na glazuras.

Matējuma un atstiklošanās novēršanai ir ierobežoti pieliekamie MgO un ZnO daudzumi, proti, ar 0,05—0,1 mola.

Mūsu pētnieks B. Luļjevs [6] norāda, ka, izmantojot daudzkomponentu eitektiku, varot iegūt glazuru, kuras uzkausēšanas temperatūra ir 900°.

Šīs glazuras sastāvs šāds:

SiO ₂	68,6%
Al ₂ O ₃	9,0%
Fe ₂ O ₃	0,2%
CaO	1,7%
MgO	1,4%
Na ₂ O	8,5%
K ₂ O	10,0%

Pārbaudot ieteikto sastāvu, izrādījās, ka glazura izkusa un pārklāja drumstalu spožā kārtiņā 940° temperatūrā, bet sprēgāja.

Vēl literatūrā ir norādījumi par fluora, cirkona un titāna savienojumu lietošanas lietderīgumu viegli kūstošu (no 850 līdz 950°) bezsvina un bezbora glazuru ražošanai.

Pazīstot līdz šim lietoto podniecības glazuru defektus un zinot to novēršanas iespējas, cerams, ka bezsvina (ar samērā mazu bora saturu, varbūt pat bez tā) podniecības glazuru problēmu Latvijas PSR ZA Ķīmijas institūts drīzumā atrisinās [13], un tad vietējās podniecības varēs ražot veselībai nekaitīgus un tehniski vērtīgus glazētus podniecības izstrādājumus.

SECINĀJUMI

1. Pārbaudot ievāktās podniecības glazuras un glazētos izstrādājumus, konstatēts, ka vairums Latvijas PSR mazo podniecību lietoja ar svina bagātas, ļoti viegli kūstošas jēlglazuras un tikai lielākās podniecības sakausētas glazuras.

2. Jēlglazuru un fritēto glazuru sastāvā daudz 0,25% HCl šķīstošo svina savienojumu. Tikai 8 glazuru paraugiem svina savienojumu šķīdība bija mazāka par 4% PbO no glazuras svara.

3. Pārbaudot ar svina glazūrām glazēto trauku svina savienojumu izšķīšanu, vārot pusstundu 4% etiķskābē, konstatēts, ka tikai 5 paraugi atbilst noteikumiem — izšķīst < 2 mg/l Pb. Maksimālais izšķīdušais daudzums bija 1000 mg/l Pb. Šādu glazētu trauku lietošana apdraud lietotāju veselību.

4. Pagatavota Pb saturoša glazura, kas derīga vietējiem, no sloksņu māla pagatavotiem podniecības izstrādājumiem. Ar šo glazuru glazētie izstrādājumi veselībai nekaitīgi.

5. Apskatītas Pb un B nesaturošu podniecības glazuru ražošanas iespējas.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГОНЧАРНЫХ ГЛАЗУРЕЙ И ГОНЧАРНОЙ ПОСУДЫ ЛАТВИЙСКОЙ ССР

Ю. Эйдук

ВЫВОДЫ

1. При исследовании гончарных глазурей и гончарной посуды, полученных от 65 гончарок различных районов Латвийской ССР, установлено, что большая часть мелких гончарных мастерских применяла сырые легкоплавкие свинцовые глазури и только крупные гончарки для покрытия гончарной посуды использовали фриттовые свинцовые глазури.

2. Значительная часть свинцовых соединений большинства гончарных глазурей растворялась в 0,25%-й соляной кислоте. Только у 8 фриттовых глазурей растворимость не превышала допустимого количества, т. е. 4% от веса глазури.

3. При кипячении в испытуемом образце посуды 4%-й уксусной кислоты в течение 30 минут и при определении содержания свинца в растворе оказалось, что только 5 сосудов соответствовали техническим условиям для гончарной хозяйственной посуды (растворимость < 2 мг на 1 л посуды). Наибольшее количество свинца, перешедшее в раствор, было получено после кипячения 4%-й уксусной кислоты в одном из сосудов и составляло 1,0 г на литр. Такая посуда вредна для здоровья.

4. Была изготовлена химически устойчивая свинцовая глазурь для гончарной посуды из местных ленточных глин. Изделия, покрытые этой глазурью, вполне безвредны.

5. Рассмотрен вопрос о возможности производства бессвинцовых и безборных глазурей для гончарной посуды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аппен А. А., ЖПХ, 24, № 9, 10, 11 (1951).
2. Базилевич О. Е., Производство гончарной посуды, 1947.
3. Брикман И. М., Исследование глиняной глазированной свинцовой посуды в санитарном отношении, 1904.
4. Галкин П. И., Изготовление легкоплавных глазурей, 1947.
5. Глозман И. О., Гончарная посуда, 1946, стр. 9—14.
6. Люльев Б., Легкоплавные безборные и бессвинцовые глазури, «Керамика и стекло», № 8.
7. Орлов Е. И., Глазури, эмали, керамические краски и массы, ч. I, 1937; ч. II, 1938.
8. Пулиезо С. Г., Технология фарфоро-фаянсового производства, 1940, стр. 270—272.
9. Rozenšteins E., Svina glazuru piemērošanas likumības parastiem māliem ar dažādu mineraloģisku sastāvu, Latv. univers. raksti, IX, 1924.
10. Тихомиров К. К., Производство эмалированной посуды, 1940, стр. 84—85.
11. Чикильдин С. А., Производство гончарной глазури, 1949.
12. Eīduks J., Latvijas PSR mālu īpašības un to noderība klinkeru izstrādājumu ražošanai, Disertācija, 1948.
13. Эйдук Ю. Я. и Годе Г. К., Бессвинцовые и безборные гончарные глазури. «Изв. АН Латв. ССР» (1950) № 12.
14. Jako G., Rissefreie Töpferglasur, 1929.

LATVIJAS PSR BALTO SMILŠU UZLABOŠANAS IESPĒJAS AR DAŽĀDĀM METODĒM

J. E i d u k s

IEVADS

Daži Latvijas PSR pētīšanas instituti ir veikuši plašus pētījumus par Latvijas PSR balto smilšu sastāvu, īpašībām un krājumiem [17, 18]. Šajos pētījumos gūta atziņa, ka mūsu republikā ir lieli un viegli sasniedzami balto smilšu krājumi, kas noderīgi parasto stiklrūpniecības un keramikas izstrādājumu izgatavošanai. Šīs baltās smiltis, izņemot dažus slāņus, samērā liela dzelzs un titana savienojumu satura dēļ nav piemērotas augstvērtīgu izstrādājumu ražošanai. Dažu smilšu atradņu atsevišķo slāņu izmantošana sagādā grūtības un sadārdzina iegūstamo produktu. Lai šīs grūtības novērstu, bij. Zemes bagātību pētīšanas instituts kopā ar Latvijas universitātes silikātu tehnoloģijas laboratorijas darbiniekiem izstrādāja dažādas metodes, kā attīrīt smiltis un uzlabot to īpašības. Pētīšanas darbus, kuros piedalījās vairāki līdzstrādnieki, galīgi pabeidza un rezultātus apstrādāja 1949. gadā.

Šajā darbā sakopoti izdarīto pētījumu rezultāti. Ceram, ka šie pētījumi ierosinās un veicinās labāko paņēmienu apgūšanu praktiskā smilšu uzlabošanā stiklrūpniecības un smalkkeramikas vajadzībām. Līdz ar to Latvijas PSR būs nodrošināta ar augstvērtīgām smiltīm visvērtīgāko stikla un keramikas izstrādājumu ražošanai.

A. VISPĀRĪGĀ DAĻA

I. STIKLRŪPNICĪBĀ UN SMALKKERAMIKĀ LIETOJAMO SMILŠU VĒLAMĀS ĪPAŠĪBAS

Stiklrūpniecības un smalkkeramikas priekšmeti ir ne vien plaša masu patēriņa preces, bet tos plaši lieto arī zinātniskās aparaturās un teknikā. Lai tikai minam tādus pirmās nepieciešamības plaša patēriņa priekšmetus kā logu stiklu, pudeles, traukus, optiskus instrumentus, dažādus medicīniskus un sanitārijas priekšmetus, izolatorus, tehnisku iekārtu sastāvdaļas un vēl daudz citu, ar kuriem cilvēki apmierina savas ikdienas vajadzības vai kurus izlieto zinātnisku problēmu atrisināšanai.

Stiklrūpniecības un smalkkeramikas jēlmasas ievērojamākā sastāvdaļa ir kvarcs — SiO_2 . Izņemot dažas zemes (Skandināviju, Somiju), kas rūpniecības vajadzībām izmanto vietējos rupjkrystaliska kvarca iežus, lielākā daļa rūpniecību vajadzīgo SiO_2 stikla un smalkkeramikas masās ievada ar smiltīm. No tā redzam, cik liela nozīme kvarca smiltīm, kas minēto ražojumu kvalitāti var celt vai arī pazemināt.

Ja lieto augstākas kvalitātes smiltis, iegūst arī augstākas kvalitātes rūpniecības produktu. Bez tam augstākas kvalitātes smilšu lietošana atļauj izmantot kādu citu nepieciešamu, bet zemākas kvalitātes stikla vai smalkkeramikas masas sastāvdaļu, piemēram, dolomitu, kaļķakmeni utt.

Smiltis sastāv galvenokārt no vairāk vai mazāk tīra, sadrupuša kvarca graudiņiem ar dažādiem rupjākiem un puteklveidīgiem mineraliskiem un organiskiem piemaisījumiem. Mineraliski piemaisījumi dažādu nokrāsu graudiņu veidā ir tie, kuros visbiežāk atrodam elementus, kas pazemina stiklrūpniecības un smalkkeramikas ražojumu kvalitāti, piemēram, dzelzi, titānu, arī hromu. Nevēlami ir arī dažādi organiski piemaisījumi. Lai nodrošinātu stikla jēlmasas vienmērīgu sakušanu, smilšu graudu caurmēram jābūt zināmās robežās. Vienīgi smalkkeramikā lietojamo smilšu graudu rupjumam nav nozīmes, jo materiāls tiek malts.

Jāatzīmē, ka lielākā daļa kaitīgo piemaisījumu koncentrēta putekļainajās un visrupjākajās smilšu frakcijās.

Lai garantētu iedzīvotāju apgādāšanu ar augstvērtīgiem stiklrūpniecības izstrādājumiem, PSRS TKP jau 1935. gada 28. oktobrī pieņēmusi lēmumu, ar ko noteikts, ka 1936. gadā stiklrūpniecībā lietojamas smiltis ar 0,08% Fe_2O_3 , bet ar 1937. gadu dzelzs oksīda saturs smiltīs nedrīkst pārsniegt 0,03%. Dažās valstīs izstrādātas normas un noteikumi, kādas smiltis lietojamas zināmas kvalitātes priekšmetu izgatavošanai. Apvienojot dažādu autoru un iestāžu izstrādātās normas atkarībā no smilšu dzelzs oksīda un titāna oksīda satura, jāpaskaidro, kā iegūstams vienas vai otras kvalitātes stikls:

I kategorija

optiskais un svina

krystalstikls . . . ja $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 0,012\%$; $\text{TiO}_2 \leq 0,05\%$

II kategorija

bezsvina krystalstikls,

labākais trauku,

mākslas izstrādā-

jumu un tehnis-

kais stikls . . .

„ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 0,025\%$; $\text{TiO}_2 \leq 0,1\%$

III kategorija

spoguļu, radiolampu,

Hg lampu u. c. izstrādājumu stikls ja $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 0,05\%$; $\text{TiO}_2 \leq 0,1\%$

IV kategorija

logu stikls „ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 0,10\%$; $\text{TiO}_2 \leq 0,1\%$

V kategorija

aptieku pusbaltās pudeles, konservu tarras stikls utt. . . .

„ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 0,20\%$; $\text{TiO}_2 \leq 0,1\%$

Turklāt smiltīm jā satur maksimalais daudzums (apm. 95%) 0,5—0,1 mm caurmēra graudu. Augstvērtīgu ražojumu izgatavošanai smiltīs jābūt 99,8% SiO_2 .

No šīm normām redzams, cik augstas prasības ir pret stiklrūpniecības izejvielām. Dabā ļoti reti sastopamas smiltis, kas ķīmiskā un granulometriskā sastāva ziņā pilnā mērā atbilstu minētajām prasībām. Tāpēc dažādās valstīs ir izstrādāti dažādi smilšu īpašību uzlabošanas paņēmieni.

II. SMILŠU UZLABOŠANAS PAŅĒMIENI UN IEGŪTIE REZULTATI

Kaitīgās vielas, kas piejaukušās smiltīm, var iedalīt trijās grupās:

- 1) minerali krāsainos graudiņos vai putekli sudrabainu plāksnīšu veidā, kas parasti saredzami ar neapbrūnotu aci (vizla);
- 2) plānas plēvītes uz kvarca graudu virsmas. Parasti plēvīte sastāv no baziskiem dzelzs oksīdiem vai karbonātiem, un tie tad piešķir smiltīm gaišāku vai tumšāku sarkanbrūnu krāsu. Plēvīte var būt arī organiskas dabas vai ar mālainām vielām sacementēti putekli. Tādas plēvītes piešķir smiltīm tumšu nokrāsu;
- 3) mineraloģiski ieslēgumi kvarca graudu iekšienē.

No tā secināms, ka uzlabošanas metode pielāgojama smilšu īpašībām.

Šajā nodaļā apskatītas dažādas smilšu uzlabošanas metodes un tehniskās iekārtas, sākot ar visprimitīvākajām un beidzot ar vismodernākajām.

1. MECHANISKA SAUSU SMILŠU UZLABOŠANA

Ar šo paņēmieni smiltis iespējams sadalīt frakcijās, atdalot no vērtīgās vidējās frakcijas (ϕ apmēram 0,5—0,1 mm) rupjos graudus, puteklainās vielas un nejaušos piemaisījumus.

Modernākā metode — no sausām smiltīm ar elektromagnetu atdala vāji magnetiskus mineralus no kvarca un laukšpata, reizē smiltis arī frakcionējot.

a) Sijāšana

Sijājot visbiežāk no smiltīm atdala rupjo frakciju un nejausos piemaisījumus. Putekļaino vielu atdalīšana ar sijāšanu apgrūtināta tā iemesla dēļ, ka process norit lēni un ātri bojājas sieta audums. Sākumā sijāja ar horizontālu sietu, kustinot to ar rokām. Šis paņēmieni rūpniecībā izrādījās par galīgi nepiemērotu. Vēlāk sijāšanu mechanizēja, kustinot sietus ar kāda dzinēja palīdzību. Sieta plāksni novietoja slīpi, kas dod iespēju sijāt nepārtraukti, jo atliekas no sieta nobirst pašas. Ieteicamāki ir tādi sieti, kas materialu reizē sijā un transportē, un vibrācijas sieti (ap 3000 kustību minūtē), kas ievērojami ar savu lielo jaudu (līdz 5 t/m²). Lieto arī rotējošus prizmveidīgus vai apaļus nepārtrauktas darbības sietus. Atsevišķos gadījumos, kad kvarca graudu virsma visai tīra un piejaukumi ir tikai rupji graudi (vai sacementējušās picīņas) un putekļainas vielas, ievērojami uzlabojas ne tikai granulometriskais, bet arī ķīmiskais sastāvs. Sijājot jā rūpējas par putekļu nosūkšanu.

b) Vētīšana

Šis paņēmieni zināmā mērā līdzīgs sijāšanai, jo ar to smiltis frakcionē, reizē daļēji atdalot kaitīgos piemaisījumus, bet nemainot kvarca graudu virsmas stāvokli. Vētīšanai izmanto vai nu vertikālu, vai horizontālu zināma ātruma gaisa strāvu.

Smiltis ievada vai nu gaisa strāvai pretējā virzienā vertikālā kanālā, vai arī gaisa strāvai šķērsvirzienā horizontālā kanālā.

Vienīgie publicētie mēģinājumi par smilšu vētīšanu resp. aerodinamisku frakcionēšanu atrodami PSRS literatūrā [7, 9]. Labākie panākumi iegūstami ar rupjākām smiltīm, turklāt sevišķa uzlabošanās novērojama granulometriskā sastāvā, mazāka — ķīmiskā sastāvā. Tas arī saprotams, jo frakcionēšanās notiek ne tikai pēc graudu lieluma, bet arī pēc smaguma. Līdz ar to iespējams, ka smago mineralu sīkākie graudi piejaucas kvarca koncentratam un paaugstina tā dzelzs un titana saturu. Aparāta izmēri diezgan ievērojami: 1000×500×7000 cm. Vajadzīgs 1,5 ZS ventilators ar 350—650 apgriezieniem minūtē, gaisa strāvas ātrums 1,75—3,75 m sekundē, jauda līdz 500 kg stundā. Notiek granulometriskā sastāva uzlabošana, un jo sevišķi tiek atdalīta putekļainā frakcija. Sekas — dzelzs oksīda satura samazināšanās koncentrātā par 13—43% (no iepriekšējā dzelzs oksīda daudzuma [9]).

Ražības ziņā sietu iekārtām dodama priekšroka, bet vētīšanas aparātam tā labā īpašība, ka tam nav ātri dilstošu daļu. Iekārta sevišķi piemērota smilšu frakcionēšanai slīpēšanas nolūkiem.

c) Separēšana ar elektromagnetu

Magnetiskā separācija — maisījuma sadalīšana frakcijās ar magnetiskā spēka palīdzību — rūpniecībā plaši izplatīts paņēmieni. Magnetiskā lauka spēka līnijas var caur kādu mineralu grūtāk vai vieglāk virzīties nekā caur gaisu. Pieņemot gaisa magnetisko caurlaidību — permeabilitāti par vienību ($\mu = 1$), mineraliem μ var būt > 1 vai < 1 (bet vienmēr > 0). No vienas magnetiskās masas vienības iziet 4π spēka līnijas. Attieksmi $(\mu - 1) : 4\pi = \chi$ sauc par magnetisko susceptibilitāti jeb magnetizēšanās spēju. χ ir tā spēka mērs, ar kādu gaisā esošā spēka līniju ($\chi = 0$) koncentrācija minerala ietekmē pieaug vai samazinās. Pēc šīm īpašībām mineralus iedala paramagnetiskos, kam $\mu > 1$ un $\chi > 0$, un diamagnetiskos, kam $\mu < 1$ un $\chi < 0$. Paramagnetiski ir pazīstamākie stipri magnetiskie metāli: dzelzs, niķelis, kobalts, chroms, mangans. Praktiski nemagnetiski ir diamagnetiskie minerali un tie no paramagnetisko mineralu klases, kam magnetizēšanās spēja $\chi < 20 \cdot 10^{-6}$. Tādi ir kvarcs, pīrits, markazīts, rutils, cirkons [10]. Paramagnetiskie minerali ar $\chi < 20 \cdot 10^{-6}$ sadalāmi viegli un grūti magnetizējamos mineralos. Viegli magnetizējami ir magnetīts, dzelzs spīdums, ilmenīts, bet grūti magnetizējami — hematīts, franklīnīts, dzelzs špats, brūnā dzelzs rūda, pļavu rūda, titandzelzs, monacīts u. c. Magnetizēšanās spēju dažādi autori uzdod dažādās vienībās. Parasti dažādu mineralu magnetizēšanās spēju uzdod CGS vienībās (1. tabula).

1. tabula

Dažādu mineralu magnetiskā susceptibilitāte CGS vienībās

Kaļamā dzelzs	400
Magnetīts, kristalīks	0,27—3,12
Magnetīts no sadēdējuša karbonāta	0,06
Pīriti	0,00106—0,0005
Līmonīts	0,00042
Dzelzs špata rūda	0,000559
Dzelzs karbonāta rūda	0,00056
Ilmenīts	0,00147
Monacīts	0,000069

2. tabulā sakopoti citās vienībās izteiktie dati par dažādu mineralu magnetizēšanās spējām [22].

1. un 2. tabulas skaitļi rāda, ka magnetiskam laukam jābūt visai intensīvam (pēc prof. Žukovska, ap 1500 erstedu/cm²), lai magnetiskā separācija būtu pietiekoši intensīva. Šāds apstākļi pilnīgi izslēdz permanentu magnetu lietošanu, jo tikai ar piemēroti izveidotiem elektromagnetiem iespējams panākt vajadzīgo magnetiskā lauka intensitāti. Elektromagnetiskā smilšu separācija pēc magnetiskās iekārtas iedalāma 3 tipos:

- 1) magnetiskie piemaisījumi tiek izcelti no materiala,
- 2) " " " atvirzīti un
- 3) " " " aizturēti.

Dažādu minerālu magnetizēšanās spēja

Minerāla nosaukums	Kīmiskā formula	Magneti- zēšanās spēja	Minerāla nosaukums	Kīmiskā formula	Magneti- zēšanās spēja
Stipri magnetiski:			Nemagnetiski:		
Dzelzs (pieņemta par 100)	Fe	100.00	Pirīts	FeS ₂	0.23
Magnetīts	FeO · Fe ₂ O ₃	40.18	Sfalerīts	ZnS	0.23
Franklinīts	(ZnMn)Fe ₂ O ₄	35.38	Molibdenīts	MoS ₂	0.23
Ilmenīts	FeTiO ₃	24.70	Dolomīts	CaCO ₃ MgCO ₃	0.22
Vāji magnetiski:			Bornīts	Cu ₅ FeS ₄	0.22
Siderīts	FeCO ₃	1.82	Vilemīts	Zn ₂ SiO ₄	0.21
Hematīts	Fe ₂ O ₃	1.32	Talks	H ₂ Mg ₃ Si ₄ O ₁₂	0.15
Cirkons	ZrSiO ₄	1.01	Magnezīts	MgCO ₃	0.15
Limonīts	2Fe ₂ O ₃ · 3H ₂ O	0.84	Čalkopirīts	CuFeS ₂	0.14
Korunds	Al ₂ O ₃	0.83	Ģipsis	CaSO ₄ · 2H ₂ O	0.12
Piroluzīts	MnO ₂	0.71	Fluorīts	CaF ₂	0.11
Nemagnetiski:			Cinkīts	ZnO	0.10
Kvarcs	SiO ₂	0.37	Celestīns	SrSO ₄	0.10
Rutīls	TiO ₂	0.37	Cinobrs	HgS	0.10
Cerusīts	PbCO ₃	0.30	Čalkasīns	Cu ₂ S	0.09
Argentīts	Ag ₂ S	0.27	Kuprīts	Cu ₂ O	0.08
			Smitsonīts	ZnCO ₃	0.07
			Ortoklāzs	K ₂ O · Al ₂ O ₃ · 6SiO ₂	0.05
			Kriolīts	Na ₃ AlF ₆	0.05
			Svina spīdums	PbS	0.04
			Kalcīts	CaCO ₃	0.03
			Viterīts	BaCO ₃	0.02

Apskatīsim tuvāk katru tipu.

Pirmā tipa vecākajam izveidojumam zem magnetu sērijas pa sīdošu lenti materiāls tiek virzīts plānā kārtā. Magneti izceļ magnetiskās daļas no materiāla, un tās paliek pie magnetiem karājoties. Laiku pa laikam process jāpārtrauc un magneti jānotīra. Modernākā izveidojumā konstruēti magnetaparāti, kas pieļauj nepārtrauktu darbību. Materiāls tāpat tiek virzīts ar transportlenti zem magnetiem, bet magnetiskās daļas tiek aizvāktas ar otru lenti, kas slīd šķērsām pirmajai starp materiālu un magnetu.

Šī tipa iekārtas izveidotas arī rotējošas, turklāt materiāls kustas pa plāksni, ko kustina ekscentrs. Ražība ievērojami lielāka nekā krustoto lenšu aparātam (līdz 800 kg stundā). Visumā jāsaka, ka šī tipa aparāti grūti magnetizējama materiāla separēšanai nav piemēroti, jo magnetiskam spēkam pretī darbojas minerāla smaguma spēks, maza ražība un samērā maz koncentrēts magnetiskā spēka lauks.

Otrs tips ļoti radniecīgs pirmajam. Pa slīpu plāksni virzās materiāls. Kur plāksne beidzas un materiāls brīvi krīt, novietota magnetu sistēma, kas magnetiskās daļas novirza no pārējā materiāla kustības virziena. Šāda tipa elektromagnetiskās iekārtas vēl mazāk

piemērotas grūti magnetizējama materiāla separēšanai, jo materiāls sadalās pa ļoti izkliedētu magnetisku lauku.

Trešais tips liekas vispiemērotākais smilšu separēšanai ar elektromagnetisku iekārtu, jo panākama vislielākā magnetiskā spēka lauka koncentrācija un materiāla tuvināšana vislielākajam spēka līniju blīvumam. Tāpat arī iespējama visaugstākā ražība un materiāla frakcionēšana; iekārtas dilšana niecīga. Principiālā atšķirība no pārējiem tipiem ir tā, ka ap nekustīgu magnetisku sistemu uzmontēts rotējošs cilindrs, uz kura nepārtraukti birst separējams materiāls. Ievērojot samērā lielo cilindra griešanās ātrumu (ap 60 reizes minūtē), centrālās spēku izmanto no cilindra krītošā materiāla frakcionēšanai. Par labāko iekārtu jāatzīst tāda, kur separējams materiāls birst uz rotējošo nemagnetisku cilindru. Cilindra iekšā nekustīgs magnēts. Uz cilindra novietotas pārbīdāmas dzelzs jostas inducēta magnetiskā lauka koncentrēšanai.

Lielu vērību smilšu separēšanai ar elektromagnētu pievērsuši PSRS zinātnieki: profesors Žukovskis, zinātniskā līdzstrādāniece Žitomirskā un inženieris Rodins, kas par savu pētījumu rezultātiem rakstījuši gan atsevišķās publikācijās, gan žurnālos [7, 8]. Viņi strādājuši ar Mechanobra konstruēto elektromagnetisko separatoru. Šis separators pieskaitāms trešajam tipam. Šajā iekārtā magnetiski inducējams cilindrs rotē starp spēcīga elektromagnēta poliēm. Poli piebīdāmi cilindriem tuvāk vai attālināmi pēc vajadzības. Materiāls birst uz rotējošā cilindra, šķērso magnetisko lauku starp cilindru un magnēta poliēm. Cilindram pielipušās magnetiskās daļas mehaniski novāc. Koncentrāts automatiski virzās uz otru līdzīgu magnetisku iekārtu, kur separējas otrreiz. Ražība līdz 400 kg stundā. Pētījumos konstatēts, ka smilšu uzlabošanās turpinās līdz zināmai robežai, pēc kuras sasniegšanas ne magnetizēšanas atkārtošana, ne arī strāvas režīma pastiprināšana smilšu uzlabošanas vairs nepalielina, un visizdevīgākais strāvas stiprums bijis 5—7,5 A. Tāds novērojums pilnīgi saskan ar minerālu magnetiskām īpašībām. Tāpat konstatēts, ka ne visiem smilšu tipiem magnetizēšana dod līdzīgu efektu, uzlabošanas ķīmiskā sastāvā. Apstrādājot dažādu atradņu smiltis, aizvācās 29—68% Fe_2O_3 no bijušā dzelzs oksīda satura smiltīs.

Pret šīs iekārtas konstrukciju ir šādi iebildumi:

- 1) ierobežota mašīnas ražība; tā kā magnetiskā sistēma atrodas rotējošā cilindra ārpusē, magnēta poliēm jābūt iespējami tuvu cilindra virsai, kas ievērojami samazina materiāla kārtas biezumu;
- 2) magnēta poli prasa tīrīšanu un ātri dilst garām slidošo smilšu graudu ietekmē;
- 3) rotējošais cilindrs ir magnetisks, un tam pielipušo magnetisko minerālu novākšana rada ievērojamu cilindra materiāla dilšanu;
- 4) rotējošā daļa ir smaga.

Šie trūkumi novēršti separatorā ar cilindrā ievietotu nekustīgu

magnetu un pārbīdāmām dzelzs jostām. Ja nodilst indukcijas jostas vai arī pārdilst pats cilindrs, tie viegli atjaunojami un atjaunošana neprasa lielus izdevumus. Magnetiskā sistema pilnīgi nodrošināta pret dilšanu un putekļiem. Rotējošā daļa ir visai viegla.

Atsevišķu vietu elektromagnetisko separatoru vidū ieņem separatorus, kur smiltis vai kādu citu atdzelzojamu materiālu ievada cilindrā, pa kuru tās tālāk līdz spraugai cilindra apvalkā virza transportieris. Pa cilindra apvalku smiltis izbirst ārā jau atdzelzotas. Cilindrs un skrūvveidīgais transportieris ieslēgts intensīvā magnetiskā laukā (ap 14 000 līniju cm^2), un magnetiskie minerāli pielīp skrūvei, tādā kārtā separējoties no smiltīm. Ražība 220—400 kg stundā. Attīrāmās smiltīs dzelzs oksīda saturs no 0,73% un 0,41% samazinās līdz 0,08% un 0,03%. Iekārtas efekts visai ievērojams, bet nav iespējama smilšu fracionēšana. Bez tam sagaidāma ļoti stipra skrūves un cilindra materiāla dilšana. (Par smilšu attīrīšanu ar elektromagnetiem sk. 5. nodaļu — kombinētie paņēmieni.)

d) Elektrostatiskā separēšana [22]

Elektrostatiskā separēšana pamatojas uz to, ka labs elektrības vadītājs ķermenis tiek atgrūsts no kāda elektrizēta priekšmeta, jo ātri uzlādējas, turpretim ķermenis, kas sliktāk vada elektrību, tiek atgrūsts vēlāk un mazāk, jo mazāk un lēnāk uzlādējas. Dažās mūsu stikla fabrikās 1949. g. bija paredzēts uzstādīt šāda veida ierīces [6].

2. MECHANISKA SMILŠU UZLABOŠANA, MAZGĀJOT, FRAKCIONĒJOT UN SEPARĒJOT TĀS AR ŪDENI

Smilšu mazgāšana ar ūdeni sevišķi piemērota un dod labus rezultātus tad, kad kvarca graudu virsma aplipusi ar plānu mālainu vai organisku vielu kārtiņu. Sausā veidā sijājot, kārtiņa paliek pie koncentrāta graudu virsmas, un tādā gadījumā sijāšana nedod gaidīto ķīmiskā sastāva uzlabošanu. Ūdens graudu virsmu nomazgā un atsvabina koncentrātu no krietna vairuma kaitīgo piemaisījumu. Pareizi iekārtotas aparaturas ne tikai noskalo graudu virsmu, bet nodala arī putekļainās vielas, rupjos graudus un nejaušus piemaisījumus. Moderni izveidotas aparaturas no koncentrāta nodala arī ievērojamu daļu smago minerālu, tādējādi izdarot smilšu separēšanu.

a) Iekārtas ar pārtrauktu darbību

Visvienkāršākais paņemiens ir smilšu uzduļķošana kādā traukā, kurā nepārtraukti tek tīrs ūdens. Uzduļķošanai izmanto cilvēka spēku. Ūdens patēriņu var samazināt, savienojot vairākus traukus rindā un beigās duļķaino ūdeni nosēdinot. Paņemiens ļoti neracionāls un rūpniecībā nav lietojams, jo, tiklīdz ūdens traukā uzduļķojot vairs nekļūst duļķains, process jāpārtrauc, lai varētu izvākt nomazgātās smiltis. Maisīšana var būt arī mehānizēta: pie horizontālas

vai vertikālas ass piestiprina lāpstiņas, kas materiālu pastāvīgi uzduļķo. Metodes trūkums ir arī tas, ka netiek nodalītas rupjākās frakcijas un smagie minerali. Izveidota arī tāda iekārta, kur uz horizontālas ass griežas rats ar kausveidīgām lāpstiņām. Kausiņi daļu smilšu izceļ un atkal iemet pastāvīgi tekošajā ūdenī. Tā var panākt ļoti intensīvu skalošanu, bet metodei piemīt visi jau atzīmētie trūkumi.

b) Iekārtas ar nepārtrauktu darbību

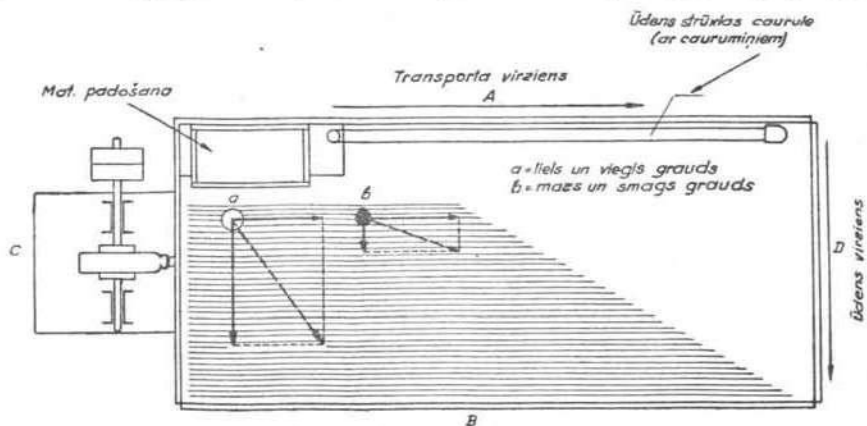
Rūpniecībā nozīmīgas ir iekārtas ar nepārtrauktu darbību, jo smilšu mazās vērtības dēļ izdevumi attīrīšanai jāsamazina līdz iespējamam minimumam. Izgatavots un aprakstīts liels skaits dažādu aparāturu, kas var noderēt smilšu īpašību uzlabošanai. Vecāka tipa aparatura ir mazliet slīpi novietota sile, kuras zemākajā galā pastāvīgi birst iekšā smiltis, bet no siles otra gala pretim tek ūdens. Silē gareniski uzmontēta vārpsta ar gliemežu transportieri vai slīpām lāpstiņām, kas materiālu virza uz siles augstāko galu, no kurienes to izvāc ārā. Iekārta ar dažiem uzlabojumiem pārveidota. Graudu virsma gan tiek nomazgāta un mālainās vielas atdalītas, tomēr paņēmiens vispār nav ieteicams, jo frakcionēšanās pakāpe ir visai niecīga. Fe_2O_3 saturs samazinās no 0,14 līdz 0,11%. Šāda iekārta izveidota Rīgas porcelāna un fajansa fabrikā. Daudz labākī sasniegumi iegūstami, ja ūdens strūkļa reizē ir atmazgātāja un arī materiāla transportētāja. Parasti lieto horizontālu un vertikālu ūdens strūkļu. Abu strūkļu stiprumu piemēroti regulējot ar pietiekoši lielu agregātu, var panākt arī asi norobežotu smilšu frakcionēšanu. Aparatura sastāv no agregatā savienotām apgāztām koka piramidām vai konusiem, kuros no virsas ievada smiltis un ūdeni. Turpmākā piramīda resp. konuss iekārtots zemāk un ir lielāks par iepriekšējo. Iebērtais materiāls sadalās ūdenī: daļa nogrimst, bet smalkāko daļu ūdens aiztransportē sekojošajā — lielākajā piramidā, kur ūdens strāvas ātrums mazāks un tāpēc daļa rupjāko graudu nogrimst. Procesu atkārtoti pēc vajadzības. Pilnīgāku frakcionēšanu panāk un nogulsnētā materiāla izvākšanu ievērojami atvieglo vertikālā ūdens strūkļa no piramīdas resp. konusa smailes. Regulējot ūdens daudzumu un vertikālās strūkļa stiprumu, katrā kastē nogulsnējas graudi ar noteiktu caurmēru un noteiktu īpatnējo svaru. Nevēlamus virpuļus un materiāla koncentrāciju novērš, piramidā ievietojot otru piramīdu, kuras attālumu no ārējās var mainīt, līdz ar to mainot arī caurteces ātrumu. Tā var piemēroties dažāda smalkuma materiālam. Aparātu ražība ievērojama. Negatīvas īpašības: milzīgs ūdens patēriņš (1:10) un ļoti nepilnīga separēšana pēc īpatnējā svara. Principā līdzīgas iekārtas ir tādas, kur materiāls virzās pa kustīgiem sietiem. No virsas tek ūdens un atmazgā tās daļiņas, kas mazākas par sietu acīm. Labākie ir vibrējošie un rotācijas sieti, jo tiem ļoti liela ražība. Attiecīgam smilšu tipam paņēmiens ieteicams, ciktāl grūtības nesagādā

sieta materiāla dīļšana. Minētajām aparaturām izstrādāti daudzi un dažādi atvasinājumi.

Katrs no apskatītajiem smilšu uzlabošanas nepārtrauktas darbības aparātu tipiem varētu būt samērā pilnīgs kādam noteiktam smilšu paraugam. Lāpstīņu maisītājs labi nomazgā graudu virsmu, piramidveidīgie aparāti frakcionē; nosēdināšanas — pulsējošie aparāti labi atdala smalkas, specifiski smagas daļiņas. Ideāla būtu tāda iekārta, kas smilšu graudus vienlīdz labi nomazgātu, frakcionētu no koncentrāta rupjās un puteklainās — mālainās frakcijas un separētu smagos mineralus.

c) Attīrīšana ar koncentrācijas jeb kratāmiem galdiem

Koncentrācijas jeb kratāmie galdi (концентрационные качающиеся, сотрясательные столы) ir izplatīti aparāti smalkgraudaina materiāla uzlabošanai slapjā veidā [14]. To izgudrotājs ir Mande Freibergā (1797. g.) un izveidotāji Ritingers (pagājušā gadsimta sešdesmitajos gados), Vilflejs (pagājušā gadsimta beigās) [14] un vēlāk Deisters. Konstrukcijas dažādas. Aparāta galvenā sastāvdaļa plata, zem neliela leņķa novietota plāksne, pa kuru tek ūdens ar uzlabojamā materiāla daļiņām. Materiālu parasti suspensijas veidā (1:5—1:15) padod plāksnes augšējā stūrī (sk. 1. zīm.). Galdam slīpums virzienā no A



1. zīm. Kratāmā galda darbības veids.

uz B, arī no C uz D. Diferencialu šūpošanās kustību stateniski slīpuma virzienam tam piešķir ar tādu aprēķinu, lai materiāls pārvietotos no galda C malas uz D malu. Tajā pašā laikā no strūkles caurules uz materiālu iedarbojas ūdens plūsma — spēks, perpendikulārs pirmajam spēkam. Mazās smagāko mineralu daļiņas saskaras ar strūkles apakšējiem, lēnāk plūstošajiem slāņiem, bet lielākās vieg-

lāko mineralu daļiņas ietekmē strūklas virsējie slāņi, kam lielāks ātrums. Rezultatā — dažādu daļiņu kustības virzienu strūkla ietekmēs dažādā pakāpē — būs vērojama dažāda novēršanās no transporta virziena. Smago mineralu smalkās daļiņas aiztransportēs vistālāk no padošanas vietas uz slīpi pretgulošo malu, bet vieglo mineralu lielākos graudņus ne tik tālu. Tā pēc īpatnējā svara sasniedz materiāla starveidīgu sadalījumu, ko no galda malām var novadīt ar šķēršļiem sadalītajās notekās. Atdalīšanas efekta pastiprināšanai galda virsu izrievo vai uzsit tai attiecīgas listes. Rievu virziens state-nisks ūdens notecēšanas un paralels galda kustības virzienam. Starp rievām nogulušos smagos graudus transportē taisni uz priekšu, un tie pasargāti no sāniskas novirzīšanās. Rievu dziļums jāpiemēro attīrāmā materiāla īpatnējam svaram, graudu veidam un izmēriem, kā arī ūdens strūklas stiprumam. Rupjgraudaina materiāla attīri-šanai jāiekārto dziļas rievas (attieksme starp platumu un dziļumu 2—3), smalkgraudaina materiāla attīrišanai noderīga virsa ar lēze-nām rievām (attieksme starp platumu un dziļumu 4—5). Rievas virs-galā parasti lēzenākas nekā apakšgalā. Bez tam katra rievā kļūst lēzenāka galda kustešanās virzienā — uz izejas galu.

Darbības gaitā vērojama šāda aina: rievas dziļākā daļā kon-centrēsies smago mineralu smalkie graudi, bet virs tiem smago mi-neralu rupjākie graudi; vieglo mineralu graudi sakrāsies virs sma-gajiem, turklāt smalkie graudi apakšā un rupjie virsū; vieglākos un lielākos graudus ūdens strūkla aizskalos vistālākā virzienā uz ze-māko galu — kustības radītāju galu, tiem sekos vieglo mineralu mazie graudi kopā ar smago mineralu rupjajiem graudiem un bei-dzot smago mineralu smalkie graudi.

Mainot galda slīpumu, kustības ātrumu un amplitudu, kā arī ūdens strūklas ātrumu, var regulēt galda darbību. Atzīmējam šeit dažus datus par kratāmiem galdiem.

Galdam platumš 1500 mm, garums 3500 mm, svārstības 340, amp-lītuda 8—20 mm, spēka patēriņš $\frac{3}{4}$ ZS, ūdens patēriņš 20—40 l mi-nutē, jauda 400—600 kg stundā.

Dati par kratāmo galdu darbību, rūdas koncentrējot [14]: svār-stību skaits 240—270 reižu minutē, amplituda 12—25 mm, ūdens pa-tēriņš 4—150 l minutē, jauda 0,4—4,1 t stundā. Dažiem galdiem papildus vēl iekārtoti ūdens strūklas padevēji šķērsvirzienā galda malā, kur sakrājas smagās daļiņas. Galda jauda atkarīga no dažā-diem faktoriem, no kuriem nozīmīgākais ir attīrišanas (обогащение) faktors. No mehāniskā viedokļa galdu var uzskatīt par transporta ierīci, kuras jauda pieaug, palielinot amplitudu, vibrāciju skaitu, materiāla slāņu biezumu, galda platumu utt. Aplūkojot galdu no hidrauliskā viedokļa, jāsaka, ka tā jauda pieaug, palielinot slīpumu šķērsvirzienā, ūdens daudzumu, galda platumu un samazinot virsas nelīdzenumu. Jaudu tomēr nedrīkst pārāk kāpināt no šiem viedok-ļiem vien, jo tad nebūs pienācīgas attīrišanas. Jo materiāls rupjāks

un smagāks, jo lielāka būs jauda. Parasti materiala suspensijas koncentrācija 25—30%. Strūklas ūdens daudzums var svārstīties plašās robežās. Minimums — kad visi graudi ir aplāti ar ūdeni un ūdens strūkla transportē tos pa slīpumu. Transportēšana atkarīga kā no ūdens daudzuma, tā galdā slīpuma. Izvēloties ātrumu, jāvēro, lai materiala virsējie slāņi tiktu skaloti projām pāri rievām un būtu pietiekama kustība rievās, kas nepieciešama materiala atslāņošanai. Bez tam smagajam materialam jāpaspēj nosēsties uz galdā virsma un jātiek transportētam uz priekšu. Vislabākie rezultāti sasniedzami ar mazu slīpumu un spēcīgu strūklu, tad materialu vispilnīgāk iespējams sadalīt frakcijās. Strūklas ūdens daudzums 190—1325 l/t un vairāk uz izejmaterialu (jo tas smalkāks, jo ūdens patērīnš lielāks). (Dati par smilšu attīrīšanu sakopoti 5. nodaļā.)

3. FLOTACIJA

Flotācija ir viena no tām metodēm, ar kuru kādu jauktu minerālu materialu var sadalīt vairākos produktos, parasti divos: koncentrātā un atlikumā (хвосты). Ar padomju zinātnieku Frumkina, Rebintera, Plaksina, Beloglazova, Jerčikovska u. c. darbiem ir radītas flotācijas procesa modernās teorijas. Jaunākajā laikā nesulfīdu minerālu flotācijas teoretiskos pamatus aprakstījis mūsu pazīstamais flotācijas speciālists Eigeless. No visiem flotācijas veidiem jaunākajā laikā lieto tikai putu flotācijas paņēmieni. Tas pamatojas uz selektīvu minerālu daļiņu pielipšanu gaisa burbulītim. Ja kādai ūdens un rūdas suspensijai (ap 25%) pieliek nedaudz piemērotas eļļas un rada gaisa burbulišus, tad ar eļļas kārtu saslapētās daļiņas pieķersies ar eļļu saslapētiem gaisa burbulīšiem, un, ja to īpatnējais svārs būs mazāks nekā suspensijai, tad burbulīši ar rūdu pacelsies suspensijas virspusē un tur sakrāsies putu veidā. Putas novācot, var atdalīt rūdas no piemaisījumiem. Šādas parādības iespējamas tikai pie smalkām daļiņām ($\phi=0,5-0,3$ mm atkarībā no īpatnējā svāra).

Priekšnoteikums flotācijai ir suspensijā esošo minerālu dažāda saslapēšanās spēja ar ūdeni un eļļu. Izrādījies, ka tās daļiņas, ko ūdens labi saslapē — parasti rūdu piemaisījumus, — nevar dabūt peldošā stāvoklī, bet tās daļiņas, ko ūdens slikti vai nemaz nesaslapē — parasti rūdas (apolarī mineralī), — labi saslapējas ar eļļu un tās var viegli iekļaut putās. Tāpēc rūdu suspensijai jāpieliek kāda eļļa un tā labi jāizjauc, lai eļļas smalkajām daļiņām būtu iespēja pielīst saslapējamām rūdas daļiņām. Šis tad arī ir pirmais noteikums, un, proti: ar ūdeni jāsaslapējas piemaisījumu daļiņām un ar eļļu — rūdas daļiņām. Var būt arī otrādi, t. i., vērtīgākie mineralī vairāk saslapējas nekā mazvērtīgākie un pēdējie tiek atdalīti ar putām. Ar piedevām regulējot saslapēšanos, var panākt dažādu minerālu atdalīšanu. Grūtības rada nevis minerālu sagatavošana līdz peldēšanas

stadijai, bet gan to pilnīga atdalīšana ar flotaciju. Minerāla saslapēšanās ar ūdeni un tā flotācijas spējas atkarīgas no virsmas polaritātes vai apolaritātes, kā arī no tieksmes hidratizēties. Minerālu virsmas īpašības var dažādi mainīties gaisa O_2 un CO_2 kopā ar ūdeni ietekmē, un var rasties oksīdi, sulfāti, karbonāti, hidroksīdi. Ūdenī izšķīdušie vai izšķīdinātie sāļi var ievērojami mainīt virsmas īpašības.

Otrs noteikums — suspensijā jārada gaisa burbulīši ar tādām īpašībām, lai pie tiem varētu pielipt ar eļļu saslapētās daļiņas. Gaisa burbulīšiem vajadzīgās īpašības iegūst tādējādi, ka, pieliekot kādu virsmas aktīvu vielu, starp gaisu un šķidrumu rada plēvīti no eļļas vai citām vielām — suspensijā esošo gaisa pūslīti. To panāk, pieliekot ūdenī šķīstošu eļļu, tā saucamo putu radītāju. Ja šādu burbulīšu rada pietiekami daudz un ļauj tiem nokļūt suspensijas virspusē, tad tie arī virspusē nogādā rūdas daļiņas. Pēdējais noteikums — pietiekoši stabili putu radīšana. To panāk, izraugoties nodērogu putu radītāju vielu piemērotā koncentrācijā. Putas ar rūdu no piemaisījumiem nodala vienkāršiem mehāniskiem līdzekļiem un tādējādi panāk izejvielas sadalīšanu.

Tātad, lai varētu izdarīt flotaciju,

1) jāpieliek viela, kas samazina ūdens virsmas spraigumu un ļauj rasties putām,

2) jāpieliek viela, kas ūdens vietā saslapē atdalāmo vielu,

3) bieži vajag pielikt vielas, kas pastiprina saslapēšanās atšķirību,

4) jāievada smalki sadalīts gaiss,

5) suspensija pamatīgi jāmaisā, lai ar eļļu saslapētās daļiņas pēc iespējas biežāk saskartos ar eļļu saslapētajiem gaisa pūslīšiem. Praksē to sasniedz šādi: vispirms flotējamo materiālu pienācīgi samalcina, bieži kopā jau ar dažām piedevām, tad sagatavo attiecīgu suspensiju un ievieto flotējamā aparatā. Pieliek attiecīgās piedevas un visu pamatīgi ar gaisu maisā. Putas novāc un savāc tanīs ietvertās rūdas.

Flotācijā lietojamās vielas var sagrupēt vairākās grupās.

Putotāji (вспениватели) var būt polāri-nepolāras organiskas vielas ar garu nepolāru virkni vai ciklu un skābekli, kas satur polāru grupu —OH, CO—, —COOH u. c. Sistemā gāze-šķidrums polārā grupa vērsta pret šķidrumu resp. ūdeni. Parastākie putotāji ir: priežu eļļa, tehniskie krezoli, o-toluidīna un izoamilalkohola maisījums.

Savācēji (собиратели) var būt organiskas vielas ar polāru-nepolāru uzbūvi, kas zināma minerāla virsmas īpašības ķīmiskā reakcijā vai adsorbējoties maina tādējādi, ka minerāla graudiņš atstumt ūdeni — kļūst hidrofobs, bet pievelk gaisu — kļūst aerofils. Piemēram, oleīnskābe satur nepolāru oglekļa-ūdeņraža grupu — $C_{17}H_{33}$ un polāru —COOH grupu. Polārā grupa ir aktīva, hidrofila un ir vērsta pret minerāla graudiņu. Nepolārā grupa ir neaktīva, hidrofoba, kas vērsta pret šķidro fāzi un spiež minerāla graudiņu ieslēg-

ties kādā putu elementā — gaisa pūslītī un līdz ar to paceļties līdz putu zonai, kur to tad līdz ar putām mehāniski novāc no šķidrās fāzes virsmas. Kā aktīvas grupas vēl minamas —OH un —NH₂ grupa. Parastākie savācēji ir nepiesātinātas taukskābes, dažādas eļļas, sulfīta celulozes atkritumi — sveķu skābes un sveķu eļļas, zivju eļļas, augstmolekulāri alkilhaloģeni u. c. Vizlas atdalīšanai sevišķi ieteic dodecilaminhidrochlorīdu (0,025 kg/t). Praksē savācējs parasti ir kāds naftas vai akmeņogļu destilācijas produkts — eļļa. Ievadot eļļu sistēmā, rodas divas šķidrās fāzes, kuras var kombinēt tā, ka materiāla dažādās daļas pēc savām īpašībām sadalās pa abām šķidrajām fāzēm un flotācija ir iespējama.

Regulētāji — vielas, kas vēlamā virzienā ietekmē flotējamā materiāla virsmas īpašības resp. vai nu veicina kādas materiāla sastāvdaļas koncentrāciju savācējā, vai arī piespiež to palikt koncentrātā vai šķidrājā fāzē. Parasti tās ir polāras vielas — elektrolīti, kuru katjons vai anjons vēlamā virzienā ietekmē attiecīgā minerāla virsmas īpašības. Parasti tie aktīvi darbojas tikai šaurās pH robežās.

Regulētāju grupā ietilpināmi arī disperģētāji, kas uz putu pūslīšu virsmas novērš koloidālas flotējamā materiāla kārtiņas rašanos. Tos lieto tikai nepieciešamos gadījumos. Tāpat nepieciešamos gadījumos lieto putu stabilizatorus. Labs disperģētājs ir kalcija-lignīna sulfonāts ar sodu vai šķīstošo stiklu.

Regulētājas vielas sadala:

a) pasivētājos, kas īsākā vai garākā laikā samazina to minerālu flotācijas spēju, kuriem putās nav jānokļūst. Kopējā īpašība — padarīt pasivējamā minerāla virsmu tādu, kas ūdenī ļoti sasalpējas (hidrofilu un polāru), lai minerāls nepievienotos putām;

b) aktivētājos, kas iepriekš pasivētos minerālus atkal padara flotācijai aktīvus, piemēram, vara sāļi, alumīnija sāļi utt.;

c) pastiprinātājos, kas minerālu dabisko flotācijas spēju pastiprina, piemēram, vara sāļi, neorganiskas skābes u. c.

Vēl jānorāda, ka dažas vielas ir flotācijas indes, piemēram, dažādi katjoni flotāciju stipri apgrūtina. Lai tās padarītu nekaitīgas, pieliek pretindes, piemēram, sodu, kaļķi, Na₂S u. c. Katram minerālam jāizvēlas piemērotas vielas.

Tuvākus norādījumus par flotāciju un arī plašu literatūru sniedz A. Godens [3] un M. Eigeless [17].

Šajā darbā mūs interesē ne rūdas, bet sevišķi tīra kvarca iegūšana. Nerūdas ir stipri polāri savienojumi, kas ļoti slapējas ūdenī. Lai koncentrētu kvarcu, parasti cenšas atdalīt pārējos minerālus. Uzmanās, lai kvarcs neiekļūtu putās. Ja tas notiek, pieliek Na₂SiO₃, sodu vai fosforskābi nātriju.

Smiltis ir tāds iezis, kura sastāvdaļām apolaritāte lielāko tiesu ļoti vāji izteikta. Tāpēc, smiltis flotējot, nepieciešams lietot aktivatoru. Līdz ar to aktivējas arī kvarcs un flotācijas iznākums nav pro-

duktīvs. Aktivatora izmeklēšana, smiltis flotējot, ir ļoti grūta, jo piejaukumi kvarcam ir gan oksīdi, gan sulfīdi, gan arī silikāti. Katrai atzīmēto mineralu grupai ir savas virsmas īpašības, kas prasa piemērotu aktivatora resp. savācēja lietošanu. Lietojot kādu noteiktu aktivatoru, iespējama tikai selektīva, ne kolektīva flotācija. Lai kvarcu ar flotācijas paņēmieni pilnīgi atbrīvotu no piemaisījumiem, flotācija būtu jāatkārto, katru reizi lietojot citu piemērotu agentu. Tas paņēmieni stipri sadārdzina. Otrs apstāklis, kam pievēršama izcila vērība pirms flotācijas uzsākšanas, ir materiāla smalkums. Ievērojot virsmas spēku intensitāti, flotācija var būt vissekmīgāka tikai tad, ja katra flotējamā materiāla daļiņa ir mineralogisks indivīds un tās caurmērs atrodas 10—50 μ robežās [3].

Smiltis, kādas parasti lieto rūpniecībā, graudu sadalījums ir tāds, ka vairums atrodas robežās starp 100 — 300 μ . Graudu, mazāku par 100 μ , smiltis vispār ir maz (1—5%). Kaitīgie piemaisījumi mēdz būt vai nu ar ļoti lielu caurmēru — katrā ziņā lielāku par 100 μ , — vai arī kā koloidi ar visai mazu caurmēru (< 1 μ). Rupjie piemaisījumi, kas satur dzelzi, ir ilmenīti un pīrita graudi, vizla un ar baziskiem dzelzs oksīdiem apvilkti kvarca graudi. Smalkajā daļā ir mālaini putekļi un ilmenīti resp. dzelzs oksīdi un pīrita putekļi. To ievērojot, nav gaidāmi sevišķi panākumi, mēģinot ar kolektīvu flotācijas paņēmieni attīrīt kvarcu no piemaisījumiem. Flotējot smiltis, tiek ieteikts pielikt Na - oleātu un karbolskābi. Tādējādi iegūtas smiltis ar 99,56% SiO₂ un 0,005% Fe₂O₃. Flotēja augstvērtīgas mazgātas smiltis, kas saturēja:

SiO₂ 99,37%
Fe₂O₃ 0,01%

Mūsu ievērojamā smilšu uzlabošanas pētniece E. Žitomirska savā publicētajā darbā [6] apraksta interesantu kombinētu smilšu attīrīšanas metodi, kur flotācijai ierādīta redzama vieta.

4. ĶĪMISKĀ ATTĪRĪŠANA

Par dažādu iežu atdzelžošanu ir izdarīti plaši pētījumi. Tiek ieteikts smilšu attīrīšanas paņēmieni — 30 minūtes sildīt slēgtā traukā ar skābi (HCl) aplātas smiltis reducētāju vielu Sn²⁺, Cr²⁺, H₂S, HJ, Zn, (COOH)₂, HCO₂H, HCO₂Na, K₄Fe(CN)₆ u. c. klātbūtnē. Pēc mazgāšanas Fe₂O₃ saturs smiltīs bija samazinājies no 0,7% līdz 0,03%. Pēc J. Adamsa [21] uzlabojamās smiltis paaugstinātā temperatūrā apstrādā ar ūdens šķīdumu, kas satur skābu oksalātu un FeSO₄. Minētais autors ieteic lietot 0,25—2% NaHC₂O₄ vai KHC₂O₄, H₂C₂O₄ · 2H₂O kopā ar FeSO₄ (0,2—0,5 daļas no šā vairuma). Viena svara daļa šāda šķīduma tika pielīta divām svara daļām smilšu (Fe₂O₃ = 0,08—0,1%), un masu maisīja 2,5 minūtes. Pēc tam šķīdumu nolēja un smiltis skaloja ar ūdeni. Izrādījās, ka izskalotajās smiltīs Fe₂O₃ saturs bija samazinājies līdz 0,02—0,03%.

PSR Savienībā daudzi tiro smilšu krājumi atrodas ļoti tālu no stikla un keramikas fabrikām. Tāpēc pētnieki izmēģinājuši dažādas metodes smilšu attīrīšanai no Fe savienojumiem un arī smilšu uzlabošanai. Šo pētījumu darbus veicis galvenokārt Stikla institūts. Vispirms izmēģināja dažādas ķīmiskās smilšu attīrīšanas metodes. J. Kitaigorodskis un L. Lande [10, 12] laboratorijas apstākļos eksperimentāli konstatējuši, ka, apstrādājot smiltis ar chlorūdeņraža gāzi (HCl) dažādā temperatūrā, samazinās to dzelzs saturs. Vislielākā dzelzs satura samazināšanās panākta, apstrādājot smiltis ar HCl 2 stundas 900°C temperatūrā, tā iegūstot smiltis ar 0,03% Fe₂O₃. Temperatūru kāpinot līdz 1000°C, attīrīšanas efekts nepaliek linājās. Šādā apstrādāšanā var atdalīt tikai brīvo, bet ne silikatos un citādi saistīto Fe₂O₃. Apstrādāšana ar chlora gāzi nedod gaidītos rezultātus. Kādā citā darbā J. Kitaigorodskis ar līdzstrādnieku [11] secina, ka, apstrādājot smiltis ar sālsskābi vai sērskābi, gūst vēlamos rezultātus. Iespējama arī smilšu uzlabošana, samaisot tās ar NaCl (9:1) un karsējot līdz 700°C. 90—95% dzelzs oksīda varot atdalīt, apstrādājot smiltis ar gāzveida HCl 850—900° temperatūrā. Gandrīz pilnīga smilšu attīrīšana no dzelzs esot iespējama, smiltis sasmalcinot tā, ka tās pilnīgi izbirst caur sietu 10 000 acis/cm², tad izkarsējot 575—600° temperatūrā un apstrādājot ar gāzveida HCl 850—900° temperatūrā. Tādā kārtā apstrādātās smiltis dzelzs gandrīz vairs neesot konstatējama.

Tālāk autori modificējuši A d a m s a metodi, šķīdinot FeSO₄ · 7H₂O ne ūdenī, bet 5% sērskābē. NaHC₂O₄ šķīdumu ūdenī samaisa ar līdzīgu tilpumu un tās pašas koncentrācijas ferosulfata šķīdumu sērskābē. Ar šādu šķīdumu apstrādā smiltis 70° temperatūrā. Apstrādāšanas ilgums vienā gadījumā 15 minūtes, otrā — 20 stundas. Uz 50 g smilšu ņemti 200 ml šķīduma. Rezultāti sakopoti 3. tabulā:

3. tabula

Šķīduma koncentrācija %	15 minūšu apstrādāšana		20 stundu apstrādāšana	
	Fe ₂ O ₃ % pēc apstrādāšanas	Alzvāktais Fe ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ % pēc apstrādāšanas	Alzvāktais Fe ₂ O ₃ %
0.5	0.09	72.0	0.029	91.0
2.5	0.05	84.4	0.034	90.0
7.5	0.034	90.0	0.031	90.3

Smilšu dzelzs oksīda saturs pirms apstrādāšanas — 0,32%. Smilšu ķīmiskās attīrīšanas metodes, kaut ar pozitīviem sniegumiem, tomēr neieviesās praksē, jo tās nebija ekonomiskas. Tāpēc, sākot ar 1935. gadu, Stikla institūta profesora Ž u k o v s k a vadībā pievērsa uzmanību smilšu mehāniskajiem attīrīšanas — atdzelžošanas paņēmieniem. Visefektīvākās izrādījās smilšu mazgāšanas un magnetiskās separācijas metodes, sevišķi abu kombinējums, ko apskatīsim turpmākajā nodaļā.

5. KOMBINĒTIE PAŅĒMIENI

Pētījumi par smilšu kvalitātes uzlabošanu izdarīti visā pasaulē. Plašākie darbi veikti Padomju Savienībā. Sevišķa uzmanība pievēršama kombinētiem smilšu uzlabošanas paņēmieniem. Smiltis ieteicams apstrādāt ar kādu universālmehānisku metodi, kas reizē uzlabo vairākas smilšu īpašības. Tādas metodes būtu: sausa vai slapja sijāšana, mazgāšana logvošera* tipa aparatos, koncentrēšana uz galda vai elektromagnetiskā separācija [16]. No Ļuberecas smiltīm ar 0,05% Fe_2O_3 tādējādi iegūtas 84,7% ar $Fe_2O_3 = 0,01\%$. Projektā paredzēts no smiltīm ar 0,1% Fe_2O_3 , iepriekš tās apstrādājot logvošerā, iegūt 92% tīru smilšu, no kurām $1/32$ I šķiras ar 0,01% Fe_2O_3 un $31/32$ II šķiras ar 0,03% Fe_2O_3 , attīrot uz koncentrācijas galda. Ūdens patēriņš apmēram 1:3. Dažiem smilšu tipiem ar tīru virsmu ieteicams magnetisko separāciju, dažiem — ar nevienmērīgu granulometrisku sastāvu — ieteicams koncentrēšanu siles veida mazgātājā. Vismazākie materiāla un Al_2O_3 zudumi esot, ja smiltis separējas ar elektromagnētu.

M. Livšics [13], pārbaudījis Mechanobra laboratorijā smilšu separācijai uzstādīto kratāmo galdū, ieteic to lietošanai kā labāku par elektromagnetisko separētāju. No Ļuberecas smiltīm (0,05% Fe_2O_3) attīrīto smilšu ($Fe_2O_3 = 0,02-0,03\%$) iznākums 85—90%. Iegūtas smiltis pat ar 0,009% Fe_2O_3 . Smiltis, kuras satur mālus, ieteicams vispirms atsijāt vai apstrādāt logvošera mazgātājā. Galda izmēri — $5 \times 2,8$ m, jauda — 1,5—2 t stundā, ūdens patēriņš — 3—3,5 l uz 1 kg smilšu. Ar to tiek uzlabots arī granulometriskais sastāvs.

G. Žukovskis, S. Rodins un E. Žitomirskā [7] mēģinājuši uzlabot Tašlīnas, Budas, Papsnjanas, Uršeļas, Skopinas un Ļuberecas rajona smiltis, tās sijājot, mazgājot, vētiņojot un magnetiski separējot. Eksperimentu rezultātu kopsavilkums parādīts 4. tabulā.

Kā vienmēr, kopējā dzelzs oksīda zudums, sijājot caur rupju sietu (16 acis/cm^2), ir niecīgs, bet ļoti jūtama smilšu uzlabošanās, kas radusies, atsijājot putekļaino frakciju un rupjo frakciju ($\phi 0,385 \text{ mm}$). Vidējā frakcijā dzelzs oksīda saturs samazinājies, piemēram, Budas smiltis par 47,5%, citām mazāk. Vētiņošana aerodinamiskā šachtā devusi gandrīz līdzīgus rezultātus kā rupjo un putekļaino frakciju atsijāšana. Mazgājot smiltis uz sieta ar 2500 acis/cm^2 , iegūtie rezultāti vēl labāki. Zudumi 2,16%, ūdens patēriņš caurmērā 17 l uz 1 kg smilšu. Kombinējot sijāšanu ar sekojošu vidējās frakcijas mazgāšanu, atsevišķos gadījumos uzlabošanās ļoti ievērojama, bet visumā maz atšķirīgas no mazgātām smiltīm. Zudumi 3,7—36,5%. Elektromagnetiskā separācija dodot caurmērā ļoti labus rezultātus.

* Slīps siles veida smilšu mazgātājs ar 2 asīm, uz kurām piestiprinātas lāpstīņas maisīšanai un smilšu transportēšanai.

PSRS dažādu rajonu smilšu uzlabošana ar vienkāršiem un kombinētiem paņēmieniem

Atradnes nosaukums	Fe ₂ O ₃ dabiskā parauga %	Sijāšana			Vētišana			Mazgāšana			Sijāšana un mazgāšana			Magnetiskā separācija			Mazgātu smilšu magnet. separācija		
		zudums %	Fe ₂ O ₃ koncentrātā %	atvārtais Fe ₂ O ₃ %	zudums %	Fe ₂ O ₃ koncentrātā %	atvārtais Fe ₂ O ₃ %	zudums %	Fe ₂ O ₃ koncentrātā %	atvārtais Fe ₂ O ₃ %	zudums %	Fe ₂ O ₃ koncentrātā %	atvārtais Fe ₂ O ₃ %	zudums %	Fe ₂ O ₃ koncentrātā %	atvārtais Fe ₂ O ₃ %	zudums %	Fe ₂ O ₃ koncentrātā %	atvārtais Fe ₂ O ₃ %
Tašlina ...	0,04	1,3	0,025	37,5	4,0	0,020	50	3,1	0,022	45	4,5	0,020	50	0,5	0,012	70	3,6	0,013	67,5
Buda	0,08	11,5	0,042	47,5	7,7	0,054	32,5	6,1	0,042	47,5	12,7	0,041	49	0,6	0,021	74	6,9	0,020	75
Papasnjana	0,099	31,7	0,078	21	15,3	0,071	28	11,0	0,055	44,5	36,5	0,040	60	0,6	0,049	50,5	11,5	0,021	79
Uršeļa ...	0,13	25,5	0,098	25	17,5	0,07	46	16,0	0,030	77	28,5	0,042	68	2,9	0,032	75	16,3	0,013	90
Skopina ..	0,13	9,4	0,095	27	13,7	0,100	23	13,7	0,085	35	10,2	0,090	31	0,5	0,093	28	14,3	0,053	59
Lubereca ..	0,07	3,7	0,050	29	4,3	0,044	37	1,9	0,029	59	3,7	0,030	57	0,5	0,040	43	2,4	0,033	53

M. Bezborodovs un N. Zavjalovs [2] noskaidrojuši Kolčanovas raktuvju (pie Murmanskas dzelzceļa Sjasas upes) uzlabošanas iespējas smiltīm, kas satur dzelzs oksīdu 0,11—0,32%, vidēji ap 0,15%, ar graudu maksimumu 77% 0,5—0,1 mm. Smiltis smalkas, un to virsma aplīpusi ar plēvīti, kas satur dzelzs savienojumus. Smiltis apstrādātas šādi:

- 1) mazgātas ar ūdeni,
- 2) mazgātas ar atšķaidītu sālsskābi,
- 3) sijātas caur smalku sietu,
- 4) sijātas, sadalot frakcijās,
- 5) mazgātas ar ūdeni maisītājā un
- 6) separētas ar elektromagnētu.

Izrādījies, ka uzlabošanas mēģinājumu rezultāti visai neapmierinoši, jo mazgāšana, sijāšana, mazgāšana maisītājā un apstrādāšana ar atšķaidītu sālsskābi (1:5 un 1:10) samazinājusi dzelzs oksīda saturu tikai par dažām simtdaļām procenta. Mazgāšana ar koncentrētāku sālsskābi (1:1), pēc tam skalojot, līdz izvākti visi putekļi, gan samazināja dzelzs oksīda saturu no 0,15% uz 0,02% — tātad aizvāca 87% no smilšu dzelzs oksīda satura, tomēr dārguma dēļ paņēmiens rūpniecībai nav piemērots. To pašu smilšu separēšana ar elektromagnētu Mechanobra laboratorijā samazināja dzelzs oksīda saturu no 0,15% uz 0,07%, aizvācot 53% dzelzs oksīda. Ar pilnīgu elektromagnēta iekārtu šāda jauda uzskatāma par apmierinošu.

Piemērojoties Časovjaras smilšu īpašībām, Konstantinovas stikla rūpnīcā «Avtosteklo» izstrādāta, uzstādīta un darbojas smilšu uzlabošanas iekārta pēc šādas shēmas [1]: raktuves → vagoni resp. platformas → smilšu krātuve 100×20 m laukumā → viensliežu gaisa vagonete → slapjais maisītājs (smiltis: ūdenis = 2 : 3) → sūknis → mehāniskais kratītājs ar 1 mm sietu → Dorra klasifikators → slapjais maisītājs → sūknis → koncentrācijas galds → kratītājs → nostādināšanas baseins → kausu transportieris → kausu elevators → žāvētava. Dabiskās smiltis ir 0,14% Fe₂O₃. Pēc mazgāšanas un klasificēšanas Dorra klasifikatorā dzelzs oksīda saturs samazinājies uz 0,047% — tātad par 67%. Pēc separēšanas uz koncentrācijas galda smilšu dzelzs oksīda saturs samazinājies caurmērā uz 0,032%, tātad par 77%.

Vispārīgo daļu nobeidzot, jāatzīmē, ka no dažādām smilšu uzlabošanas metodēm plašāku lietošanu guvušas: mazgāšana ar dažādām ierīcēm, separēšana ar elektromagnētiem, Adamsa ķīmiskā metode un attīrīšana ar kratāmiem galdiem. It īpaši pēdējam paņēmienam, šķiet, ir liela nākotne, tāpēc visa turpmākā daļa veltīta šīs metodes izstrādāšanai laboratorijā un ieviešanai praksē.

B. EKSPERIMENTALĀ DAĻA

LATVIJAS PSR PĒTĪJUMI PAR SMILŠU ATTĪSTĪŠANU

1. PARAUGU IZVĒLE UN APRAKSTS

Izvēloties pētījamo smilšu paraugus, ievērota to noderība, satiksmes ceļu tuvums atradnei un tās bagātība.

Turpmākajiem pētījumiem lietoti šādi paraugi:

1) Lilastes smiltis, 2) Inčukalna smiltis, 3) Dzeldas un Šķērveles smiltis no upes abiem krastiem, 4) Kuldīgas apkārtnes smiltis, 5) Bāles smiltis, 6) Krāslavas smiltis (labākais iesūtītais paraugs no Latgales), 7) Rīgas Jūrmalas Lielupes apkārtnes smiltis (atradne neizmēlama, tuvu Rīgai un pie satiksmes ceļiem).

Aplūkosim atzīmēto atradņu smilšu paraugus sīkāk.

1) Lilastes smiltis Nr. 79

Šīs kāpu smiltis atrodas Lilastes un Inčukalna apvidū, dzelzeļa tuvumā. Atradnes izkaisītas pa mežu apmēram 50—100 cm biezās slāņos, izplatība maza. Smiltis lietoja stikla fabrika «Sarkandaugava» plākšņu stikla izgatavošanai pēc Furko paņēmiena. Samērā pārvais Al_2O_3 saturs (1,3—1,6%) tieši piemērots metodei un produktam. Fe_2O_3 saturs labākajos paraugos 0,08—0,11%. Smilšu krāsa dzeltenīgi pelēka. Smiltis satur bez kvarca graudiem vēl samērā daudz laukšpata, vizlas, melnu un krāsainu graudu. Paraugam Nr. 79 graudu sadalījums pēc lieluma apmēram šāds: 30% graudu — ϕ 0,6—0,3 mm, 70% — ϕ 0,3—0,1 mm, Fe_2O_3 saturs — 0,08%, TiO_2 — 0,08%.

2) Inčukalna smiltis Nr. 31

Arī šīs smiltis kvalificējas kā kāpu smiltis un pēc sava sastāva, atradņu veida un izlietošanas pilnīgi līdzinās Lilastes smiltīm. Tās lietotas stikla fabrikā «Sarkandaugava» un Rīgas porcelāna un fajansa fabrikā. Krāsa brūnganpelēka; satur samērā daudz laukšpata, krāsainu graudu un dažādu organisku piemaisījumu; kvarca graudi aplipuši ar tumšu kārtiņu; Fe_2O_3 saturs 0,06—0,17%. Parauga Nr. 31 graudu sadalījums: ϕ 0,6—0,3 mm — 56%, ϕ 0,3—0,1 mm — 43%, Fe_2O_3 — 0,09% un TiO_2 — 0,1%.

3a) Dzeldas un Šķērveles smiltis Nr. 145

Dzeldas un Šķērveles upju satekas apkārtnē sastopamas baltas smiltis 5—10 metru biezā slānī, kas dažreiz caurslāņots ar plānām (10—20 cm) neizmantojamu organisku vielu vai ar dzelzi bagāta smilšakmens kārtiņām. Smiltis satur samērā daudz māla piciņu un brūnoglū, ko viegli atdalīt sijājot. Atradnes kā Dzeldas, tā Šķērveles krastos pilnīgi līdzīgas. Šajās atradnēs sastopamas

vistīrākās Latvijas PSR smiltis. Smilšu krāsa tumša — pelēki violeta, tās satur nelielu daudzumu laukšpata un krāsainu graudu (Fe_2O_3 saturs labākajos slāņos svārstās no 0,03 līdz 0,05%). Satiksmes ceļi ļoti tālu. Graudu sadalījums paraugam Nr. 145 pēc lieluma: ϕ 0,6—0,3 mm — 78,5%, ϕ 0,3—0,1 mm — 16,3%. Parauga Nr. 145 dzelzs oksīda saturs — 0,031%, TiO_2 — 0,01%.

3b) Dzeldas un Šķērveles smiltis Nr. 161

Paraugs ņemts Dzeldas kreisajā krastā, pilskalna pakājē. Slāņa biezums 2 m. Virsū apmēram 8—10 m bieža virskārta (morenu māls). Smilšu krāsa dzeltenīgi violeta, bez kvarca satur vēl māla piņiņas, melnus graudus, laukšpatu, nelielu daudzumu krāsainu graudu. Kvarca graudi aplīpuši ar tumšu kārtiņu. Graudu sadalījums pēc lieluma: ϕ 0,6—0,3 mm — 48%, ϕ 0,3—0,1 mm — 51,6%; Fe_2O_3 —0,044%, TiO_2 —0,035%.

4) Kuldīgas apkārtnes smiltis Nr. 127

Smiltis lielā vairumā atrodamas Kuldīgas apkārtņē, Ventas pietekas Režas krastos. Tās lietotas porcelāna rūpniecībā un pūstu stikla priekšmetu rūpniecībā (Ilģuciema stikla fabrikā). Fe_2O_3 saturs smiltīs 0,05—0,15%. Parauga Nr. 127 krāsa balta. Piemaisījumos melni un krāsaini graudi, vizlas ļoti maz. Graudu sadalījums pēc lieluma: ϕ 0,6—0,3 mm — 0,8%, ϕ 0,3—0,1 mm — 92%.

5) Bāles smiltis Nr. 38

Smiltis atrodas zem aramkārtas, dzelzceļa tuvumā līdz pat Gaujai. Atradne ļoti bagāta. Fe_2O_3 saturs atradnes slāņos 0,05—0,12%. Parauga Nr. 38 krāsa gaišpelēka ar violetu nokrāsu, piemaisījumos vizla, laukšpats, nelielu daudzumu krāsainu un melnu graudu. Graudu sadalījums pēc lieluma: ϕ 0,6—0,3 mm — 51,5%, ϕ 0,3—0,1 mm — 47,2%; TiO_2 — 0,03%, Fe_2O_3 — 0,061%.

6) Krāslavas smiltis Nr. 265

Smiltis esot atrodamas apmēram 20 pēdu biežā slānī abos Daugavas krastos 1/2 km lejpus Krāslavas. Krāsa zaļganpelēka. Piemaisījumos ir vizla, laukšpats, krāsaini un zaļganpelēki graudi, arī viegli sacementējušies veidojumi. Graudu sadalījums pēc lieluma: ϕ 0,6—0,3 mm — ap 9%, ϕ 0,3—0,1 mm — ap 87%; Fe_2O_3 — 0,14%, TiO_2 — 0,11%.

7) Rīgas Jūrmalas Lielupes apkārtnes smiltis Nr. 56

Rīgas Jūrmalas kāpās sastopamas gaišas smiltis. Piemaisījumi: vizla, melni graudi un ļoti daudz krāsainu graudu. Parauga Nr. 56 graudu sadalījums ir visai vienmērīgs: ϕ 0,3—0,1 mm — 99%, ϕ 0,2—0,1 mm — 57%; dzelzs oksīda 0,24%, TiO_2 — 0,05%.

2. SAUSU SMILŠU MECHANISKA UZLABOŠANA

a) Smilšu sijāšana

100 g sausu smilšu vispirms sijāja caur sietu, kam acu caurmērs bija 1,0 mm (Nr. 6), lai atdalītu nejaušos organiskos piemaisījumus un graudus, lielākus par 1,0 mm, ja tādi būtu (faktiski tādu nebija), un tad analizēja. Pēc tam sijāja ar sietiem Nr. 10, 20, 30 un 60. Atsevišķām smilšu frakcijām noteica Fe_2O_3 , dažām arī TiO_2 saturu. Iegūtie rezultāti sakopoti 5. tabulā.

5. tabula

Nr. p. k.	Vietas nosaukums	Parauga Nr.	Graudu Ø mm	Frakcijas Hētums %	Fe_2O_3 %	Atzvaiktais Fe_2O_3 %	TiO_2 %	Atzvaiktais TiO_2 %
1	Lilaste	79	—1,0	99,8	0,08	—	—	—
			—0,6	99,6	0,071	11,24	—	—
			0,6 —0,3	30,5	0,045	43,75	—	—
			0,3 —0,2	34,5	0,062	23,5	—	—
			0,2 —0,1	34	0,105	+25,65	—	—
2	Inčukalns	31	—1,0	99,5	0,09	—	—	—
			—0,6	98,7	0,097	+7,8	—	—
			0,6 —0,2	87	0,087	3,33	—	—
3	Dzelda un Šķērvele	145	—1,0	98	0,031	—	0,01	—
			—0,6	95	0,03	3,33	0,007	30,0
			0,6 —0,3	78,5	0,036	+16,1	0,014	+100,0
			0,3 —0,2	12,5	0,027	12,9	0,007	30,0
4	Dzelda un Šķērvele	161	—0,6	99,9	0,042	—	—	—
			0,6 —0,2	88,5	0,044	+4,7	—	—
5	Kuldīga	127	—0,6	99,2	0,10	—	—	—
			0,6 —0,2	96,4	0,114	+14,0	—	—
			0,2 —0,15	16,4	0,081	28,9	—	—
			0,15 —0,1	75,4	0,087	23,7	—	—
6	Krāslava	265	—1,0	99,8	0,14	2,78	—	—
			1 —0,3	90,35	0,144	0,0	—	—
			0,3 —0,2	52,25	0,132	8,33	—	—
			0,2 —0,15	38,3	0,118	18,05	—	—
			1,0 —0,3	99,6	0,222	—	—	—
7	Rīgas Jūrmala	56	—1,0	100	0,24	7,5	—	—
			1,0 —0,3	99,6	0,222	—	—	—

Redzams, ka visumā ar sijāšanu smilšu Fe_2O_3 saturu var samazināt tikai nedaudz. Parasti visvairāk Fe_2O_3 ir visrupjākajā un vis-smalkākajā frakcijā.

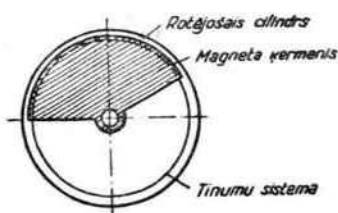
b) Smilšu elektromagnetizēšana

Konstruējot aparaturu, jāievēro šādi fakti: magneta pievilšanas spēks ir vislielākais abu polu tuvumā. Vienāda nosaukuma poli

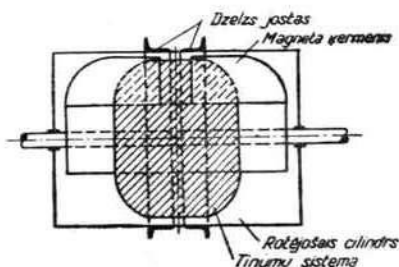
atgrūžas, pretēja pievelkas. Tāpēc, lai iegūtu liela efekta magnetu, to izveido tā, ka pretējie poli šķirti ar ļoti mazu gaisa spraugu.

Jāievēro, ka ar pietiekami intensīviem magnetiem var pievilkt ne tikai feromagnetiskās vielas (Fe, Ni, Co), bet arī vāji magnetizējošas vielas un tā magnetiskās separācijas robežas ievērojami paplašināt.

Kā norādīts iepriekšējā nodaļā, par visizdevīgāko paņēmieni uzskatāms tāds, kur materiāls nepārtraukti birst uz rotējoša cilindra, kura iekšienē atrodas stacionāra magnetiska sistēma. Pēc šā principa arī būvēts mūsu aparāts. (Sk. 2. un 3. zīm., 1.a, 1.b att.)

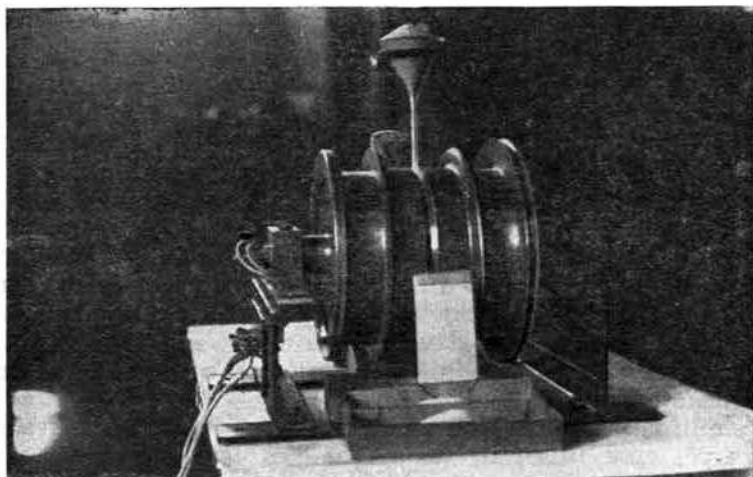


2. zīm. Aparāts smilšu attīrīšanai elektromagnetiskā ceļā



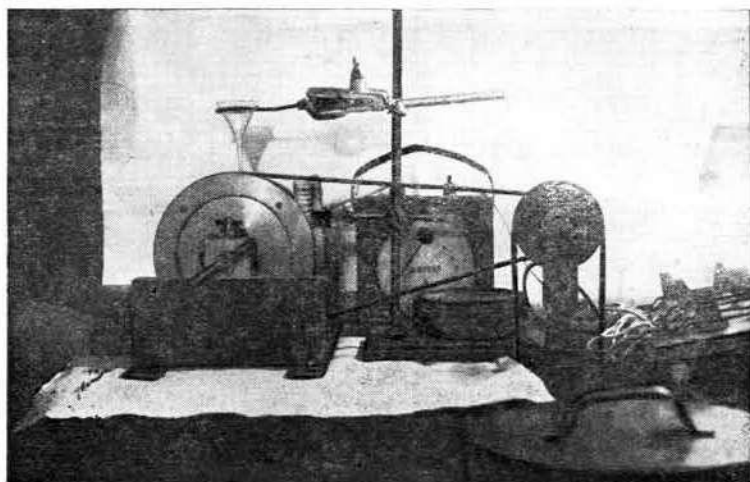
3. zīm. Aparāts smilšu attīrīšanai elektromagnetiskā ceļā

Gaisā magneta plūsmai liela pretestība, tāpēc starp magneta ķermeni un rotējošo cilindru atstarpei jābūt minimālai (mūsu aparātam 0,1 mm). Magneta ķermenis pagatavots no tīras un mīkstas



1. a att. Laboratorijas elektromagnetizēšanas aparāts

kaļamās dzelzs, kas pēc apstrādāšanas vēl atļaidināta. Bifilarā tinumā vadu $\phi=1,5$ mm, strāva tur tek pretējos virzienos. Līdzstrāvas režīms: 5 A un 110 V. Paaugstinot amperažu uz 6 A, separācijas rezultāts neaug, jo magneta ķermeņa materialam raksturīga magnetiskā piesātināšanās, kas nosakāma eksperimentāli, mainot amperažu un salīdzinot separācijas rezultātus. Tā paša



1.6 att. Laboratorijas elektromagnetizēšanas aparats

iemesla dēļ arī ampertinumu skaitam ir zināma robeža. Mūsu aparatā uztīti 4 kg vadu, kam ϕ 1,5 mm. Rotējošais cilindrs pagatavots no stieptas, 1 mm biezas misiņa caurules. Magnetiskā lauka koncentrēšanai uz cilindra novietotas mīksta dzelzs jostas. Jostu attālumš maināms, jo tā pēc vajadzības var mainīt lauka intensitāti resp. palielināt aparata produkciju. Jostas tuvinot, lauks sašaurinās, bet kļūst intensīvāks, un tad produkcija krīt. Materials uz cilindra jāber jostu starpā. Lai materials neizkliedētos, strādājot ar slapjo paņēmienu, jostas izveidotas no stūra dzelžiem.

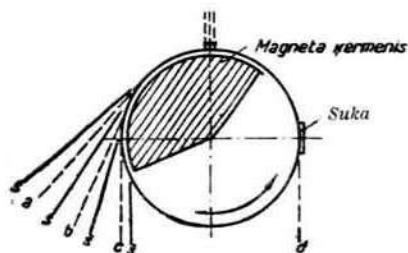
Stiprāki magnetiski minerali paši no cilindra virsas nenokrīt, lai gan pats magneta ķermenis aizņem ap $\frac{2}{5}$ no riņķa, tādēļ tie jānovāc, piepalīdzot ar suku. Suka novietojama cilindra vismazāk magnetiskā vietā. Magneta ķermeņa stāvoklis maināms. Ar to iegūst iespēju separacijā labāk atdalīt stipri magnetiskos materialus no mazāk magnetiskajiem.

Ja smiltim piejauktie krāsainie graudi ir monaciti (kvalitatīva analīze vēl nav izdarīta), tad magnetiskā lauka intensitāte mūsu aparatam ir visai ievērojama, ja ņem vērā monacitu mazo magnetisko jutību. Tāpat grūti magnetizējas muskovīts, bet ar uzbūvēto

aparatu muskovitu iespējams pilnīgi separēt. Tas liecina par uzbūvētā aparata magnetiskā lauka intensitāti.

Cilindra rotācija piešķir materiāla graudiem zināmu ātrumu, kas atkarīgs no graudu masas resp. lieluma. Šo apstākli izmantojot, iespējams līdz ar separēšanu izdarīt arī materiāla frakcionēšanu pēc graudu lieluma. Šim nolūkam ierīkojamas šķirtnes, kas zināma lieluma graudus uzķer un novada pēc vajadzības. Separēt var ne tikai magnetizējamus materiālus, bet arī kvarca graudus, kas aplīpuši (vai ar ieslēgumiem) ar magnetizējamu mineralu kārtu (limonitu). Sarkanbrūnos aplīpušos graudus nevar atdalīt, bet gan krāsainos un ar tumšu kārtu aplīpušos. Arī rupjus laukšpata graudus nevar atdalīt. Vizlu un melnos graudus (dzelzs titanitu) var atdalīt pilnīgi. Jo separējamais materiāls smalkāks, jo labāk izdodas separēšana. Materiālu maksimāli sasmalcinot, iespējams separēšanas pakāpi paugstināt un ievadīt separētā frakcijā arī maz magnetiskus minerālus (laukšpatu).

Magnetizēšanu izdarīja pēc metodes, kas schematiski parādīta 4. zīm. (sk. arī 1.a un 1.b att.)



4. zīm. Aparats smilšu attīrīšanai elektromagnetiskā ceļā

Magnetam rotējot, smiltis nobirst un sadalās pēc rupjuma:

- a frakcija — visrupjākie graudi;
- b frakcija — vidēji rupji graudi;
- c frakcija — smalkākie graudi un tie minerali, kas paši nobirst no magnetiskā lauka, intensitātei mazinoties;
- d — stipri magnetiska frakcija, atdalāma no magneta tikai mehaniski — ar suku.

Atkarībā no graudu rupjuma dabiskā parauga frakciju lielums pēc magnetizēšanas visai dažāds: a vai arī b frakcijas var pavisam trūkt, ja diafragmas nostādītas nekustināmi. Ja a un b frakcijas apmēram līdzīgas, tās analizētas atsevišķi, ja viena stipri pārsvarā, tad abas samaisītas. c frakcijas visas savienotas kopā un tad vienreiz magnetizētas.

Strāvas režīms: 110 V × 6 A līdzstrāva, motors: trīsfazu maiņstrāva 0,55 kW.

Rezultāti

Magnetizēšanu skaits	Frakcija	Frakcijas lielums %	Fe ₂ O ₃ %	Alzvēktais Fe ₂ O ₃ %
0	Dabiskais paraugs	100	0,08	0,0
3	a+b	74,5	0,039	51,25
1	(Ic+IIc+IIIc)a	21,0	0,048	40,0

Atzīmējams, ka gandrīz pilnīgu efektu sasniedz jau ar vienreizēju magnetizēšanu. Ilustrācijai pievienota tabula ar rezultātiem, kur magnetizēšana izdarīta ar Lilastes smiltīm un atkārtota 6 reizes. Pēc 6. reizes vairs nekāda separācija nav novērojama. Analizēta vidējā rupjuma (b) frakcija. Rezultāti parādīti 6. tabulā.

6. tabula

Magnetizēšanu skaits	Fe ₂ O ₃ %	Alzvēktais Fe ₂ O ₃ %
0	0,08	60,0
1	0,032	67,0
2	0,026	61,3
3	0,031	63,8
4	0,029	63,8
5	0,029	72,6
6	0,022	—

Nekonsekvence analīzes datus izskaidrojama ar to, ka frakcijas, kas atdala šķirtnes, aparatam nebija uzmontētas nekustīgi, bet, magnetizēšanu atkārtojot, tika katru reizi uzstādītas. Tā iespējama frakciju sajaukšanās, kas ietekmē analīzes rezultātus.

Piezīmējams, ka ne visām smiltīm magnetiskā separācija lietojama ar tādiem pašiem rezultātiem. Rezultāts atkarīgs no dzelzi saturošā savienojuma dabas un mineraloģiskās formas.

Dažādu rajonu smilšu magnetizēšanā iegūtie rezultāti sakopoti 7. tabulā.

Dažādu rajonu smilšu magnetizēšanas rezultāti 7. tabula

Nr. p. k.	Vietas nosaukums	Parauga Nr.	Magnetizēšanu skaits	Frakcijas apzīmējums	Frakcijas lielums %	Fe ₂ O ₃ %	Alzvēktais Fe ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	Alzvēktais TiO ₂ %
1	Lilaste	79	0	Dabiskais paraugs	100	0,08	0,0	—	—
			3	a+b	74,5	0,039	51,25	—	—
			1	(Ic+IIc+IIIc)a	21,0	0,048	40,0	—	—

7. tabulas turpinājums

Nr. p. k.	Vietas nosaukums	Parauga Nr.	Magneti- zēšanu skaitis	Frakcijas apzīmējums	Frakcijas lielums %	Fe ₂ O ₃ %	Alzvēktais Fe ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	Alzvēktais TiO ₂ %
2	Inčukalns	31	0	Dabiskais paraugs	100	0,09	0,0	—	—
			4	a	75	0,049	50,0	—	—
			1	(Ic+IIc+IIIc +IVc)a	22,7	0,08	11,1	—	—
3	Dzelda un Šķērvele	145	0	Dabiskais paraugs	100	0,031	0,0	0,01	0,0
				a+b	80	0,021	32,3	0,008	20,0
4	Dzelda un Šķērvele	161	0	Dabiskais paraugs	100	0,042	0,0	—	—
			3	a	34,0	0,036	14,3	—	—
			3	b	31,3	0,036	14,3	—	—
			3	c	29,3	0,034	19,0	—	—
5	Kuldīga	127	0	—0,2	96,4	0,114	0,0	—	—
			3	a	46,0	0,084	26,3	—	—
			2	b	12,0	0,088	22,8	—	—
			2	c	30,0	0,096	15,8	—	—
6	Bāle	38	0	—0,6	99	0,061	0,0	—	—
			3	a	20,0	0,043	29,5	—	—
			4	b	30,0	0,041	32,8	—	—
7	Krāslava	265	0	—0,3	90,35	0,144	0,0	—	—
			4	a+b	50,0	0,068	52,8	—	—
			1	c	35,0	0,098	32,0	—	—
8	Rīgas Jūr- mala	56	0	—0,3	99,6	0,222	0,0	—	—
			4	a	25,0	0,132	40,05	—	—
			4	a no b	44,0	0,136	38,2	—	—

Smilšu magnetiskā separēšanā tikai tad gūst labus panākumus, ja graudu sadalījums ir nevienmērīgs — daudz smalkumu, — un ja kaitīgie piemaisījumi ir melni vai krāsaini graudi un vizla.

3. SLAPJU SMILŠU UZLABOŠANA

a) Mazgāšana

Mazgāšana izdarīta, smiltis uzduļķojot ūdenī un duļķes nolejot. Šādu darbību atkārtoti tik ilgi, līdz nolietais ūdens kļūst dzidrs.

Iegūtie rezultāti parādīti 8. tabulā.

8. tabula

Nr. p. k.	Vietas nosaukums	Parauga Nr.	Fe ₂ O ₃ %		Aizvāktais Fe ₂ O ₃ %	Frakcijas lielums %
			pirms mazgāšanas	pēc mazgāšanas		
1	Lilaste	79	0,08	0,07	12,5	80
2	Inčukalns	31	0,09	0,086	4,45	80
3	Dzelda un Šķērvele	145	0,031	0,027	12,9	--
4	Dzelda un Šķērvele	161	0,042	0,032	24,8	92,0
5	Krāslava	265	0,144	0,045	68,8	95,0
6	Rīgas Jūrmala	56	0,222	0,23	0	99,6

Krāslavas smiltīm, tās mazgājot, Fe₂O₃ saturs lielā mērā (ap 69%) samazinās, citām turpretī maz (0—24,8%). Jāatzīmē, ka Rīgas Jūrmalas smilšu mazgāšana nedod panākumus, jo jūras ūdens graudus jau nomazgājis. Nolietais ūdens ir pilnīgi dzidrs.

b) Ķīmiska uzlabošana pēc modificētas Adamsa metodes

Metodes izvēlē un piemērošanā vadošais princips ir metodes realitāte resp. faktiskās iespējas to praktiski pielietot. Tādēļ nepārbaudīja tās metodes, kurās smiltīm kaitīgo piemaisījumu šķīdinātāji ir koncentrētas skābes, kodīgas gāzes vai arī visai dārgas ķīmikālijas. Izvēloties metodi, vēroja, lai reakcijas temperatūra būtu pēc iespējas zema un apstrādāšanas laiks īss. Tāda metode, kas atbilst norādītajām prasībām, ir Adamsa metode. Šo metodi iespējams izveidot ar nepārtrauktu darbības gaitu un reakcijas telpai lietot lētu materialu. Ar to izdevumi metodes lietošanā būtu reducēti līdz minimumam. Reakcijas produktus aizskalo ar ūdeni. Ūdens daudzums pietiekošs, ja ņem divkārtu ūdens tilpumu, salīdzinot ar smilšu tilpumu. Ieteicams skalot visai enerģiski (vislabāk uz slīpa vibrācijas sieta vai arī izklāstot materialu plānā kārtā uz bezgalīgas rotējošas sieta lentes), jo tad ūdens mehāniski aizskalo smalkākās frakcijas, kas satur kaitīgos piemaisījumus, arī materials tad kļūst vienmērīgāks. Pats process sīkāk pētīts ar Lilastes, Kuldīgas, Dzeldes un Bāles smiltīm.

Iegūtie rezultāti sakopoti 9. tabulā.

9. tabula

Adamsa metodes sīkākās pārbaudes rezultāti

Vietais nosaukums un parauga Nr.	Nr.	Šķidums pret smiltīm	Šķiduma sastāvs %						Temperatūra Co	Laiks min.	Fe ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	Alzvēkaišs		Piezīmes
			NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	H ₂ CO ₃ · 2H ₂ O	KHC ₂ O ₄ · H ₂ O	H ₂ SO ₄ 96%	Fe ₂ O ₃ %					TiO ₂ %		
Līlāste Nr. 84	0	4:1	1,0	—	—	—	—	—	—	0,11	0,13	—	61,5	—	otrrēizā apstr.
	1	4:1	0,2	—	—	—	5,0	70	15	0,05	0,05	—	54,5	—	—
	2	4:1	1,0	—	—	—	5,0	50	5	0,05	0,05	—	—	—	—
	3	4:1	0,2	—	—	—	5,0	70	60	0,045	0,043	—	59,1	—	67,6
	4	5:1	1,0	—	—	—	5,0	50	5	0,075	0,062	—	91,8	—	29,2
	5	5:1	1,0	—	—	—	5,0	100	5	0,055	0,066	—	50	—	49,2
	6	4:1	1,0	0,2	—	—	5,0	100	15	0,055	0,07	—	50	—	46,1
	7	4:1	0,2	—	—	—	0,4	30	2 st.	0,071	0,085	—	35,5	—	34
Kudīga Nr. 118	0	1:2	—	—	—	—	0,2	70	*	0,057	0,06	—	48,2	—	54
	1	1:2	—	—	—	—	0,2	40	2,5	0,089	0,09	—	37,2	—	30,3
	2	1:2	—	—	—	—	0,01	40	2,5	0,055	—	—	50	—	—
	3	1:2	—	—	—	—	—	—	—	0,08	0,05	—	—	—	—
	4	1:2	2,5	—	—	—	2,0	70	15	0,05	0,03	—	17,5	—	40
	5	1:2	5,0	—	—	—	3,0	70	15	0,05	0,03	—	37,5	—	40
	6	1:2	1,0	—	—	—	—	50	5	0,065	0,03	—	18,8	—	40
	7	1:2	1,0	—	—	—	—	50	5	0,08	0,035	—	25	—	30
Dzēda un Sīgurvele Nr. 145	0	1:2	—	—	—	—	—	—	—	0,2	0,084	—	20	—	0
	1	1:2	—	—	—	—	—	—	—	0,5	0,074	—	7,5	—	0
	2	1:2	—	—	—	—	—	—	—	0,2	0,05	—	11,2	—	0
	3	1:2	—	—	—	—	—	—	—	0,5	0,071	—	11,2	—	0
	4	1:2	—	—	—	—	—	—	—	0,25	0,05	—	12,5	—	0
	5	1:2	—	—	—	—	0,2	50	5	0,07	0,05	—	12,5	—	0
	6	1:2	—	—	—	—	0,01	40	2,5	0,056	—	—	30	—	—
	7	1:2	—	—	—	—	—	—	—	0,031	0,01	zīmes	—	—	—
Bāle Nr. 39	0	1:2	—	—	—	—	—	—	—	0,02	zīmes	—	33,3	—	—
	1	1:2	—	—	—	—	—	—	—	0,25	—	—	33,3	—	—
	2	1:2	0,5	—	—	—	—	50	5	0,02	—	—	33,3	—	—
	3	1:2	0,2	—	—	—	—	50	2,5	0,019	—	—	36,7	—	—
	4	1:2	0,5	—	—	—	—	50	2,5	0,025	—	—	17,0	—	—
	5	1:2	—	—	—	—	—	50	2,5	0,025	—	—	33,3	—	—
	6	1:2	—	—	—	—	0,2	40	2,5	0,017	—	—	45	—	—
	7	1:2	—	—	—	—	0,01	40	2,5	—	—	—	—	—	—
Bāle Nr. 39	0	1:2	0,2	—	—	—	—	—	—	0,055	0,025	—	—	—	—
	1	1:2	0,2	—	—	—	—	—	—	0,03	0,015	—	45,5	—	40
	2	1:2	0,6	—	—	—	—	50	2,5	0,25	0,017	—	36,4	—	32
	3	1:2	0,2	—	—	—	—	50	5	0,35	0,015	—	23,7	—	0
	4	1:2	0,5	—	—	—	—	50	5	0,042	0,025	—	33,7	—	0
	5	1:2	0,5	—	—	—	—	50	5	0,034	0,025	—	58,2	—	0
	6	1:2	—	—	—	—	—	50	2,5	0,027	0,018	—	51,25	—	23
	7	1:2	1,0	—	—	—	—	50	2,5	0,029	0,013	—	47,3	—	53
8	1:2	—	—	—	—	0,5	50	2,5	0,031	0,024	—	43,6	—	4*	
9	1:2	—	—	—	—	0,5	50	2,5	0,031	0,024	—	42,8	—	4**	
															20***

* Apstrādāts divas reizes.

** Šķidums nolietis no 7. parauga un papildināts ar svaigu.

*** Noliets no 8. parauga un papildināts ar svaigu šķidumu. Noliets var 45%/o lietotā šķiduma, ko tad ar svaigu šķidumu papildina līdz vajadzīgam daudzumam un lieto turpmākās porcijas apstrādāšanai.

9. tabula norāda, ka ne visas smiltis vienādi padodas ķīmiskai apstrādāšanai. Tāpat redzams, ka apstrādāšanas laika pagarinājums, temperatūras paaugstināšana resp. šķīduma pavairošana maz ko dod. Atkārtota apstrādāšana ir vajadzīga tikai gadījumā, ja kvarca graudi ļoti stipri aplīpuši ar dzelzs savienojumiem (kad smilšu krāsa ir brūni sarkana).

Piemēri: Šķērveles smiltis Nr. 204 satur $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,15\%$,
 $\text{TiO}_2 = 0,06\%$,
 pēc vienreizējas apstrādāšanas $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,069\%$,
 $\text{TiO}_2 = 0,023\%$,
 pēc otrreizējas apstrādāšanas $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,032\%$,
 $\text{TiO}_2 = 0,023\%$.

Ja smiltīm nav sarkanbrūna krāsa, atkārtota ķīmiska apstrādāšana lieka.

Rezumējot jāsaka, ka apstrādāšanas laiks pietiekošs $2\frac{1}{2}$ minūtes, skābā kalija oksalāta koncentrācija $0,2\%$, dzelzs sulfāta koncentrācija $0,1\%$, sērskābes koncentrācija $0,01\%$. Šķīduma daudzuma atlieksme pret smilšu daudzumu ir 1:2, pielīdzinot 1 kg smilšu 1 litram šķīduma. Praktiski vajadzīgo temperatūru sasniedz, uzlejot aukstām (sausām) smiltīm ne mazāk kā līdz 80° uzsildītu šķīdumu. Ievērojot smilšu mazo siltuma kapacitāti, maisījuma temperatūra $2\frac{1}{2}$ minūtes nenoslīd zem 40°C .

10. tabulā sakopoti vēl citu rajonu smilšu uzlabošanas mēģinājumu rezultāti.

10. tabula

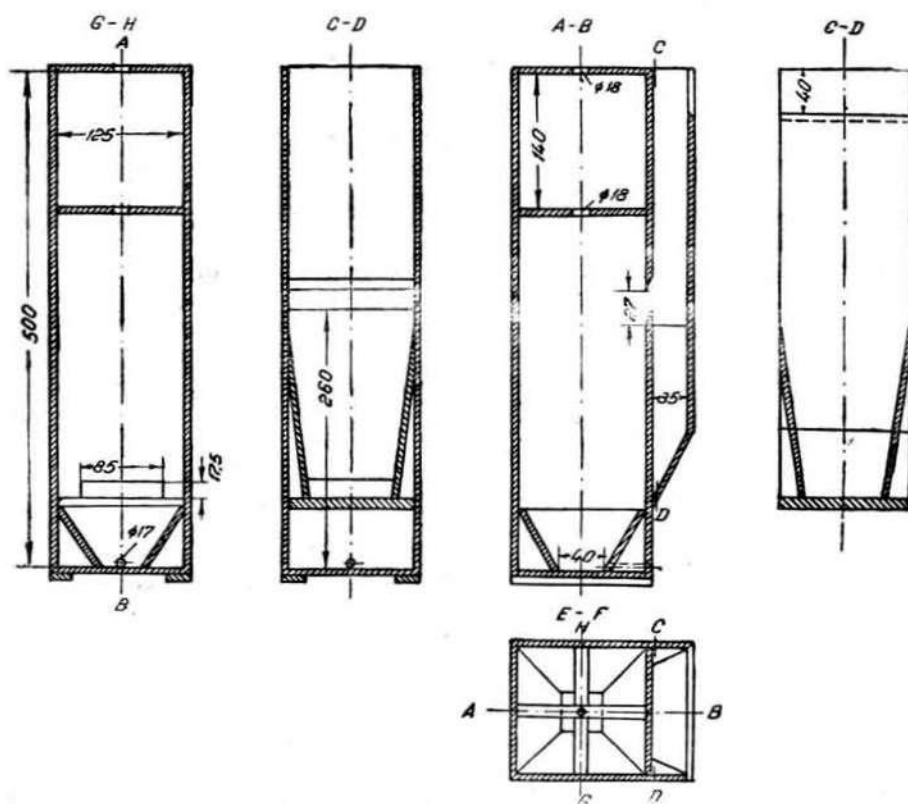
Pēc uzlabotas Adamsa metodes attīrītas dažādu rajonu smiltis

Nr. p. k.	Vietas nosaukums	Parauga Nr.	Pirms ķīmiskās apstrādāšanas		Pēc ķīmiskās apstrādāšanas		Aizvāktais		Frakcijas lielums %
			Fe_2O_3 %	TiO_2 ‰	Fe_2O_3 %	TiO_2 ‰	Fe_2O_3 %	TiO_2 ‰	
1	Lilaste	79	0.08	—	0.0555	—	31.15	—	97.0
2	Inčukalns	31	0.09	—	0.066	—	26.7	—	99.0
3	Dzelda un Šķērvele	145	0.031	0,01	0,017	0,004	45.2	60,0	—
4	Dzelda un Šķērvele	161	0.042	—	0.018	—	57.15	—	98.0
5	Kuldīga	127	0.114	—	0.080	—	28.85	—	98.5
6	Bāle	38	0.061	—	0.054	—	11.5	—	95.0
7	Krāslava	265	0.144	—	0.054	—	62.5	—	98.0
8	Rīgas Jūrmala	56	0.222	—	0.23	—	0	—	99.7

Jāatzīmē, ka Rīgas Jūrmalas smiltis nevar attīrīt ar Adamsa paņēmieni, bet samērā labi rezultāti iegūti ar Dzeldas un Krāslavas smiltīm.

4. SMILŠU UZLABOŠANA, TĀS FLOTEJOT

Flotācijas laboratorijas aparāts konstruēts pēc Godena norādījumiem. Aparāts parādīts 5. zīm. un 2. att.



5. zīm. Laboratorijas flotācijas aparāts

Lietotas Dzeldas un Šķērveles smiltis. Šķidrā fāze — ūdens. Putu radītājs — nātrija oleāts. Gāzes fāze — komprimēts gaiss. Putu stabilizators — fenols.

Flotācijai ņemts: 250 g smilšu, 2000 cm³ ūdens, 15 g nātrija oleāta un 0,75 g fenola.

Iegūtie rezultāti parādīti 11. tabulā.

Redzams, ka dabisku smilšu flotācija nedod panākumus vai arī tie mazi. Uzlabošanās atsevišķos gadījumos izskaidrojama ar to, ka paraugi Nr. 206 un 207 satur daudz mālu piciņu. Mālus flotācijas procesā aizskalo, un rodas iespaids, ka pats flotācijas process būtu norisinājies labvēlīgi. Ka māliem ir bijis tik liels dzelzs saturs, liecina

tas, ka, ar sijāšanu atsvabinoties no mālu piciņām, iegūstami tikpat tīri paraugi kā flotējot. Gadījumi, kad flotēšanā smilšu kvalitāte uzlabojas, aprakstīti 115. lpp.



2. att. Laboratorijas flotācijas aparats

11. tabula

Dzeldas un Šķērveles smilšu flotācijas rezultāti

Smilšu apzīmējums	Pirms flotācijas Fe_2O_3 %	Pēc flotācijas Fe_2O_3 %	Aizvāktais Fe_2O_3 %
201	0.032	0.036	+12,5
203	0.040	0.040	0.0
204	0.15	0.15	0.0
205	0.032	0.032	0.0
206	0.06	0.036	40,0
207	0.033	0.022	33,3
208	0.045	0.066	+46,7

Jāatzīmē, ka E. Žitomirskā savās jaunākā laikā izdarītajās pētījumu publikācijās flotāciju dažos gadījumos iesaka kā perspektīvu metodi, it īpaši kombinējot ar virsmas noberzēšanas metodi [6]. Ar šo paņēmieni no smiltīm ar 0,11% Fe_2O_3 izdevies iegūt 99% smilšu, kuru sastāvā 0,03—0,04% Fe_2O_3 .

5. SMILŠU UZLABOŠANAS KOMBINĒTĀS METODES

Šajā darba posmā lietotas šādas kombinētas operācijas: mazgāšana un magnetizēšana, ķīmiskā apstrādāšana un magnetizēšana, ķīmiskā apstrādāšana, bet Šķērveles smiltīm vēl flotācija un pēc tam ķīmiskā apstrādāšana. Rezultāti sakopoti 12. un 13. tabulā.

Iegūtie rezultāti rāda, ka vispilnīgāk smiltis tiek attīrītas ar magnetizēšanu un tai sekojošu ķīmisko apstrādāšanu (Fe_2O_3 saturs samazinās par 47,6—77,2%).

Vēl mēģināts Dzeldas un Šķērveles smiltis flotēt un pēc tam ķīmiski apstrādāt. Flotācijai ņemts: 250 g smilšu, 2000 cm^3 ūdens, 1,5 g Na oleata un 0,75 g fenola. Ķīmiskai apstrādāšanai ņemts: 20 g flotēta sausa parauga, 10 cm^3 šķiduma: 0,2% $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,1% $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 0,01\%$ H_2SO_4 , temperatūra 50°, laiks 2,5 minūtes.

Rezultāti sakopoti 13. tabulā.

13. tabulas rezultāti rāda, ka flotācija pamazina Fe_2O_3 saturu 206. paraugā, pārējos, izņemot 195. paraugu, jūtama ietekme nav manāma. Ķīmiskā apstrādāšana flotētos paraugos (169., 204., 205., 206. un 208.) pamazina Fe_2O_3 saturu.

6. SMILŠU UZLABOŠANA AR KRATĀMO GALDU LABORATORIJAS APSTĀKĻOS

Paņēmiens pamatojas uz:

- 1) smilšu graudiņu mehānisko atšķirību lieluma ziņā.
- 2) kaitīgo piemaisījumu — minerālu īpatnējā svara atšķirību no kvarca īpatnējā svara,
- 3) kaitīgo piemaisījumu — minerālu, putekļu un organisko vielu virsmas īpašībām.

Izmantojot šīs diferencētās īpašības un lietojot pareizu paņēmienu resp. aparāturu, ir pamats domāt, ka ar kratāmiem galdiem smiltis varētu attīrīt no nevēlamajiem piemaisījumiem un arī graudu lielumu korigēt vēlamā virzienā. Pētījumi to pilnīgi apstiprināja.

a) Ierīces konstrukcija un apraksts

Turpmākajiem pētījumiem lietotais kratāmais galds konstruēts pēc literatūras norādījumiem. Galdu izgatavoja Latvijas Valsts universitātes Fizikas un matemātikas fakultātes mehāniskā darbnīcā (sk. 6. zīm. un 3. un 4. att.).

Galda virsa izveidota no lakota koka. Lai pienācīgāk izmantotu graudu īpatnējā svara dažādību, galda virsa izveidota rievaina, jo bija jāsapaida, ka graudi ar lielāku īpatnējo svaru kustēsies uz priekšu pa rievu apakšu, kamēr graudi ar mazāku īpatnējo svaru tiks vairāk novirzīti tecēšanas virzienā. Tā tas arī bija. Lai izsekotu rievu daudzuma un dziļuma ietekmei un raksturotu to, konstruēja trejāda izstrādājuma virsas. Materiala daļiņu virsmas īpašību diferences

Dažādu smilšu uzlabošanas rezultāti, metodes kombinējot

Nr. p. k.	Vietas nosaukums	Parauga Nr.	Operācijas	Magnētizēšanu skaits	Frakcija	Frakcijas lielums %	Fe ₂ O ₃ %	Aizvāktais Fe ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	Aizvāktais TiO ₂ %
1	Lilaste	79	Mazgāšana un magnetizēšana	3	a+b	55	0.037	53.75	—	—
			Ķīmiskā apstrādāšana un magnetizēšana	3	a+b	61	0.036	55.0	—	—
			Magnetizēšana un ķīmiskā apstrādāšana	3	a+b	72	0.034	57.5	—	—
2	Inčukalns	31	Mazgāšana un magnetizēšana	3	a+b	—	0.042	53.4	—	—
			Ķīmiskā apstrādāšana un magnetizēšana	3	a	83.75	0.035	61.2	—	—
			Magnetizēšana un ķīmiskā apstrādāšana	4	a	75	0.031	65.6	—	—
3	Dzelda un Šķērvele	145	Ķīmiskā apstrādāšana un magnetizēšana	3	a+b	73.4	0.015	51.6	nav	100
			Magnetizēšana un ķīmiskā apstrādāšana	3	a+b	80	0.012	61.3	nav	100
			Magnetizēšana un ķīmiskā apstrādāšana	3	a+b	80	0.012	61.3	nav	100
4	Dzelda un Šķērvele	161	Mazgāšana un magnetizēšana	—	a+b	56.0	0.024	42.9	—	—
			Mazgāšana un magnetizēšana	—	c	36.0	0.029	31	—	—
			Ķīmiskā apstrādāšana un magnetizēšana	—	a	83.8	0.018	50	—	—

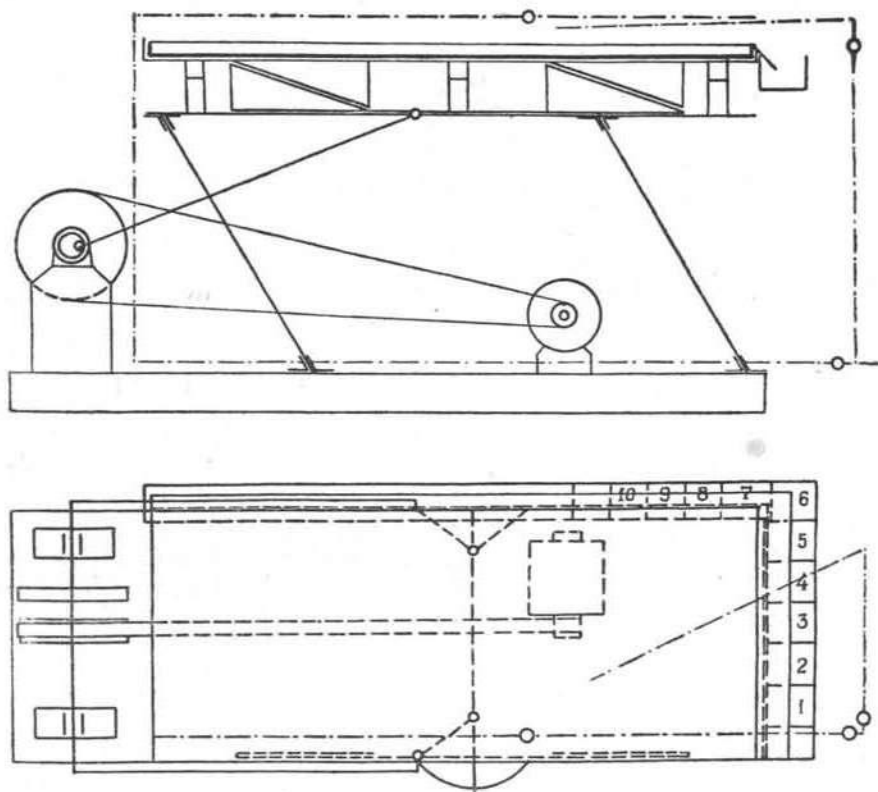
Nr. p. k.	Vieta nosaukums	Parauga Nr.	Operācijas	Magnētizēšanu skaits	Frakcija	Frakcijas lielums %	Fe ₂ O ₃ %	Aizvāktais Fe ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	Aizvāktais Th ₂ O %
5	Kuldīga	127	Ķīmiskā apstrādāšana un magnetizēšana	—	a	47,5	0,066	42,1	—	—
			Magnetizēšana un ķīmiskā apstrādāšana	—	a	46	0,055	51,75	—	—
6	Bāle	38	Ķīmiskā apstrādāšana un magnetizēšana	—	a+b	77,5	0,039	36,1	—	—
			Magnetizēšana un ķīmiskā apstrādāšana	—	a	20,0	0,032	47,6	—	—
7	Krāslava	265	Ķīmiskā apstrādāšana un magnetizēšana	—	a+b	61,2	0,043	70	—	—
			Magnetizēšana un ķīmiskā apstrādāšana	—	a+b	50,0	0,033	77,2	—	—
8	Rīgas Jūrmala	56	Ķīmiskā apstrādāšana un magnetizēšana	—	a+b	64,2	0,114	53,3	—	—
			Magnetizēšana un ķīmiskā apstrādāšana	—	a	25	0,096	56,8	—	—

13. tabula

Parauga Nr.	Fe ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	Pēc flotācijas		Pēc ķīmiskās apstrādāšanas		Novērtējums
			Fe ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	
			169	0.032	zīmes	0.036	
155	0.042	zīmes	n e m a i n ā s				Neuzlabo.
195	0.04	0.04	0.04	zīmes	0.037	zīmes	Nedaudz uzlabo.
204	0.15	0.06	nemainās		0.032	0.023	Flotācija neuzlabo. Ķīmiskā apstrādāšana uzlabo.
205	0.032	zīmes	nemainās		0.025	zīmes	Flotācija neuzlabo. Ķīmiskā apstrādāšana uzlabo.
206	0.06	0.07	0.036	zīmes	0.025	zīmes	Flotācija un ķīmiskā apstrādāšana uzlabo.
208	0.045	0.03	0.046	0.03	0.028	zīmes	Flotācija neuzlabo. Ķīmiskā apstrādāšana uzlabo.

pienācīgai izmantošanai aparata galdā virsai iespējams radīt slīpumu no 0° līdz apmēram 8° resp. pacelt vienu malu līdz 8 cm augstu. Bija sagaidāms, ka graudus ar lielāku virsmu — vizlas plāksnītes un lielus, rupjus graudus — vairāk ietekmēs ūdens strāvas virziens. Tāpat bija sagaidāms, ka ūdens vairāk ietekmēs tādas materiāla daļiņas, kas labāk ar ūdeni slapējas vai arī ir par ūdeni vieglākas: organiskās vielas, mālaini putekli, stipri ar gaisu aplīpuši smalki smilšu graudi. Arī tas mēģinājumos pilnīgi apstiprinājās. Lai novērotu, kā izmantot materiāla graudu caurmēra diferenci, arī aparata virsas kustības ātrums tika mainīts, jo graudu kustības ātrumu un virzienu ietekmē iegūtais lineārais moments, kas atkarīgs no masas. Pati virsas longitudinālā kustība nav vienmērīga, bet raustīta, ko panāk, uzmontējot virsu uz slīpi novietotām koka atsperēm. Aparatu darbina ar elektromotoru, kura rotācijas kustības virzienu ar kloķvārpstu pārveido taisnlīnijas kustībā. Kloķvārpstas gājiens 40 mm — 20 mm uz katru pusē; spēka pārnese virziens 30° pret pamatplāksni. Ūdens tiek pievadīts pa cauruli virs kustīgās virsas un iztek no caurules pa caurumiņiem, kuru attālumus 2 cm. Ūdens pa cauruli tek no tā virsas gala, uz kura uzber tīrāmo materiālu. Tas darīts ar tādu aprēķinu, ka caurulē ūdens spiediens pakāpeniski pazeminās un sausam materiālam tomēr vajadzīgs zināms daudzums ūdens tā sasalpēšanai. Tālākā ceļā pa virsu pēc materiāla sasalpē-

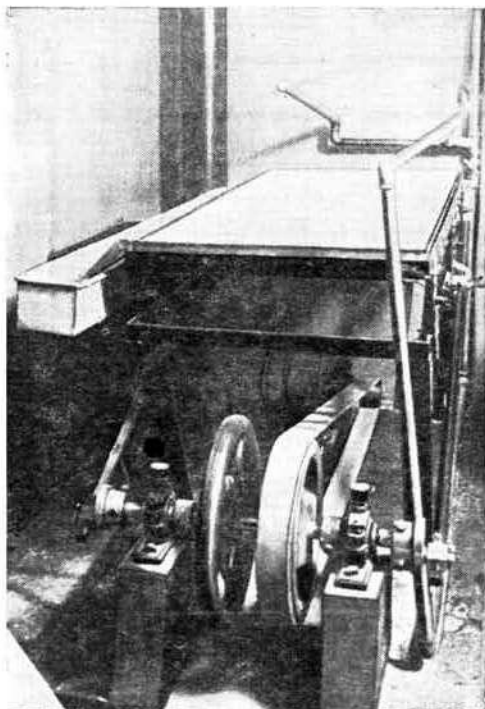
šanās un izkļiedšanās ir vajadzīgs daudz mazāks ūdens daudzums. Lai pilnīgāk regulētu ūdens strāvas stiprumu uz virsas, ūdensvada caurulei apmēram 2:3 no virsas garuma (skaitot no materiala uzbēr-



6. zīm. Laboratorijas kratāmais galds

šanas vietas) iemontēja ventili. Ar šo ventili pēc patikas var regulēt ūdens strūkļas stiprumu virsas otrā galā. Notekošo ūdeni uztver silē, kas izbūvēta zem virsas vienas malas un galā. Silē ievietotas 10 skārda kastītes ar izmēriem $10 \times 10 \times 5$ cm, cieši viena pie otras. Tas darīts ar tādu aprēķinu, lai no virsas nobirstošo materiālu varētu diferencēti uztvert un pēc tam analītiski noteikt, pie kāda režīma un virsas veida panākumi vislabākie, jo skaidrs, ka materiāls pēc izkļiedšanās pa galda virsu būs sadalījies frakcijās ar atšķirīgām īpašībām. Strādājot ar I virsu, iegūtajam materiālam izdarīja arī mehānisko analīzi; strādājot ar II un III virsu, graudu mehāniskā atšķirība bija tik acīm redzama, ka jebkāda mehāniska analīze

izrādījās pilnīgi lieka. No analizēm un novērojumiem noskaidrots, ka vismazāko novirzīšanos no taisnā virziena dod melnie ilmenīta un smalki, labi sasalpējušies kvarca graudi. Palielinoties kvarca graudu

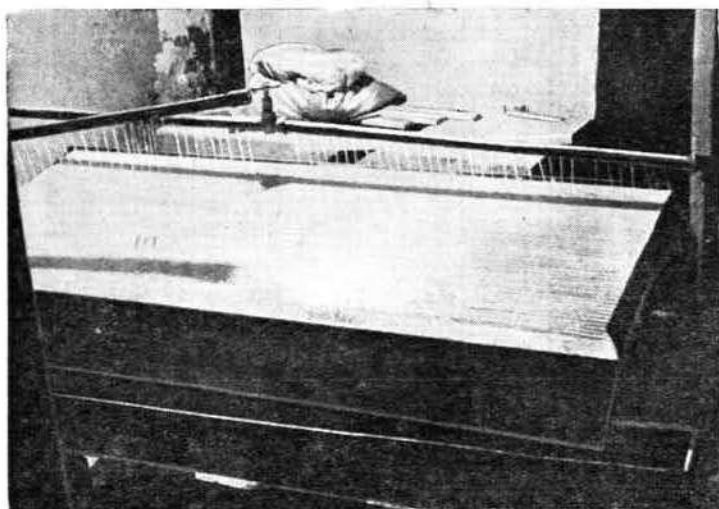


3. att. Laboratorijas kratāmais galds

caurmēram, palielinās arī to novirzīšanās. Ļoti stipri novirzās vizlas plāksnītes, lieli, galvenokārt krāsaini kvarca graudi ar rupju virsmu. Visvairāk — gandrīz ūdens virzienā — tiek novirzītas organiskās vielas, mālaini putekļi un nesasalpējušies smalki kvarca graudi. Iegūtais materiāls ir diezgan stipri diferencēts. Diferencēšanās pakāpe atkarīga no aparāta dimensijām. Ja aparāta dimensijas būtu lielākas, tad arī diferencēšanās būtu vēl vairāk izteikta. Necenšoties pēc pārāk lielas norobežošanās, savukārt iespējams stipri pacelt aparāta ražīgumu. Materiāla izkliešanās pa virsu notiek vienlīdz ātri neatkarīgi no tā, vai materiāls tiek padots sauss vai mitrs, — tikai attiecīgi jākorrigē ūdens daudzums. Pieaugot graudu caurmēra rupjumam, jāpalielina arī ūdens daudzums. Tāpat jāpalielina ūdens daudzums, ja

materiāls satur daudz vizlas (Bāles smiltis). Frakcionēšanā iegūtā materiāla uzdotais iznākums procentos pa frakcijām nav uzskatāms par absolūtu, bet tikai par ilustratīvu, jo uztveršanas iekārta nav pilnīga. Pilnīga uztveršanas iekārta stipri sadārdzinātu aparāta būvi. Būvējot līdzīgu aparātu tehnoloģiskam nolūkam, jāievēro arī, lai notekošais ūdens no kādas zināmas frakcijas novietojuma neskalotos ar citas iegūtas frakcijas materiālu un tā nepamazinātu tās attīrīšanas pakāpi. Sevišķi tas sakāms par to notekošo ūdens daļu, kas aizskalo līdzī organiskās vielas, mālainus putekļus un vizlu. Iegūtais tīrais materiāls citādi tiek atkal pieskalots ar netīrumiem. Tāpat ieteicams uz kustīgās galda virsas konstruēt pārvietojamas līstes, ar kuru palīdzību jau izkliegtu un frakcionētu materiālu pasargātu no jaunās, nevēlamās samazināšanās. To ūvērojot, var stipri palielināt

aparata produkciju, jo tad var palielināt ūdens strūklas intensitāti un kustības ātrumu. Grūti iedomāties, ka dažu pirmo rievu padziļināšana resp. dažu slīpu rievu ierīkošana varētu dot tik labus rezultātus kā šāda palīgierīce izklidētā materiāla ierobežošanai. Mēģinā-



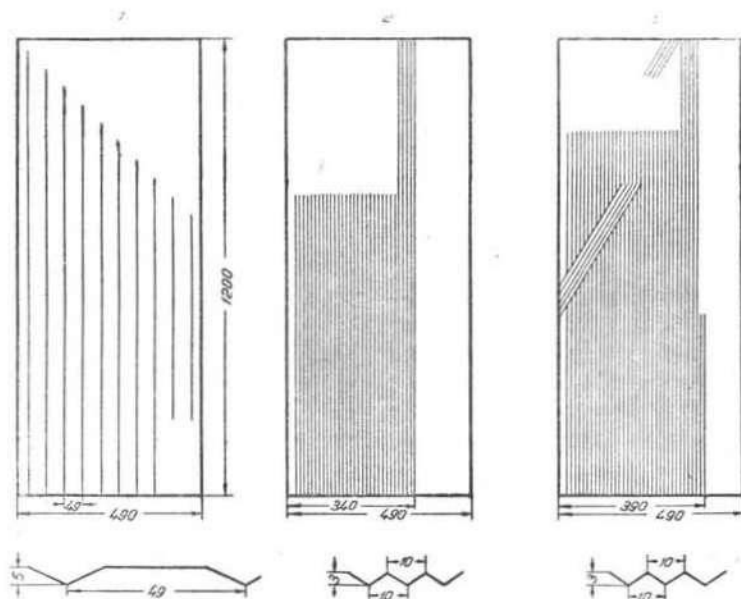
4. att. Laboratorijas kratāmais galds

jumos ūdens strūklas stiprums dažādi variēts. Strūklas stiprums atkarīgs no daudziem faktoriem: graudu rupjuma, mitruma un piemaisījumu rakstura. Aparata vadītājam tāpēc pastāvīgi jānovēro frakciju norobežošanās asums, iegūtā materiāla kvalitāte un iznākums. Materiāla padošanai jābūt vienmērīgai, lai aparātu nepārslogotu un arī lai aparats nedarbotos tukšā. Galda kustības ātrums nosakāms eksperimentāli atkarībā no aparata dimensijām. Pagatavotā aparata galda lielums 1200×490 mm. Elektromotors 0,55 kW, apgriezienu skaits = 1390; motora skriemeļa ϕ 70 mm; aparata skriemeļa caurmērs:

I — 450 mm —	apgriezienu skaits	216 = N_1 ,
II — 395 mm —	„	„ 246 = N_2 ,
III — 278 mm —	„	„ 350 = N_3 .

Ar apgriezienu skaitu 350 nebija iespējams strādāt aparata vieglās konstrukcijas dēļ, tāpēc tika izmēģināti 216 un 246 apgriezieni.

Konstruētās galda virsas attēlotas 7. zīmējumā.



7. zīm. Laboratorijas kratāmais galds

b) Rezultātu atkarība no galda virsas kustības ātruma

Ātruma ietekmes pārbaudīšana notika ar galda I virsu, lietoja Līlastes, Dzeldas un Šķērveles smiltis. Frakciju N nozīmē, kādā kārtībā pēc kārtas materiāls iebiris.

Rezultāti sakopoti 14. tabulā.

Redzams, ka izdevīgāk lietot lielāko apgriezību skaitu N_2 , jo tad atsevišķas frakcijas ir lielākas. Tas nozīmē, ka frakciju norobežošanās ir noteiktāka. Līdz ar to pie vienāda efekta aparāta ražīgums ir augstāks. Vēl redzams, ka izdevīgākais pacēlums resp. galda virsas slīpums ir 1—3 cm, kas līdzinās 1—4°30'. Palielinot pacēlumu, pamazinās vajadzīgais ūdens daudzums. Vadoties no šiem secinājumiem, tālākajos pētījumos (izņemot materiāla iegūšanu mehāniskai analīzei) lietots ātrums N_2 (246 reizes minūtē).

c) Smilšu sadalīšanās pa galda virsu pēc graudu smalkuma

Kā jau minēts, iegūtā materiāla mehāniskā analīze izdarīta pēc apstrādāšanas uz I virsas ar ātrumu N_1 (216 reizes minūtē). Lietotas Līlastes smiltis. Iegūtie rezultāti sakopoti 15. tabulā.

14. tabula

Pacēlums cm	Frakcijas Nr.	Lilastes smiltis Nr. 84 $Fe_2O_3 = 0,11\%$						Dzeldas un Šķērveles smiltis $Fe_2O_3 = 0,065\%$						Ūdens strāvas stiprums	
		N_1			N_2			N_1			N_2				
		frakcijas lielums %	Fe_2O_3 %	atvāktais Fe_2O_3 %	frakcijas lielums %	Fe_2O_3 %	atvāktais Fe_2O_3 %	frakcijas lielums %	Fe_2O_3 %	atvāktais Fe_2O_3 %	frakcijas lielums %	Fe_2O_3 %	atvāktais Fe_2O_3 %		
0	2	26	0,038	66	—	—	—	11	0,058	10,8	—	—	—	vāja stipra	
0	2	29	0,076	31,5	34	0,072	35,2	22	0,064	0,97	—	—	—		
0	3	41	0,038	65,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
1	3	36	0,063	43,2	38	0,062	44,2	—	—	—	48	0,024	63,1		vidēja
2	4	33	0,067	39,7	—	—	—	37	0,037	43	57	0,027	58,5		"
3	6	18,5	0,051	54	21	0,052	53,2	—	—	—	—	—	—		"
4	6	23	0,041	63,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	"	
5	6	18	0,040	63,9	10	0,046	58,6	28	0,024	63	—	—	—	"	
6	6	14	0,058	38,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	vāja	

15. tabula

Pacēlums cm	Ūdens strāvas stiprums	Frakcijas Nr.	Graudu lielums mm				Frakcijas lielums %
			0,6—0,3	0,3—0,2	0,2—0,1	< 0,1	
Dabiskas smiltis	—	—	22	45,5	31,5	1,5	—
0	vidēja	2	22	48	28	0,5	26,5
0	stipra	2	16	46	38	0,5	29
0	"	3	32	44	24	0,5	41
1—1°10'	vidēja	2	16	45	39	0,5	21
	"	3	17	44	37	0,5	36
	"	4	30	43	26	0,5	22
2—2°30'	vidēja	3	13	44	41	1,5	31
	"	4	23	43	32	1,5	33
	"	6	28	46	24	1,5	11
3—4°	vidēja	4	16	44	37	1,5	37
	"	6	33	41	25	1	19
	"	7	34	43	21	1	17
4—5°	stipra	6	26	44	28	1,5	23
	"	7	38	39	22	1	12
	"	8	38	41	20	1	10
4	vāja	4	13	41	44	1	27
	"	6	25	44	29	1	23
	"	7	25	43	30	1	14
	"	8	30	43	26	1	10
6—5°40'	vāja	6	25	44	30	0,5	18
	"	7	36	41	22	0,5	22
6—6°30'	vāja	6	19	42	37	1	14
	"	7	30	41	28	0,5	27

Tabula rāda, ka, paaugstinoties frakcijas numuram resp. pieaugot izkliedētā materiāla novirzīšanai ūdens tecēšanas un gravitācijas komponentes virzienā, pieaug arī graudu caurmērs. Pamatojoties uz šādu konstatējumu, hidromechaniski iespējams materiālu atsvabināt no nevēlamām galējām frakcijām — visrupjākās — vissmalkākās. Tas sevišķi svarīgi stikla rūpniecībā, jo šeit kalkulācija nepieļauj graudu mākslīgu, tīri mehanisku dimensionēšanu — smilšu sasmalcināšanu. Sastāva kušanas ātrums un izkausētās masas homogenitāte stiprā mērā atkarīga no kvarca graudu lieluma sadalījuma. Sevišķi svarīgi ir, lai materiāls atsvabinātos no vissmalkākām puteklainām vielām, jo 1) tās mēdz saturēt vislielāko dzelzs savienojumu daudzumu un 2) atsiņāt tās ļoti grūti, jo jālieto smalki sieti. Tie ir dārgi, neizturīgi un process gauss. Bez tam tabulas dati rāda, ka nav izdevīgi lietot sevišķi lielu pacēlumu, jo tad materiāls pārāk vienmērīgi izkliedējas, atsevišķās frakcijas ir mazas un slikti attīrās materiāla rupjākā un smalkākā daļa. Tas tādēļ, ka rupjākā daļa saplūst ar ūdens aizskalojiem netīrumiem, bet smalkākā daļā iekļūst no rievām izslīdējušie ilmenīta graudi.

d) Rezultātu atkarība no virsas izveidojuma

Izveidojot I virsu, trūka jebkādu pieturas punktu par to, kāds izveidojums būtu vispraktiskākais. Tikai novērojot I virsu darbā, radās iespēja konstruēt II, kas tad arī deva daudz labākus rezultātus — $N=246$ reizes minūtē. Rezultāti sakopoti 16. tabulā.

16. tabula

Pacēlums cm	Virsa	Frakcijas Nr.	Llāstes smiltis $Fe_2O_3 = 0,11\%$			Dzēdas un šķerveles smiltis $Fe_2O_3 = 0,065\%$		
			frakcijas lielums %	Fe_2O_3 %	aizvāktais Fe_2O_3 %	frakcijas lielums %	Fe_2O_3 %	aizvāktais Fe_2O_3 %
1	I	3	38	0.062	44.1	48	0.024	63.1
	II	2	34	0.040	64	57*	0.017	73.9
	III	3	25	0.042	62.2	49	0.023	64.6
2	I	4	—	—	—	—	—	—
	II	4	42	0.035	68.5	42	0.035	46.2
	III	4	25	0.030	73	22	0.016	75.4
3	I	4	45	0.043	61.3	57	0.051	21.5
	II	4	24	0.038	56.8	31**	0.039	40
	III	4	26	0.038	65.8	14	0.019	72.4

* 3. frakcija.

** 7. frakcija.

Turpmākajā 17. tabulā attēlota uztverto frakciju suma un uztvertā materiāla vidējais Fe_2O_3 saturs pie pacēluma 1 cm un 3 cm Lilastes un Dzeldas — Šķērveles smiltīm.

17. tabula

Pacēlums cm	Virsa	Lilastes smiltis Nr. 84				Dzeldas un Šķērveles smiltis Nr. 151					
		frakcijas Nr.	Fe_2O_3 %	frakcijas lielums %	iegūtā summa %	vidējais Fe_2O_3 %	frakcijas Nr.	Fe_2O_3 %	frakcijas lielums %	iegūtā summa %	vidējais Fe_2O_3 %
1	I	2	0.166	10	} 76	0.067	3	0.024	48	} 78	0.024
		3	0.63	38			4	0.024	30		
		4	0.036	28							
1	II	1	0.067	48	} 82	0.056	2	—	0	} 57	0.017
		2	0.040	34			3	0.017	57		
1	III	2	0.048	47	} 72	0.047	2	0.027	20	} 86	0.024
		3	0.042	25			3	0.023	49		
3	I	4	0.043	45	} 66	0.045	4	0.051	57	} 68	0.047
		7	0.052	21			7	0.027	11		
3	II	4	0.048	24	} 61	0.034	7	0.039	31	} 62	0.034
		7	0.025	37			8	0.028	31		
3	III	4*	0.038	26	} 26	0.038	4	0.019	14	} 55	0.017
							7	0.017	30		
							8	0.016	11		

Vērojot tabulas, redzams, ka atsevišķu frakciju un arī visu savākto frakciju suma, lietojot dažādas virsas, daudz neatšķiras. Redzamāka ir starpība, ja vērojam, kādu tīrības pakāpi iegūst vienādas frakcijas dažādo virsu lietošanā. Iegūtais materiāls vidēji daudz vairāk tiek attīrīts, lietojot II un III virsu, nekā lietojot I virsu. Arī graudu mehāniskā fracionēšana, lietojot I virsas veidu, ir visnepilnīgākā. No visa tā skaidri redzams, kādas priekšrocības dod II un III virsas veids.

Trešā veida pagatavošanas nolūks:

1) ar garām, slīpām rievām virsas sānos aizturēt ar gaisu aplīpušos kvarca graudus, tā kāpinot ražību un paildzinot graudu mazgāšanas laiku;

2) ar īsām, slīpām rievām virsas galā aizturēt no taisnajām rievām

* Turpmākas frakcijas sīkas, bet ļoti tīras.

izskalotus ilmenīta graudus un tā novērst to piemaisīšanos tīrā materiāla smalkākai daļai.

Anaīžu dati rāda, ka šīs cerības nav attaisnojušās un mērķis būtu sasniedzams jau iepriekš aizrādītajā veidā ar pārvietojamām līstēm uz virsas. Rezumējot teikto, jāsaka, ka, paturot uzbūvētā aparāta dimensijas, pēc novērojumiem, ķīmisku un mehānisku anaīžu datiem par vispiemērotāko uzskatāms II virsas veidojums. Saprotais, ka, mainot aparāta dimensijas, zināmā mērā mainīsies arī virsas veidojums, bet principā rievu konfigurācija būtu paturama. Runa varētu būt par rievu platuma, dziļuma un izvēlētā trīsstūra formas maiņu (sevišķi visai virsai caurvilktajām garajām rievām). Protams, ka, padziļinot rievās, var pastiprināt ūdens strāvas stiprumu, tā kāpinot aparāta ražīgumu. Tādai forsēšanai gan ir sava robeža, jo graudiem jāļauj pilnīgi nomazgāties un jāsarģās no ilmenītu graudu pieskalošanas attīrītajam materiālam.

e) Al_2O_3 saturs maiņa hidromehāniski apstrādātās smiltīs

Lai sekmīgi pagatavotu plāksņu stiklu ar mehānizētu paņēmienu, nepieciešams, lai sastāvā būtu zināms minimāls Al_2O_3 daudzums — vismaz 1,3—1,5%.

Latvijas PSR plāksņu stikla pagatavošanai lieto Lilastes podzola smiltis. Fe_2O_3 saturs šajās smiltīs ar konstruēto hidraulisko aparātu reducēts no 0,111% uz 0,03%.

Rodas jautājums, kā paraleli mainās Al_2O_3 saturs. Lai šo jautājumu noskaidrotu, anaīzētas attīrītās smiltis. Anaīzes izdarītas pēc Vilenska fluorūdeņraža metodes un rezultāti sakārtoti 18. tabulā.

Aplūkojot tabulu, redzams, ka Lilastes smiltīs, no kurām lielāko tiesu gatavo plāksņu stiklu, Al_2O_3 saturs pēc hidromehāniskās attīrīšanas ne tikai nav samazinājies, bet ir pat palielinājies. Tas izskaidrojams ar to, ka attīrīšanā materiāls atsvābinās no puteļainām viēlām, kuru saturs Lilastes smiltīs svārstās no 1 līdz 5,5%. Šī materiāla daļa satur vislielāko daudzumu dzelzs un titāna. Pēdējiem samazinoties, Al_2O_3 procents aug. Tāpat visrupjākās frakcijās pārsvarā ir lielie kvarca graudi. Tiem no sistēmas pazūdot, relatīvi mazāznās arī SiO_2 daudzums un Al_2O_3 procents aug. Laukšpata graudu vairums ir tādā smalkumā un ar tādām virsmas īpašībām, ka no materiāla netiek aizskalots. Tā patiesībā notiek laukšpata resp. Al_2O_3 koncentrēšanās attīrītajā materiālā. Līdz ar to var apgalvot, ka hidromehāniskais paņēmiens derīgs arī uzņēmumos ar mehānizētu plāksņu stikla ražošanas iekārtu.

Tabulā vēl atzīmētas ar Al_2O_3 saturu ļoti nabadzīgu un ļoti bagātu smilšu anaīzes.

19. tabulā sakopoti dati darba kārtības secībā.

18. tabula

Parauga nosaukums	Attīrīšanas veids	Karsējuma zudums %	SiO ₂ %	R ₂ O+RO+R ₂ O ₃ %	R ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Al ₂ O ₃ maiga %
Lilastes dabiskās smiltis Nr. 84	—	0.20	97.78	2.02	1.50	0.107	0.069	1.3	—
Lilastes attīrītās smiltis	Pacēlums 1 cm, ūdens vāji no visa vada, frekvence 246 r/min, iznākums 28%, I virsas izveidojums	0.20	97.18	2.48	2.03	0.033	0.011	1.9	+34,13
..	Pacēlums 5 cm, ūdens 2/3 no vada, frekvence 246 r/min, iznākums 24%, I virsas izveidojums	0.25	96.65	3.11	1.29	0.048	0.032	1.22	-6,5
..	Pacēlums 0 cm, ūdens 2/3 no vada, frekvence 216 r/min, iznākums 26%, I virsas izveidojums	0.16	98.20	1.64	1.37	0.037	0.011	1.32	+1,07
..	Pacēlums 1 cm, ūdens vāji no visa vada, frekvence 246 r/min, iznākums 40,5%, II virsas izveidojums	0.19	97.89	1.92	1.56	0.039	0.025	1.50	+14,37
..	Pacēlums 3 cm, ūdens vāji no visa vada + vāji no palīg- vada, frekvence 246 r/min, iznākums 31%, II virsas izveidojums	0.17	98.21	1.62	1.45*	0.015	0.013	1.42	+8,61
Dzeldas dabiskās smiltis Nr. 156	—	—	—	—	—	0.05	0.025	—	—
Dzeldas attīrītās smiltis	Pacēlums 2 cm, ūdens vāji no visa vada, frekvence 246 r/min, iznākums 18%, II virsas izveidojums	0.09	99.84	0.07	0.05	0.010	0.006	0,03	—
Rankas dabiskās smiltis	—	0.37	95.03	4.60	3.36	0.155	0.028	3.18	—

* Pēc ātrās metodes analizējot, šis paraugs satur 0,025% Fe₂O₃.

Dažādu smilšu attīrīšanas rezultāti ar kratāmo galdu

Nr. p. k.	Vietas nosaukums	Parauga Nr.	Dabiskais paraugs Fe ₂ O ₃ %	Virsa	r/min	Pacelums	Ēdens strāvas stiprums	Frakcijas Nr.	Frakcijas lielums %	Fe ₂ O ₃ %	Aizvāktais Fe ₂ O ₃ %	Vidējais Fe ₂ O ₃ %	Daudzums %	Aizvāktais Fe ₂ O ₃ % frakciju maisījumā
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	Dzelda un Šķērvele	151	0,065	I	216	0	vāja	1	21	0,046	29,3	} 0,037	89	43,1
						0	"	2	11	0,058	10,8			
						0	"	3	57	0,030	53,9			
						0	stipra	2	22	0,064	1,5	} 0,039	69	40,0
						0	"	3	47	0,028	56,9			
						3	vāja	4	37	0,037	43,2			
						3	"	6	16	0,022	66,2	} 0,032	63	50,8
						3	"	7	10	0,032	50,8			
						5	vāja	6	28	0,024	63,1	} 0,024	51	63,1
						5	"	6	23	0,024	63,1			
2	"	151	0,065	I	246	1	vidēja	3	48	0,024	63,1	} 0,024	78	63,1
						1	"	4	30	0,024	63,1			
						3	vāja	4	57	0,051	27,5			
3	"	151	0,065	II	246	3	"	7	11	0,027	58,5	0,047	68	27,7
						1	vidēja	3	57	0,017	73,9	0,017	—	73,8
						2	"	4	42	0,035	46,2	} 0,025	70	61,6
						2	"	6	18	0,009	86,2			
						2	"	7	10	0,010	84,7			
						3	stipra	7	31	0,039	40,0	} 0,034	62	47,7
						3	"	8	31	0,028	56,9			

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
4	Dzelda un Skērvale	151	0.065	III	246	1	vidēja	2	20	0.027	58.5	} 0.024	86	63,1	
						1	"	3	49	0.023	64.6				
						1	"	4	17	0.022	66.2				
						2	vidēja	3	15	0.016	75.4	} 0.017	49	73,8	
						2	"	4	22	0.016	75.4				
		2	"	7	12	0.019	70,8								
		3	vidēja	4	14	0.019	70.8	} 0.017	55	73.8					
		3	"	7	30	0.017	73.9								
		3	"	8	11	0.016	75.4								
		5	Lilaste	84	0.111	II	246	0	vāja	materials netiek attīrīts, par maz ūdens					
0	stipra							1	20	0.073	34.3	} 0.063	77	43.3	
0	"							2	34	0.072	35.1				
0	"							3	23	0.040	64.0				
1	vidēja							2	10	0.166	+49,6	} 0.051	66	54.1	
1	"							3	38	0.062	44.2				
1	"							4	28	0.036	67.6				
3	vāja							4	45	0.043	61.2	} 0.045	66	58.6	
3	"							7	21	0.052	53.2				
5	vāja							4	27	0.12	+8,1	}	—	—	
5	"	6	10	0.046	58.6										
5	"	7	24	0.051	54.1										
6	"	84	0.111	II	246	0	vāja	1	42	0.096	15.5	} 0.065	84	41.4	
						0	"	2	42	0.034	69.3				
						1	vāja	1	48	0.067	39.6	} 0.056	82	49.6	
						1	"	2	34	0.040	64.0				
						2	vāja	4	27	0.025	77.5	} 0.027	41	75.7	
						2	"	7	14	0.032	71.2				

Nr. p. k.	Vietas nosaukums	Parauga Nr.	Dabiskais parauga Fe_2O_3 %	Vītva	r/min	Pacēlums	Odens strāvas stiprums	Frakcijas Nr.	Frakcijas lietums %	Fe_2O_3 %	Aizvāktais Fe_2O_3 %	Vidējais Fe_2O_3 %	Vātrums %	Aizvāktais Fe_2O_3 % frakciju maisījumā	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
7	Lilaste	84	0,111	II	246	2	vidēja	4	30	0,030	73,0	} 0,030	54	73,0	
	2					"	7	24	0,029	73,8					
	3					vidēja	4	24	0,048	56,8	} 0,034	61	69,4		
	3	"	7	37	0,025	77,5									
	..	84	0,111	III	246	0	stīpra	1	40	0,039	64,8	0,039	—	64,9	
	1					"	2	47	0,048	56,8	} 0,046	77	58,6		
	1					"	3	25	0,042	62,2					
	2					stīpra	3	24	0,052	53,2	} 0,045	57	59,5		
	2					"	4	33	0,039	64,8					
	2					vidēja	3	37	0,061	45,1	} 0,043	62	56,8		
2	"					4	25	0,030	73,0						
3	vidēja	4	26	0,038	65,8	0,038	—	65,8							
8	Bāle	41	0,058	II	246	5	pacēlums	par lielu — nenotiek frakcionēšanās							
	1					vidēja	1	20	0,046	20,7	} 0,037	73	36,2		
	1					"	3	53	0,033	43,1					
	1					stīpra	3	41	0,032	44,8	} 0,032	75	44,8		
	1					"	4	34	0,032	44,8					
	2					stīpra	2	17	0,040	31,0	} 0,036	68	39,7		
	2					"	3	51	0,034	41,4					
	3					vidēja	3	24	0,033	43,1	} 0,036	54	37,9		
	3					"	7	30	0,038	34,5					

f) Ar Al_2O_3 bagātu smilšu attīrīšana

Plāksņu stikla rūpniecība ir lielākā smilšu patērētāja. Ievērojot, ka plāksņu stikla masā jābūt zināmam minimalam Al_2O_3 saturam (apmēram 1,5% no smilšu svara), mēģināts attīrīt arī kādas ar Al_2O_3 visai bagātas smiltis. Tādas attīrītas smiltis varētu lietot tieši masas sastādīšanai vai arī kā alumīnija bagātas piedevas tirām, bet ar alumīniju nabadzīgām smiltīm. Ārēja pazīme, kas liek domāt, ka smiltis satur vairāk vai mazāk Al_2O_3 , ir balti, necaurspīdīgi graudi — laukšpats. Šādas ar laukšpatu sevišķi bagātas smiltis iesūtītas no Rankas. Sastāvs norādīts 18. tabulā. Šīs smiltis satur 3% Al_2O_3 , bet lielais Fe_2O_3 saturs stiprā mērā ierobežo šādu smilšu izmantošanu. Tādēļ izdarīti mēģinājumi šādas smiltis attīrīt hidromechaniski. Iesūtītais smilšu paraugs šim nolūkam bija par mazu, tādēļ ievāca lielāku jaunu paraugu; no Rankas «Lukēm» atsūtīja lielāku daudzumu smilšu. Šīs jaunatsūtītās smiltis zināmā mērā atšķiras no iepriekšējā parauga, jo tām ir mazāk balto graudiņu — mazāk Al_2O_3 , tās tumšākas un tām daudz putekļainu smalkumu. Dzelzs oksīda saturs neko neatšķiras (Fe_2O_3 — 0,163%), bet titāna oksīda saturs daudz lielāks — 0,123% TiO_2 . Lielais putekļaino vielu daudzums ir par iemeslu mazam attīrīšanas produktu iznākamam, jo smalkumus aizskalo projām. Vēl kā negatīva īpašība atzīmējams samērā nevienmērīgais graudu sadalījums, — bez putekļainām vielām šajās smiltīs ir arī sīki akmentiņi un diezgan liels procents grants. No rupjumiem gan visai viegli atsvabināties, smiltis sijājot. Hidromechaniskai attīrīšanai lietotās smiltis iepriekš izsijātas caur sietu Nr. 6 (36 acis uz 1 cm^2), iegūtie rezultāti sakopoti 20. tabulā.

20. tabula

Pacēlums cm	Ūdens strāvas stiprums	Frakcijas Nr.	Frakcijas lielums %	Fe_2O_3 %	Aizvāctais Fe_2O_3 %	Vidējais Fe_2O_3 %
1	stipra	3	47	0.137	16	0.128
1	"	4	20	0.098	40	
1	"	6	2.5	0.164	--	
1	"	7	2.5	0.167	--	
1	vidēja	1	18	0.312	konc.	0.157
1	"	2	9	0.121	25.5	
1	"	3	27	0.072	56	
1	"	4	4	0.113	30.5	
2	vidēja	4	5	0.125	23	0.116
2	"	6	11	0.119	27	
2	"	7	25	0.115	29,5	
2	"	8	5	0.106	35	
2	"	9	5	0.117	28	

Aplūkojot tabulu, redzams, ka aizvāktā dzelzs oksīda procents caurmērā nav augsts un ir visai svārstīgs. Šie ne sevišķi apmierinošie rezultāti izskaidrojami ar to, ka smilšu graudu sadalījums pēc lieluma ir visai nevienāds un tādēļ uz laboratorijas dimensiju aparāta virsas frakcionēšanās ir nepilnīga. Smiltis bija arī ļoti sausas, un pielipušie mālainie putekļi nepaspēja nomazgāties.

Lai gūtu skaidrību par attīrītā materiāla sastāvu, analizēts tīrākais iegūtais produkts. Atrasti šādi skaitļi:

karsēšanas zudums	0,12%
SiO ₂	95,69%
R ₂ O ₃	2,96%
R ₂ O+RO	1,11%
Fe ₂ O ₃	0,07%
TiO ₂	0,06%
Al ₂ O ₃	2,83%

Salīdzinot šo analīzi ar dabisko Rankas smilšu analīzi, redzams, ka attīrīšanas procesā materialam pieaudzis SiO₂ saturs, bet stipri samazinājies karsēšanas zudums. Tāpat mazinājies dažādu oksīdu daudzums — smiltis attīrījušās. Al₂O₃ saturs ir vēl visai ievērojams — 2,83%. Tomēr šādu iznākumu nevar uzskatīt par apmierinošu, un tādēļ pētījumi šinī virzienā vēl katrā ziņā turpināmi, meklējot smiltis ar lielāku Al₂O₃ saturu un pietiekoši tīras vai arī tādas, kas viegli attīrāmas un dod lielu iznākumu.

g) Bāles smilšu attīrīšana

Vispirms apstrādātas vidēji tīras Bāles «Dipēnu» smiltis Nr. 40, Fe₂O₃ — 0,104%, ar II virsu, N 246 r/min. Iegūtie rezultāti sako-
poti 21. tabulā.

21. tabula

Pacēlums cm	Ūdens strāvas stiprums	Frakcijas Nr.	Frakcijas lielums %	Fe ₂ O ₃ %	Aizvāktais Fe ₂ O ₃ %	Vidējais Fe ₂ O ₃ %
1	vidēja	2	34	0.039	63.5	} 0.031
1		3	36	0.025	76	
1	stipra	2	18	0.080	23.1	} 0.049
1		3	65	0.041	60.6	
2	vidēja	2	28	0.057	45.2	} 0.035
2		3	31	0.028	73.1	
2		6	16	0.026	75.1	
3	vidēja	4	40	0.034	67.3	} 0.033
3		6	30	0.032	69.2	

Lai pilnīgāk noskaidrotu paņēmiena lietderību un reizē arī Bāles smilšu eventualu izmantošanas veidu, ņemti visai netīri paraugi no atradņu dažādiem dziļumiem ar ļoti lielu mālu vai meļo graudiņu saturu. Šie paraugi apstrādāti hidromechaniski, lietojot II virsu ar N 246 r/min. Ar laboratorijas aparātu sasniegtie rezultāti parādīti 22. tabulā.

22. tabula

Parauga Nr.	Pirms apstrādāšanas	Pēc apstrādāšanas	
	Fe ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	aizvāktais Fe ₂ O ₃ %
47	0.142	0.047	67
48'	0.168	0.073	57
48"	0.168	0.083	50
49	0.153	0.074	53
50	0.125	0.059	53

Paraugi apstrādāti pie vidēja ūdens strāvas stipruma ar 1 cm galda virsas pacēlumu. No visiem paraugiem uztverta 3. frakcija kā lielākā. Jāpiezīmē, ka 1. paraugos, kas satur mālus, aizvāktais Fe₂O₃ procents patiesībā daudz lielāks, jo tajos pirms apstrādāšanas noteikts Fe₂O₃, kad mālu piciņas iepriekš bija atsijātas ar sietu Nr. 6 (36 acis/cm²). Paraugu Nr. 48' apstrādāts pēc izžāvēšanas un mālu atsijāšanas caur sietu Nr. 10 (100 acis/cm²). Paraugu Nr. 48" apstrādāts dabiski, ar visiem māliem. Novērojot apstrādāšanas norisi, konstatējams, ka pilnīgākas attīrīšanas pakāpes sasniegšanai laboratorijas aparāts par mazu. Paraugu Nr. 49 tādēļ grūti pakļauti attīrīšanai, ka ņemta sarkanā starpkārta, kurā kvarca graudi aplīpuši ar baziskiem dzelzs oksīdiem. Šādas smiltis var pilnīgāk attīrīt, tikai lietojot kādu ķīmisku metodi. Visumā jāsaprot, ka Bāles apvidū iespējams rakt smiltis ar bagaru kopā ar visām netīrākajām starpkārtām. Pēc tam smiltis apstrādājot ar hidromechanisko metodi, iegūtais caurmēra produkts būs derīgs pusbaltā stikla ražošanai. Izdarot rakšanu ar roku, var ar zināmu prasmi un uzmanību iegūt dabisku materiālu pusbaltā stikla ražošanai. Apstrādājot izslāpus slāņus hidromechaniski, iespējams iegūt baltā stikla ražošanai derīgu materiālu. Lai noskaidrotu, kā, apstrādājot hidromechaniski, mainās Al₂O₃ daudzums smiltīs, abu smilšu paraugu vistīrāk attīrīto frakciju maisījumam izdarīta pilna analīze. Analīzes rezultāti uzrādīti 23. tabulā.

No tabulas redzams, ka pēc apstrādāšanas Al₂O₃ saturs smiltīs nav mazinājies, bet gan pieaudzis.

23. tabula

Parauga Nr.	Karsēšanas zudums %	SiO ₂ %	Kopējie oksidi %	R ₂ O+RO %	R ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %
45 Dabiskais paraugs	0,06	99,22	0,72	0,11	0,61	0,093	0,095	0,422
45 Attīrītais paraugs	0,19	99,04	0,77	0,21	0,56	0,032	0,042	0,486

h) Kuldīgas apkārtnes smilšu attīrīšana

Apstrādāšanai izraudzītās smiltis (Nr. 229) ņemtas no Kuldīgas «Lejaszveju» teritorijas. Smiltis ļoti gaišas, dzelzs oksīda saturs 0,128%, diezgan smalkas: 95% graudu ir ϕ 0,2—0,1 mm. Tajās daudz konkrēciju, kas bagātīgi satur dzelzi un melnu, spožu graudiņu (ilmenīts). Smiltis apstrādājot hidromehanišķi ar III virsu pie N 246 r/min, iegūtie rezultāti parādīti 24. tabulā.

24. tabula

Pacēlums cm	Ūdens strāvas stiprums	Frakcijas Nr.	Frakcijas lielums %	Fe ₂ O ₃ %	Atsvāktais Fe ₂ O ₃ %	Vidējais Fe ₂ O ₃ %
1	stipra	2	20	0,094	26,8	} 0,072
1	"	3	49	0,663	50,8	
1	vidēja	2	28	0,073	43	} 0,073
1	"	3	21	0,072	43,7	
2	vidēja	3	14	0,089	30,4	} 0,086
2	"	4	22	0,082	36	
2	"	7	17	0,088	31,2	
3	stipra	2	18	0,101	21,9	} 0,083
3	"	3	21	0,071	44,5	
3	"	6	11	0,077	39,3	
3	"	7	7	0,073	43	

Aplūkojot rezultātus 24. tabulā, redzams, ka sevišķi ievērojami panākumi attīrīšanā nav iegūti. Lai pārbaudītu, vai smilšu lielais dzelzs saturs neslēpjas sadrupušās konkrēcijās, kas arī piejaukušās apstrādātajam materialam, smiltis vispirms izsijātas caur sietu Nr. 10 (100 acis/cm²) un tad apstrādātas — šoreiz uz III virsas veidojuma, iegūtie rezultāti sakopoti 25. tabulā.

25. tabula

Pacēlums cm	Ūdens strāvas stiprums	Frakcijas Nr.	Frakcijas lielums %	Fe ₂ O ₃ %	Aizvāktais Fe ₂ O ₃ %	Vidējais Fe ₂ O ₃ %
0	stipra	2	40	0.067	47.6	} 0.068
0	"	3	24	0.069	46.1	
1	stipra	3	45	0.064	50	} 0.069
1	"	4	22	0.080	37.5	
1	vidēja	3	51	0.072	43.7	} 0.078
1	"	4	15	0.087	32.1	
2	vāja	4	20	0.073	43	} 0.072
2	"	7	25	0.071	44.5	

Salīdzinot 24. un 25. tabulā norādīto vidējo Fe₂O₃ daudzumu, redzams, ka attīrīšanas ietekme gan ir manāma un labvēlīga, bet absolūtie attīrīšanas panākumi nav visai iepriecinoši. Tas būtu izskaidrojams ar Kuldīgas smilšu mehāniskajām īpašībām: smiltis ir ļoti smalkas, ar vienmērīgu graudu sadalījumu pēc lieluma. Lai būtu iespējams atšķirt kvarcu no kaitīgiem mineraliem, domājams, ka zināmus panākumus varētu gūt, rievās virsā padziļinot. Tad pilnīgāk izmantotu kvarca un ilmenīta graudiņu svara niecīgo starpību un arī frakcionēšanās būtu pilnīgāka.

i) Secinājumi

Smilšu tīrīšanas paņēmieni ar kratāmo galdu ir nepārtrauktas darbības process. Paņēmieni atļauj iekārtot smilšu tīrīšanu uz vietas raktuvē, kas piešķir zināmas transporta un atkritumu novietošanas priekšrocības. Paņēmieni neprasa materiāla iepriekšēju žāvēšanu, ne sijāšanu. Izņemot tādas smiltis, kas cieši aplīpušas ar bazisku dzelzs oksīda kārtiņu, visas citas smiltis iespējams attīrīt līdz tādai tīrības pakāpei, kur Fe₂O₃ mazāk par 0,05%. Ar laboratorijas aparātu attīrītas:

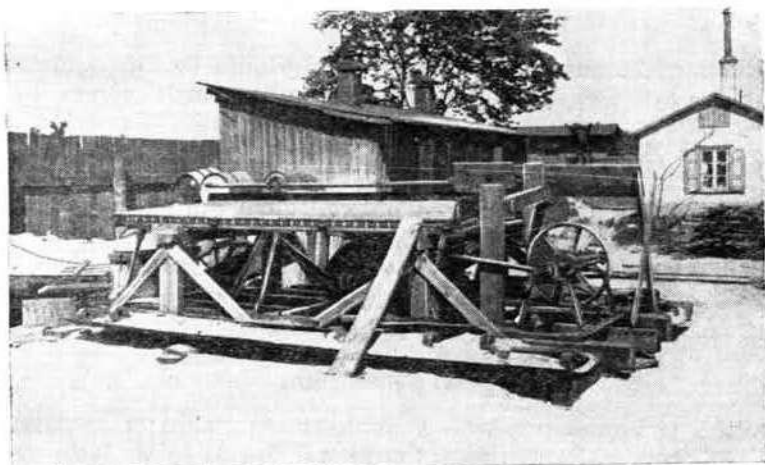
Lilastes smiltis līdz Fe ₂ O ₃	0,025%
Dzeldas	" " " 0,01 %
Bāles	" " " 0,032%
Kuldīgas	" " " 0,063%
Rankas	" " " 0,072%

Strādājot laboratorijas apstākļos, neiespējami uzstādīt kalkūlāciju. No otras puses: iespējams, ka uzrādītie maksimālie rezultāti ar lielāku dimensiju iekārtu tiek pārsniegti. Ūdens jālieto ar minimālu sāļu un organisku vielu saturu. Aparāta apkalpe prasa zināmu iepriekšēju apmācīšanu specialista vadībā. Jāizvēlas piemērots, gluds, pietiekami izturīgs un viegli apstrādājams galda virsma materiāls.

7. SMILŠU UZLABOŠANA AR KRATĀMO GALDU FABRIKAS APSTĀKĻOS

a) Ierīces konstrukcija un materialu apraksts

Vispirms izstrādāja fabrikas apmēra kratāmā galda projektu. Pēc šā projekta to būvēja stikla fabrika «Sarkandaugava». Taupības nolūkā vienu otru detaļu aizstāja ar kādu vienkāršāku. Pavisam uzbūvēja 2 mašīnas; no pirmās paturēja tikai rāmjus, bet pārējās daļas otrai mašīnai bija pavisam jaunas, izgatavotas pēc tās pieredzes, ko deva pirmā mašīna. Pirmās mašīnas būve notika saskaņā ar zīmējumu (sk. 5. att.).



5. att. Fabrikas kratāmais galds

Pacelšanas ierīce nebija ierīkota ar skrūvi, bet ar tapiņām. Šis apstāklis vēlāk izrādījās par lielu trūkumu. Pamatrāmi gatavoja no $11 \square = 10$. Virs tā uz koka atsperēm (pa 3 katrā pusē) no $\square 50 \times 50 \times 6$ mm montēti abi augšējie rāmjī. Kniedes viscaur $\frac{3}{8}$ ". Koka atsperes $730 \times 60 \times 10$ mm no bērza koka; 15 mm skārda korpēs ietverti gali 120 mm garumā, biezāki. Atsperu slīpums, kā arī rāmjū konstrukcija, ierīkoti pēc zīmējuma. Galda virsa no $1\frac{1}{2}$ " priežu dēļiem 10—15 cm platumā. Šāds platumā izrādījās par lielu, lai gan dēļi bija finierēti un limēti, jo mitruma ietekmē platākie dēļi izliecās, sevišķi tie, kam bija koka serde. Dēļus ar nolūku ņēma tik biežus, lai eventuali izveidoto rievojumu varētu noēvelēt. Praktiski tā arī darija. 5,5 kW elektromotors pirmam galdam bija novietots zem galda. Transmisijas $\phi 40$ mm, gultņu centra attālums 820 mm. Gultņi parastie, vieglā tipa, ar speciālu eļļošanu. Transmisijas galos

ekscetri ar 2 ekscentriem, kas dod ± 20 mm un ± 10 mm ekscentritāti. Kustības pārnēsēji no rotējošiem ekscentriem uz rāmi gatavoti no $1\frac{1}{4}$ " gāzes caurulēm un piestiprināti pie rāmja ar 30 mm apaļdzelzs pirkstiem. Tā kā mašīnas būvi nobeidza aukstā ziemas laikā un tās dimensiju dēļ to novietot varēja tikai klajā laukā, visai apgrūtināta bija mašīnas pamatrāmja piestiprināšana pie zemes. Šis apstāklis bija par iemeslu biežai atsperu un gultņu lūšanai. Ūdens pievadišana notika no $1\frac{1}{2}$ " hidranta pa $1\frac{1}{2}$ " vadu. Vads virs galda bija no $1\frac{1}{2}$ " dzelzs caurules. Visā caurules garumā bija urbumi ar Φ 3 mm ik pa 40 mm. Visa caurule ar 2 vārstuļu ventiļiem sadalīta 3 posmos. Kustības gaitu regulēja 38 kg smags spara rats transmisijas vidū. Spara ratam piemetināja 14 kg pretsvaru. Spara rats reizē izpildīja arī siksnas skriemeļa uzdevumu. Kustības ātrumu regulēja, mainot siksnas skriemeļa caurmēru pie motora. Tika izmēģināti šādi ātrumi (teoretiskais transmisijas apgriezienu skaits):

160 r/min	289 r/min
200 "	344 "
250 "	400 "
270 "	440 "

Reizē ar ātruma maiņu mainīts arī galda slīpums pēc tam, kad ar horizontāli nostādīto galdu bija sasniegts apmierinošs materiāla transporta ātrums.

b) Smilšu attīrīšanas mēģinājumi un iegūtie rezultāti

Sākot mēģinājumus, vispirms par nelietojamu bija jāatzīst ± 20 mm ekscentritāte, jo materials, nemaz neizdalījies pa virsu, ar milzīgu ātrumu slidēja kustības virzienā. Ūdens strāva materiāla kustību neietekmēja. Labāki rezultāti bija tad, kad ekscentritāti samazināja uz ± 10 mm, un labākie ātrumi izrādījās 344 un 400 r/min. Darbinot mašīnu ar 344 r/min un galda malas pacēlumu 70 mm ar maksimālo ūdens daudzumu, uz galda bēra smiltis un noņēma paraugus. Lietoja fabrikas noliktavā esošās smiltis un Lilastes smiltis — serija I. Tad mainīja mašīnas ātrumu uz 400 r/min un atkal noņēma paraugus — serija II. Paraugiem noteica Fe_2O_3 , TiO_2 un granulometrisku sastāvu. Analizēti šādi paraugi:

L 1 — Lilastes smiltis, ar kurām izdarīja pirmo hidromechanisko smilšu tīrītāja pārbaudi

I-1 — noņemts galda galā 30 cm no malas; kustības ātrums 349 r/min, ekscentritāte 20 mm, galda malas pacēlums 70 mm.

I-2 — noņemts galda galā 100 cm no malas, režims tas pats

I-3 — " " sātā 30 cm no gala, " " "

I-4 — " " " 120 cm " " " " "

I-5 — " " " 200 cm " " " " "

II-1	—	galda galā	100 cm	no malas;	kustības ātrums	400 r/min
II-2	—	„ sātā	20 cm	no gala;	„ „ „	„
II-3	—	„ „	60 cm	„ „	„ „ „	„
II-4	—	„ „	100 cm	„ „	„ „ „	„
II-5	—	„ „	150 cm	„ „	„ „ „	„
II-6	—	„ „	200 cm	„ „	„ „ „	„

Analižu rezultāti sakopoti 26. tabulā.

26. tabula

Stikla fabrikā «Sarkandaugava» attīrīto smilšu īpašības

Apzīmējums	Ķīmiskā analīze		Mechaniskā analīze					
	Fe ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	Graudu Ø mm					
			> 1,02 %	1,02—0,6 %	0,6—0,3 %	0,3—0,2 %	0,2—0,1 %	< 0,1 %
L 1	0.094	0.111	0.2	0.2	19.3	42.9	36.6	0.8
I-1	0.148	0.101	1.0	0.6	15.2	28.8	53.9	0.5
I-2	0.095	0.077	0.5	0.3	15.2	26	57.7	0.3
I-3	0.102	0.073	0.5	0.2	8.8	22.8	67	0.7
I-4	0.086	0.053	0.1	0.1	7.6	24.4	67.4	0.4
I-5	0.096	0.045	--	0.2	12.6	32.4	54.6	0.2
II-1			0.4	0.2	17.2	37.2	44.4	0.6
II-2			0.2	0.1	19	39.4	42	0.3
II-3			0.1	0.1	14.3	40.9	13.8	0.8
II-4			0.1	0.1	22	41.5	36	0.3
II-5			0.1	0.1	20	41	38.3	0.5
II-6			0.05	0.05	21.6	45.8	32.2	0.3

Rezultāti norāda, ka mašīnas attīrīšanas un granulometriskās frakcionēšanas efekts nav ievērojams un kvalificējams kā neapmierinošs. Piezīmējams, ka galda virsas rievējums līdz minētai dienai jau bija 3 reizes pārveidots, visu laiku paturot 10 cm platas un 3 mm dziļas rievas. Kā tas bija sagaidāms, jau pirms minēto paraugu analīzes komisija iekārtu atzina par nepietiekoši izveidotu šādu iemeslu dēļ:

- 1) eksperimenti nedeva kvantitatīvu rezultātu,
- 2) nepilnīgās piestiprināšanas dēļ iekārta visai nestabila, bieži bojājas,
- 3) materials pa virsu netiek labi sadalīts,
- 4) palielinot ātrumu, uz virsas rodas «mirušas joslas», kurās materials zaudē ātrumu resp. transporta iespēju,
- 5) materiāla padošana uz virsas pārāk nevienmērīga.

Lai novērstu visus atzīmētos trūkumus, mašīnu pilnīgi pārkonstruēja: apakšējo rāmi nekustīgi piestiprināja pie betonēta pamata. Tāpat motoru un transmisiju uzmontēja uz betonēta pamata. Transmisijas Ø palielināts uz 60 mm un gultņi ņemti vidējā tipa. Tika izgatavots vēl jauns skriemelis motoram, tā ka mašīnas kustības ātrumu bija iespējams paaugstināt līdz 444 r/min. Pati svarīgākā pārmaiņa konstrukcijā bija maināmā ekscentra izveidošana. Šis eks-

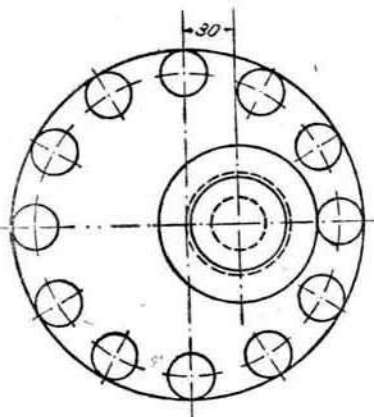
centrs uzbūvēts no 2 diskiem, kuri savienoti ar skrūvēm un kuru stāvokļi vienam pret otru var mainīt. Pirmais disks uzmontēts uz ekscentriski iestiprinātas tapas, kas ar gultni savienota ar kustības pārnēsēju uz rāmi. Mainot disku stāvokli, ekscentritāte maināma no 0,60 mm pa 4,285 mm intervāliem.

Schematiski maināmais ekscentrs attēlots 8. un 9. zīmējumā.

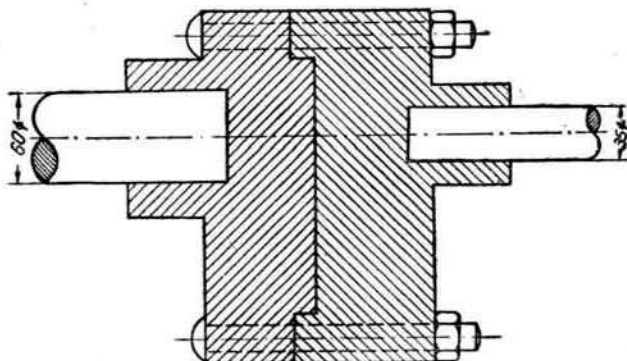
Praktiski abu disku savilkšanai lietoja ne visas 12 bultas, bet tikai 4, kas arī izrādījās pilnīgi pietiekoši. Ekscentritātes mainīšana ilgst 5—6 minūtes. Ar pamatrāmja nostiprināšanu mašīnas gaita kļuva ļoti vienmērīga un klusa. Nekādi lūzumi vairs neatgadījās. Mašīnas darbināšanai pilnīgi pietiek ar 1,2—1,5 kW motoru.

Izdarot eksperimentus, pakāpeniski nonāca līdz secinājumam, ka Lilastes apkaimes smiltīm lietojama vismazākā iespējamā ekscentritāte — faktiski ± 3 mm, ja kustības ātrums 444 r/min. Par labāko izrādījās 31 mm galda paceltās malas augstums.

Šeit jāpiezīmē, ka augstuma resp. slīpuma maiņa bija iespējama tikai pa 23 mm lieliem lēcieniem. Tāds sadalījums ir par rupju, un darba mašīnai paceļamā ierīce iekārtojama ar skrūvi, kas dod



8. zīm. Maināmais ekscentrs



9. zīm. Maināmais ekscentrs

iespēju pēc patikas mainīt augstumu mazos intervālos. Tāds iekārtojums absolūti nepieciešams, jo arī 31 mm galda malas pacēlums ne visiem smilšu tipiēm piemērots.

Sākot eksperimentus ar labi nostiprināto mašīnu, materialam no galda lāva krist koka kastītēs, no kurām tad var noņemt paraugus dažādās galda vietās un izsekot materiala sadalījumam pa galda virsu arī tad, kad mašīna strādā. Gar galda galu un vienu malu nolika pavisam 20 kastītes, lai varētu uztvert visu materialu, kas virzās no galda.

Ekscentritāti turpmāk atzīmēsim pēc iedaļām uz ekscentra ripām ar E (ϕ —12), kustības ātrumu apzīmēsim ar N (r/min), galda malas pacēlumu ar H .

Iesāka ar $N = 239$ r/min, $H = 10$ mm, $E = 2$.

Ekscentritate izrādījās par mazu, jo transports pārāk lēns.

$N = 239$ r/min, $H = 77$ mm, $E = 4$.

Ar lietoto augstumu ātrums par mazu, jo viss materials nobira gar galda malu.

$N = 355$ r/min, $H = 77$ mm, $E = 4$.

Vispārējais materiala sadalījums jau bija daudz labāks, bet uz galda līdzenās daļas zem tīrām smiltīm novērojami daudz smalku, melnu graudiņu. Tā novēršanai galdu paplašināja līdz 2200 mm.

$N = 444$ r/min, $H = 55$ mm, $E = 3$.

Organiskās vielas (lapas, zari, saknes) piejaucās materialam, tāpēc palielināja H .

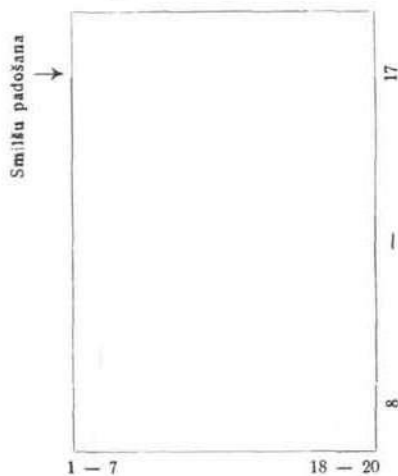
$N = 444$ r/min, $H = 73$ mm, $E = 3$.

Organiskās vielas atšķirtas, bet smalkie, melnie graudiņi it kā vairāk sakrājās uz galda gludās daļas.

250 kg (ap 8% mitruma) izmazgāja 6 minūtēs, t. i., 2,5 t stundā.

Ūdens patēriņš 193 l minūtē. Paraugus noņēma un analizēja.

Paraugu Nr. kārtība šāda:



Analižu rezultāti:

Nr. 7	—	0,174%	Fe ₂ O ₃
Nr. 20	—	0,197%	"
Nr. 8	—	0,183%	"
Nr. 9	—	0,188%	"
Nr. 10	—	0,181%	"
Nr. 11	—	0,199%	"
Nr. 12	—	0,228%	"
Nr. 13	—	0,162%	"
Nr. 14	—	0,171%	"

Neapstrādātas smiltis saturēja 0,2% Fe₂O₃. Redzams, rezultāti visai neapmierinoši.

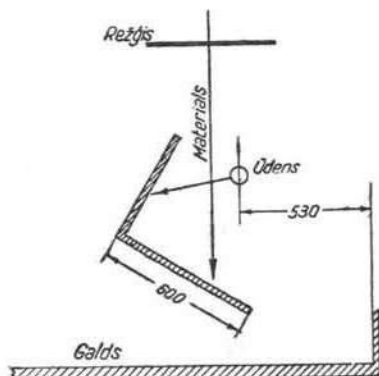
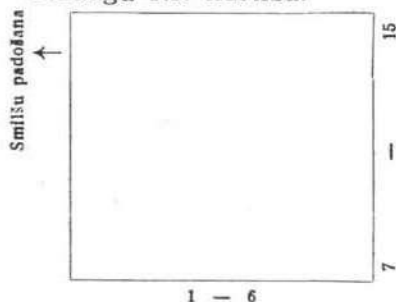
Izgatavoja jaunu galdu no 2" platiem prieku dēļiem 1" biezumā, palielinot to uz 2500×4500 mm. Rievu veidu atstāja to pašu, bet paplašināja materiala uzbēršanas daļu. Vēlāk ūdens strūklų nevēlamo spiedienu iznīcināja, ļaujot strūklām vispirms atsisties pret dēli.

Materialu bēra uz koka režģa, tā panākot ievērojami vienmērīgāku padošanu.

Darbība schematiski parādīta 10. zīmējumā.

Turpinot eksperimentus, iesāka ar $N = 444$, $H = 73$, $E = 2$. Izrādījās, ka H par lielu. Samazināja $H = 55$ mm, 150 kg izmazgājās 3 minūtēs. Noņēma paraugus un analizēja. Jāpiezīmē, ka analizēja paraugus no lielākām frakcijām.

Paraugu Nr. kārtība:



10. zīm. Iekārta ūdens strūklas kaitīgā spiediena iznīcināšanai.

Anaīžu rezultāti:

Nr. 6	—	0,165 ⁰ / ₀	Fe ₂ O ₃
Nr. 9	—	0,195 ⁰ / ₀	"
Nr. 10	—	0,236 ⁰ / ₀	"
Nr. 11	—	0,217 ⁰ / ₀	"
Nr. 12	—	0,132 ⁰ / ₀	"
Nr. 13	—	0,073 ⁰ / ₀	"

Neattīrītas smiltis saturēja 0,19⁰/₀ Fe₂O₃.

Arī šie rezultāti neapmierinoši.

Pazemināja vēl vairāk augstumu, un $H = 31$ mm, $N = 444$, $E = 2$.

Noņēma paraugus un analizēja.

Anaīžu rezultāti:

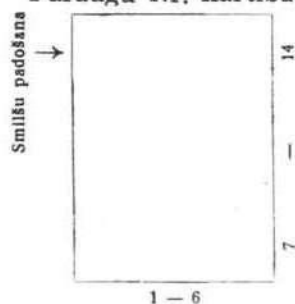
Nr. 5	—	0,207 ⁰ / ₀	Fe ₂ O ₃
Nr. 6	—	0,158 ⁰ / ₀	"
Nr. 7	—	0,149 ⁰ / ₀	"
Nr. 8	—	0,142 ⁰ / ₀	"
Nr. 9	—	0,164 ⁰ / ₀	"
Nr. 10	—	0,276 ⁰ / ₀	"
Nr. 11	—	0,244 ⁰ / ₀	"
Nr. 12	—	0,171 ⁰ / ₀	"
Nr. 13	—	0,112 ⁰ / ₀	"

Neattīrītām smiltīm Fe₂O₃ = 0,19⁰/₀.

Arī šie rezultāti neapmierinoši. Melnie, smalkie graudiņi izkaisīti pa visu virsu. Lai pagarinātu mazgāšanas laiku, ekscentritāti samazināja līdz minimumam. Uzstādīja jaunu galdu. Ūdens caurulē

urbumu caurmēru palielināja līdz 5 mm. $N = 444$ r/min, $H = 31$ mm, $E = 1$ (faktiski ± 3 mm).

Paraugu Nr. kārtība:



Analižu rezultāti:

Nr.	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
Nr. 3	0,56 ‰	0,43 ‰
Nr. 4	0,73 ‰	0,78 ‰
Nr. 5	1,25 ‰	1,18 ‰
Nr. 6	0,57 ‰	0,56 ‰
Nr. 7	0,118 ‰	0,133 ‰
Nr. 8	0,146 ‰	0,105 ‰
Nr. 9	0,14 ‰	0,10 ‰
Nr. 10	0,056 ‰	0,04 ‰
Nr. 11	0,050 ‰	0,03 ‰
Nr. 12	0,056 ‰	0,03 ‰

} 40 ‰

Neattīrīts paraugs saturēja 0,199 ‰ Fe₂O₃ un 0,17 ‰ TiO₂.

Redzams, ka, samazinot ekscentritāti, rezultāti ievērojami uzlabojušies, jo ap 40 ‰ no iegūtā materiāla ir ar 0,06 ‰ Fe₂O₃ saturu. No otras puses, redzams, ka smagie minerali neatrodas 1.—3. frakcijā, bet to vairums ir 4.—6. frakcijā. Lai to novērstu, labāk nostiprināja galdā virsu, jo vidū notika vertikālas vibrācijas. Pēc tam atkal attīrīja 150 kg smilšu un noņēma paraugus. Režims iepriekšējais.

Paraugu Nr. kārtība:



Analižu rezultāti:

Nr. 1 — 0,304 ‰ Fe ₂ O ₃	Nr. 10 — 0,104 ‰ Fe ₂ O ₃
Nr. 3 — 0,74 ‰ "	Nr. 11 — 0,132 ‰ "
Nr. 4 — 0,225 ‰ "	Nr. 12 — 0,125 ‰ "
Nr. 5 — 0,259 ‰ "	Nr. 13 — 0,123 ‰ "
Nr. 6 — 0,154 ‰ "	Nr. 14 — 0,066 ‰ "
Nr. 7 — 0,128 ‰ "	Nr. 15 — 0,048 ‰ "
Nr. 8 — 0,109 ‰ "	Nr. 16 — 0,071 ‰ "
Nr. 9 — 0,106 ‰ "	Nr. 17 — 0,121 ‰ "

Neattīrītā parauga saturs ir 0,148 ‰ Fe₂O₃ un 0,133 ‰ TiO₂.

Frakcijas izžāvēja un nosvēra. No kopsvara atsevišķās frakcijas pēc svara procentos sadalās šādi:

Nr.	Iznākums ‰	Nr.	Iznākums ‰
1	1,1	10	5,1
3	4,2	11	10,7
4	2,5	12	9,8
5	3,0	13	8,6
6	4,6	14	13,5
7	5,9	15	12,9
8	3,9	16	4,0
9	1,7	17	4,4

Redzams, ka 0,06% Fe_2O_3 satur tikai 26% iegūtā materiāla. Arī ievērojama uzlabošanās nav novērojama. Tātad vertikālo vibrāciju kaitīgā ietekme nav izšķiroša. Atlika vienīgi padziļināt rievojumu no 3 mm uz 4 mm. Sekojošā eksperimentā bija uzmontēts dēlis ūdens spiediena iznīcināšanai un koka režģis materiāla vienmērīgai padošanai.

Sekojošās analīzes rāda rievojuma padziļināšanas sekas.

Paraugu Nr. kārtība:		Analīžu rezultāti:		
		Fe_2O_3 %	Iznākums %	
Smilšu padošana 	23	Nr. 2 —	0,217 —	0,5
	17	Nr. 3 —	0,77 —	3,3
	16	Nr. 4 —	0,305 —	5,75
	1	Nr. 6 —	0,191 —	2,5
	9	Nr. 7 —	0,123 —	3,4
		Nr. 8 —	0,125 —	1,8
		Nr. 9 —	0,095 —	3,9
		Nr. 10 —	0,078 —	6,2
		Nr. 11 —	0,08 —	4,5
		Nr. 12 —	0,07 —	5,6
		Nr. 13 —	0,076 —	9,5
		Nr. 14 —	0,091 —	15,5
		Nr. 15 —	0,083 —	13,2
	26%	Nr. 16 —	0,055 —	11,7
		Nr. 17 —	0,049 —	11,9
		Nr. 18 —	0,053 —	4,8

Neattīrīts smiltis satur 0,152% Fe_2O_3 un 0,156% TiO_2 .

Redzams, ka 80% no iegūtā materiāla satur ap 0,07% Fe_2O_3 . Attīrīšanas efekts: aizvākts 54% Fe_2O_3 .

Šie rezultāti deva skaidru norādījumu par vēlamām virsas rievojuma pārmaiņām un rievojuma nozīmi vispār. Rievas padziļināja līdz 5 mm un rievojumu paplašināja par 20 mm otrā galā un par 40 mm materiāla uzbēršanas galā. 150 kg smilšu iziet caur mašīnu nepilnās 5 minūtēs; stundā tātad 1800 kg (ar 8% mītrumu; absolūti sauss materiāls 1640 kg).

Uzlabojot materiāla padošanu un ūdens iekārtu, tāpat palielinot mašīnas kustības ātrumu, jaudu var ievērojami palielināt. Paplašinātais un padziļinātais rievojums, paturot iepriekšējo režīmu un paraugu Nr. sakārtojumu, deva šādus rezultātus:

	Fe_2O_3 %	Iznākums %
Nr. 3 —	2,70	3,35
Nr. 4 —	0,232	4,4
Nr. 5 —	0,164	3,8
Nr. 9 —	0,172	2,2

	Fe ₂ O ₃ %	Iznākums %
Nr. 10	— 0,112	1,25 Neatzīmētās
Nr. 11	— 0,175	0,9 frakcijas
Nr. 12	— 0,126	2,3 tukšas
Nr. 13	— 0,073	3,35
Nr. 14	— 0,078	9,7
Nr. 15	— 0,089	10,15
Nr. 16	— 0,063	13,1
Nr. 17	— 0,063	13,4
Nr. 18	— 0,061	15,85
Nr. 19	— 0,073	10,4

Neattīrītā paraugā bija 0,171⁰/₀ Fe₂O₃.

Redzams, ka rievojuma padziļinājums ir stiprā mērā koncentrējis smagos mineralus. Uzlabojot rievojumu, šo efektu iespējams pastiprināt. Tas atkarīgs no rievu apstrādāšanas resp. to virsas gluduma. Fabrikā rievu apstrādājums nebija visai priekšzīmīgs.

Attīrīšanas efekts: aizvākts ap 60⁰/₀ Fe₂O₃, iznākums ap 80⁰/₀, jauda ap 1700 kg stundā.

Šādi rezultāti iegūti ar ne visai labi apstrādātu galda virsu un pārāk mazu ūdens daudzumu. Sevišķi jāaizrāda uz visai mazo lietotā ūdens daudzumu: ap 200 l minūtē. Fabrikas ūdensvada iekārta nedeva iespēju ūdens daudzumu palielināt un ūdens daudzuma nozīmi īstēni izpētīt. Ūdens trūkums bija spilgti novērojams. Smilšu svara attiecība pret ūdeni fabrikā bija 1:0,55, kamēr literatūrā aprakstītos gadījumos šī attiecība ir 1:3 līdz 1:4.

Jāpiezīmē, ka no Lilastes smiltīm arī labvēlīgākos apstākļos nebūs iespējams iegūt produktu, kas šā smilšu īpatnējā rakstura dēļ saturētu caurmērā mazāk par 0,05⁰/₀ Fe₂O₃. Līdz ar to hidro-mechaniskā smilšu tīrītāja — kratāmā galda praktiskā konstruēšana un eksperimenti uzskatāmi par nobeigtiem.

Attīrīšanas mēģinājumus izdarīja vēl arī ar citu vietu smiltīm.

Šo smilšu turpmākie apzīmējumi šādi:

I-1-1	Dzeldas un Šķērveles	I šurfa 1. paraugs (1 maiss)
I-2-1	" "	I " 2. " "
I-2-2	" "	I " 3. " "
II-1	" "	II " 1. " "
K. I	Kuldīgas apkārtnes	1. " "
K. II	" "	2. " "
B. v.	Bāles «Dipēnu» virskārta	
B. t.	" "	pēc izskata tīrākais slānis

Šos paraugus un arī Lilastes smiltis sīki analizēja. Iegūtie rezultāti parādīti 27. tabulā.

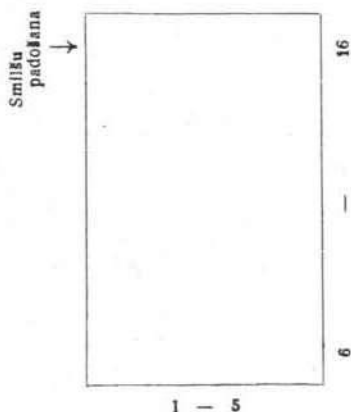
27. tabula

Fabrikas apstākļos hidromechaniskai attīrīšanai lietoto smilšu sastāvs

Paraugu apzīmējums	Karsēšanas zudums %	SiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	Na ₂ O + K ₂ O %	Pēc ātrās metodes	
									Fe ₂ O ₃ %	TiO ₂ %
I-1-1	0.28	99.04	0.09	0.12	0.27	0.19	—	0.01	0.08	0.14
I-2-2	0.11	99.56	0.035	0.05	0.18	0.07	—	—	0.038	0.053
I-2-1	0.12	99.32	0.06	0.08	0.32	0.07	0.03	—	0.05	0.09
II-1	0.19	99.43	0.029	0.03	0.28	0.16	—	—	0.037	0.04
B. t.	0.28	97.76	0.10	0.11	1.21	—	—	—	0.10	0.12
B. v.	0.27	98.09	0.09	0.07	1.04	0.28	0.10	0.06	0.09	0.08
K. I	0.35	97.57	0.10	0.07	1.17	0.21	0.17	0.36	0.095	0.09
K. II	0.34	97.98	0.095	0.07	0.97	0.09	0.17	0.28	0.116	0.10
Lilaste	0.28	98.32	0.14	0.18	0.69	0.27	0.03	0.09	0.15	0.19

Attīrīšanas režīms paturēts līdzšinējais, t. i., $N = 444$ r/min, $H = 31$ mm, $E = 1$ (± 3 mm). Rezultāti sakopoti 28. tabulā.

Paraugu Nr. kārtība šāda:



Dažādu smilšu attīrīšanas rezultāti rūpniecības apstākļos

Frakcijas ap- zīmējums	Dzelds - Šķērveles								Ku dīgas				Bātes			
	I-1-1		I-2-1		I-2-2		II-1		K. I		K. II		B. v.		B. t.	
	Fe ₂ O ₃ %	daudzums %	Fe ₂ O ₃ %	daudzums %	Fe ₂ O ₃ %	daudzums %	Fe ₂ O ₃ %	daudzums %	Fe ₂ O ₃ %	daudzums %	Fe ₂ O ₃ %	daudzums %	Fe ₂ O ₃ %	daudzums %	Fe ₂ O ₃ %	daudzums %
Nest tirīts	0,109	—	0,065	—	0,041	—	0,032	—	0,131	—	0,115	—	0,088	—	0,119	—
1.	—	vid.	—	daudz	0,05	daudz	—	daudz	—	l. maz	—	vid.	—	daudz	—	daudz
2.	0,02	maz	0,057	.	0,019	.	0,059	.	—	.	0,09	.	0,064	.	0,047	.
3.	—	—	—	—	—	l. maz	—	maz	—	—	l. maz	—	—	vid.	—	vid.
4.	—	—	—	l. maz	—	0,021	maz	—	—	—	—	.	—	.	—	.
5.	—	l. maz	—	.	—	.	0,011	vid.	—	—	—	.	0,034	.	0,046	.
6.	—	.	—	maz	—	.	—	.	—	l. maz	—	.	—	.	—	maz
7.	—	maz	—	.	—	.	—	.	—	.	—	maz	—	.	—	.
8.	—	.	0,021	.	0,019	vid.	—	.	0,075	maz	0,09	.	—	.	—	vid.
9.	0,026	vid.	—	vid.	—	.	—	.	—	.	—	.	—	.	—	.
10.	—	.	0,017	.	0,022	.	0,009	daudz	0,053	vid.	—	.	0,038	.	0,044	daudz
11.	0,031	.	—	.	—	.	—	.	—	.	0,09	.	—	.	—	.
12.	0,022	daudz	0,028	daudz	0,034	daudz	—	.	0,051	.	—	.	—	daudz	—	.
13.	0,023	.	0,033	.	—	.	0,009	.	0,049	daudz	0,09	daudz	0,036	.	0,043	.
14.	0,022	vid.	0,011	vid.	0,008	.	—	maz	0,072	.	0,084	.	0,030	.	0,039	.
15.	—	maz	—	l. maz	—	l. maz	—	.	—	maz	0,13	vid.	—	maz	—	maz
Attīrīšanas efekts (aizvāktais Fe ₂ O ₃)	77%		62%		50%		69%		58%		22%		60%		62%	

1. un 2. frakcijā koncentrējas dzelzs savienojumiem bagātie minerāli. Vizla, ogles un citas organiskas vielas koncentrējas 15. un 16. frakcijā.

Kā 28. tabula rāda, mašīnas efekts visumā diezgan ievērojams. Apstrādājot dažādu apvidu smiltis, varēja iegūt arī visai derīgus novērojumus.

e) Secinājumi un vispārīgie norādījumi

1. Konstruētā hidromechaniskā smilšu tīrāmā mašīna ir darba spējīga un darbojas apmierinoši.

2. Mašīnas efekts atkarīgs no vadības, smilšu īpašībām un režīma (sk. tabulu).

3. Dzinējspēks 1,2—1,5 kW motors.

4. Ūdens patēriņš attiecas pret tīrāmā materiāla svaru vismaz kā 1:1, ieteicams ūdens daudzumu vēl palielināt. Vajadzīgais ūdens daudzums atkarīgs no smilšu tipa un netīruma rakstura.

5. Kustības ātrums 440—500 r/min (teoretiski).

6. Kustības amplituda ± 2 — ± 6 mm (faktiski).

7. Galda izmēri 2500×4500 mm.

8. Galda virsa var būt koka, tā labi jāapstrādā.

9. Mašīnas jauda 1500—2000 kg stundā. Jauda atkarīga no smilšu tipa.

10. Materiāla padošanai uz galda jābūt vienmērīgai. Padošanas ātrumam jābūt maināmam.

11. Galda malas pacelšanas ierīcei jābūt ar skrūvi.

12. Ūdens uz galda nedrīkst līt ar spiedienu.

13. Rupjākām smiltīm vajadzīgs mazāks ātrums, pacēlums un ūdens daudzums.

14. Smalkākām smiltīm nepieciešams lielāks ātrums, pacēlums un ūdens daudzums.

15. Uz virsas uzmontējams pārbīdāms stienis vieglākās nederīgās frakcijas novadīšanai.

16. Materiāls no galda uztvērēja iet caur sietu.

17. Materiāls no mazgāšanas ūdens jāatdala pēc iespējas ātri.

18. Produktu graudojums vienmērīgs, un tie gandrīz nemaz nesatur putekļainās vielas.

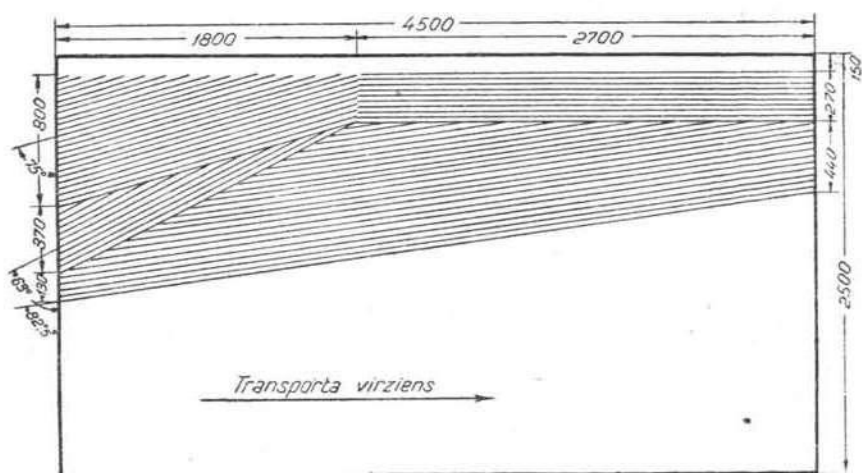
19. Mašīna būvējama raktuvju tuvumā, kur pietiekoši ūdens un ērti novadīt notekūdeņus.

20. Nav ieteicams padot uz galda sausas smiltis.

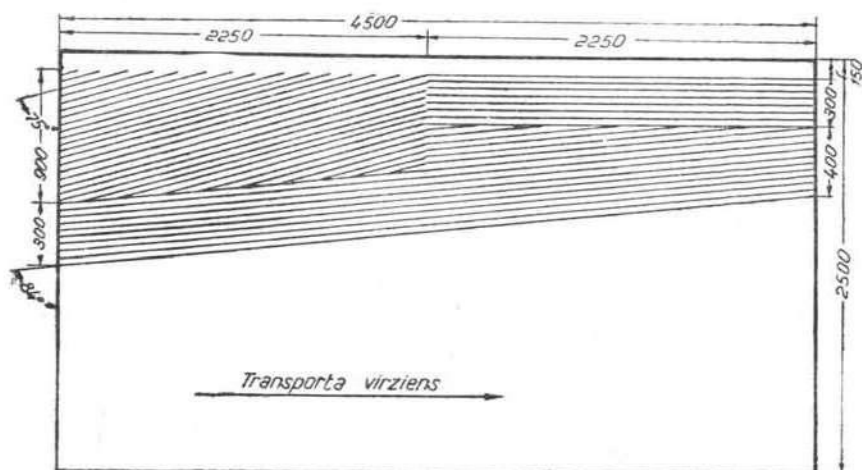
21. Beidzamā lietotā rievējuma rievu dziļums 5 mm un veids parādīts 11. zīmējumā.

22. Ieteicamais rievējuma veids parādīts 12. zīmējumā.

23. Apstrādāti 4 raksturīgo atradņu smilšu paraugi. Lietderīgais iznākums svārstās ap 75—95%, dzelzs oksīda aizvākts caurmērā 60—75% no sākuma satura.



11. zīm. Kratāmā galda virsas rievojums



12. zīm. Kratāmā galda virsas rievojums

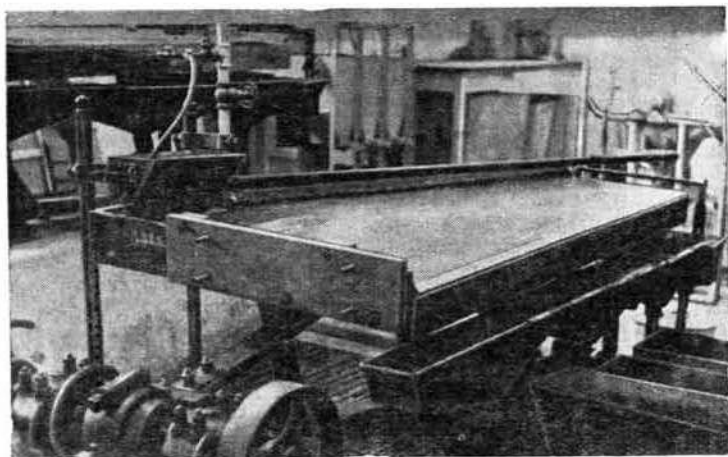
Iekārtas darba efektu iespējams palielināt, ja palielina lietojamā ūdens daudzumu un piemēroti regulē slīpumu un materiāla padošanu.

8. REZULTATU IZVĒRTEJUMS UN SECINĀJUMI

Salīdzinot mūsu datus, kas iegūti, attīrot Latvijas PSR baltās smiltis, ar citu laboratoriju smilšu attīrīšanas rezultātiem (sk. 29. tabulu), jāatzīmē, ka šejienes smilšu attīrīšana un uzlabošana ar mūsu konstruētām ierīcēm nav noritējusi sliktāk.

Vislabākie rezultāti iegūti, lietojot hidromechanisko paņēmieni ar kratāmo galdu.

Pārbaudot kādas laboratorijas slidošās lentes tipa elektromagneta darbību Kuldīgas un Inčukalna smilšu attīrīšanā, neizdevās iegūt labākus rezultātus kā ar mūsu konstruēto veltņveidīgo elektromagnetu. Apstiprinājās uzskats, ka Latvijas PSR smilšu pilnīgai attīrīšanai elektromagnetiskie aparāti nav īsti piemēroti. Daudz nodrīgāki ir kratāmie galdi. Kādā rūdu koncentrēšanas laboratorijā atradās 2 tādi galdi (sk. 6. attēlu).



6. att. Kādas rūdas koncentrēšanas laboratorijas sistēmas kratāmais galds.

Galda izmēri: garums 160 cm, platums platākā galā 76 cm, šaurākā galā 35 cm, materiāla padošanas vietas platums 42 cm. Kratāmā galda virsa pagatavota no rievota linoleja. Rievu dziļums 3 mm, platums 9 mm, bet attālums 10 mm. Galda vibrācijas rada ar ekscentra palīdzību. Vibrāciju skaits 370 r/min, bet amplituda 5 mm. Vislabākos rezultātus varot iegūt ar tādu materialu, kam graudi vienādi ātri nosēžas ūdenī. Diezgan labi uz kratāmā galda tīrāms ar

Dažādu smilšu uzlabošanas operāciju 29. tabula
maksimālie rezultāti laboratorijas apstākļos

Nr. p. k.	Vietas nosaukums	Parauga Nr.	Operācijas	Frakcija	Frakcijas lielums %	Fe ₂ O ₃ %	Alzvaktāis Fe ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	Alzvaktāis TiO ₂ %
1	Lilaste	79	dab. par.	dab. par.	100	0,08	—	—	—
			0,6—0,3 mm	0,6—0,3 mm	30	0,045	43,75	—	—
			Mazgāšana	dab. par.	80	0,07	12,5	—	—
			Ķīmiskā apstrādāšana	"	97	0,055	31,15	—	—
			Magnetizēšana	a+b	75	0,039	51,25	—	—
			Mazgāšana, magnetizēšana	a+b	55	0,037	53,75	—	—
			Ķīmiskā apstrādāšana, magnetizēšana	a+b	61	0,036	55,0	—	—
			Magnetizēšana, ķīmiskā apstrādāšana	a+b	72	0,034	57,5	—	—
			dab. par.	dab. par.	100	0,111	—	—	—
			4+7	4+7	61	0,034	—	—	—
2	Inčukalns	31	dab. par.	dab. par.	100	0,09	—	—	—
			0,6—0,2 mm	0,6—0,2 mm	87	0,097	+7,8	—	—
			Mazgāšana	dab. par.	80	0,086	4,4 ³	—	—
			Ķīmiskā apstrādāšana	"	99	0,066	26,7	—	—
			Magnetizēšana	"	75	0,045	50,0	—	—
			Mazgāšana, magnetizēšana	a+b	—	0,042	54,4	—	—
			Ķīmiskā apstrādāšana, magnetizēšana	a	83,75	0,035	61,2	—	—
			Magnetizēšana, ķīmiskā apstrādāšana	a	83,75	0,031	65,6	—	—
			dab. par.	dab. par.	100	0,031	—	0,01	—
			0,6—0,2 mm	0,6—0,2 mm	91	0,027	12,9	0,007	30
Mazgāšana	"	90	0,027	12,9	0,007	30			
Ķīmiskā apstrādāšana	"	80	0,017	45,2	0,004	60			
Magnetizēšana	a+b	80	0,021	32,3	0,008	20			
Ķīmiskā apstrādāšana, magnetizēšana	a+b	73,4	0,015	51,6	nav	100			
Mazgāšana, magnetizēšana	a	40	0,017	45,2	0,004	60,0			
Magnetizēšana, ķīmiskā apstrādāšana	a+b	80	0,012	61,3	nav	100			
4	Dzelda	161	dab. par.	dab. par.	100	0,042	—	—	—
			0,6—0,2 mm	0,6—0,2 mm	88,5	0,044	+4,7	—	—
			Mazgāšana	dab. par.	92,0	0,032	24,8	—	—
			Ķīmiskā apstrādāšana	"	98,0	0,018	57,15	—	—
			Magnetizēšana	c	29,3	0,034	19,0	—	—
			Mazgāšana, magnetizēšana	a+b	56	0,024	42,9	—	—

Nr. p. k.	Vietas nosaukums	Parauga Nr.	Operācijas	Frakcija	Frakcijas lielums %	Fe ₂ O ₃ %	Aizvācītais Fe ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	Aizvācītais TiO ₂ %
5	Dzelda	161	Ķīmiskā apstrādāšana, magnetizēšana	a	83,8	0,018	50,0	—	—
			Magnetizēšana, ķīmiskā apstrādāšana	a	—	0,016	47,6	—	—
			Hidromech. attīrīšana	dab. par. 3	100	0,065	—	—	—
6	Kuldīga	127	Hidromech. attīrīšana	dab. par. 0.2—0,15 mm	100	0,114	—	—	—
			Sijāšana	a	16,4	0,081	28,9	—	—
			Ķīmiskā apstrādāšana	dab. par. a	98,5	0,08	29,0	—	—
			Magnetizēšana	a	46,0	0,084	26,3	—	—
			Ķīmiskā apstrādāšana, magnetizēšana	a	47,5	0,066	42,1	—	—
			Magnetizēšana, ķīmiskā apstrādāšana	a	46	0,055	51,75	—	—
7	Bāle	38	Hidromech. attīrīšana	dab. par. 2+3	100	0,128	—	—	—
			Hidromech. attīrīšana	2+3	64	0,068	—	—	—
			Ķīmiskā apstrādāšana	dab. par. a	100	0,061	—	—	—
			Magnetizēšana	b	95,0	0,054	11,5	—	—
			Ķīmiskā apstrādāšana, magnetizēšana	a+b	30,0	0,041	32,8	—	—
			Magnetizēšana, ķīmiskā apstrādāšana	a	77,5	0,039	36,1	—	—
8	Krāslava	265	Magnetizēšana, ķīmiskā apstrādāšana	dab. par. 2+3	100	0,032	47,6	—	—
			Magnetizēšana	dab. par. 2+3	100	0,104	—	—	—
			Magnetizēšana, ķīmiskā apstrādāšana	2+3	70	0,031	29,0	—	—
			Magnetizēšana	dab. par. a	100,0	0,144	—	—	—
			Magnetizēšana, ķīmiskā apstrādāšana	"	95,0	0,045	68,8	—	—
			Magnetizēšana	b	—	0,036	75,0	—	—
8	Rīgas Jūrmala	56	Magnetizēšana, ķīmiskā apstrādāšana	dab. par. a+b	98,0	0,054	62,5	—	—
			Magnetizēšana	a+b	61,2	0,043	70,0	—	—
			Magnetizēšana, ķīmiskā apstrādāšana	a+b	77,5	0,039	36,1	—	—
			Magnetizēšana	—	—	0,033	77,2	—	—
			Magnetizēšana, ķīmiskā apstrādāšana	dab. par. a	—	0,222	—	—	—
			Magnetizēšana	"	99,6	0,23	—	—	—
8	Rīgas Jūrmala	56	Magnetizēšana, ķīmiskā apstrādāšana	a+b	48,3	0,135	48,1	—	—
			Magnetizēšana	dab. par. a+b	99,6	0,32	—	—	—
			Magnetizēšana, ķīmiskā apstrādāšana	a+b	64,2	0,114	53,3	—	—
			Magnetizēšana	a	25	0,123	40	—	—
			Magnetizēšana, ķīmiskā apstrādāšana	a	—	0,096	56,8	—	—
			Magnetizēšana	a	—	0,096	56,8	—	—

sietiem škirots materials, turklāt vislabāk tāds, kam graudi lielāki par 1 mm. Ar vienu no kratāmiem galdiem izdarījām Kuldīgas un Inčukalna smilšu attīrīšanas mēģinājumus. Attīrīšanai no katra parauga ņemts 1 kg caur rupju sietu atsijātu smilšu. 1 kg Kuldīgas smilšu deva 16,65 g koncentrāta (1,7%), kas saturēja ļoti daudzus kvarca graudus ar smago minerālu graudu piejaukumu. Pēc izskata koncentrāts bija ļoti gaišs. 1 kg Inčukalna smilšu saturēja 29,37 g smagā koncentrāta (2,9%), kas pēc izskata bija tumšā, iesarkani pelēkā krāsā, ar daudziem smago minerālu graudiem. Bez tam no Inčukalna smilšu parauga ieguvām 1,73 g (0,2%) vizlas koncentrāta, kam pārsvarā bija gaiša vizla (muskovīts). Analizējām attiecīgos paraugus un bez tam vēl 2 smilšu paraugus, kas bija ievākti kādā stikla fabrikā. Rezultāti sakopoti 30. tabulā.

Paraugu apzīmējumi:

280 — PSRS smiltis baltam stiklam,

279 — Holandes smiltis kristalstiklam,

120 — kādā rūdas koncentrēšanas laboratorijā pētītās smiltis ar 0,128% Fe_2O_3 un 0,139% TiO_2 ,

22 — kādā rūdas koncentrēšanas laboratorijā pētītās smiltis ar 0,195% Fe_2O_3 un 0,15% TiO_2 .

30. tabula

Apzīmējums	Ķīmiskā analīze		Mechaniskā analīze — graudu \varnothing milimetros					
	Fe_2O_3 %	TiO_2 %	1,02 %	1,02—0,6 %	0,6—0,3 %	0,3—0,2 %	0,2—0,1 %	0,1 %
280	0.025	0.058	0.2	0.1	0.8	35	63.2	0.1
279	0.007	0.034	0.0	0.0	5.5	52.7	41.8	0.0
120	0.078	0.049	0.0	0.0	0.0	0.5	99	0.5
22	0.069	0.064	0.0	0.0	1.2	27	71.2	0.6

Ķīmiskās analīzes norāda, ka kādā rūdas koncentrēšanas laboratorijā lietotā attīrīšanas metode nedod labākus rezultātus par šeit konstruēto aparātu.

Vērtējot dažādus smilšu attīrīšanas paņēmienus, jāatzīmē, ka flocaijas paņēmieni pēc iegūtajiem rezultātiem nevar ieteikt, tāpat arī sijāšanu, jo praktiski var lietot tikai samērā rupjus sietus. Mazgāšana ar ķimikālijām gan dod labus rezultātus, bet tā piemērota tikai atsevišķam smilšu tipam, kur graudiņi aplīpuši ar mālainām vielām, kurās atrodas lielāks daudzums dzelzs savienojumu. Tāds pats trūkums ir arī mazgāšanai ar ūdeni. Labvēlīgos apstākļos rūpniecībā varētu lietot magnetizēšanas vai hidromechanisko smilšu tīrīšanas metodi. Šīm metodēm ir tā priekšrocība, ka tās bez kaitīgo piemaisījumu separēšanas izdara arī graudu frakcionēšanu pēc lie-

luma, tā dodot iespēju iegūt vēlāmā rupjuma materialu. Hidromechaniskais attīrītājs bez rupjo, putekļaino un smago dzelzs un titana savienojumus saturošo graudu atdalīšanas graudus arī nomazgā no pielipušajām mālainajām vielām.

19. un 31. tabulas dati rāda, kādā mērā Latvijas PSR smiltis attīrītas laboratorijas apstākļos ar kratāmo galdu.

31. tabula

Laboratorijā ar kratāmo galdu attīrīto dažādu smilšu vistīrākās frakcijas lielums un Fe_2O_3 , kā arī TiO_2 saturs

Nr. p. k.	Vietas nosaukums	Parauga Nr.	Frakcijas Nr.	Frakcijas lielums %	Fe_2O_3 %	TiO_2 %	Al ₂ O ₃ saturs Fe_2O_3 %	Piezīmes
1	Lilaste	84	dab. par. 7	100 37	0.111 0.025	—	77,5 —	sk. 17. tabulu
2	Dzelda	151	dab. par. 6+7	100 28	0.065 0.01	—	85 —	sk. 19. tabulu
3	Bāle	41	dab. par. 3	100 41	0.058 0.032	—	44,8 —	sk. 19. tabulu
4	Ranka		dab. par. 3	100 27	0.163 0.072	0.123	55,8 —	sk. 20. tabulu
5	Kuldīga	229	dab. par. 3	100 49	0.128 0.063	—	50,7 —	sk. 24. tabulu

Redzams, ka vislabāk attīrītas Dzeldas un Šķērveles smiltis.

Fabrikā izdarītie mēģinājumi rāda, ka līdz ar Fe_2O_3 samazināšanos smiltis samazinās arī TiO_2 daudzums. Pēdējais gandrīz vienmēr mazāks par Fe_2O_3 daudzumu. Iegūtie rezultāti sakopoti 32. tabulā.

Salīdzinot šos rūpniecības apstākļos iegūtos rezultātus ar laboratorijā iegūtajiem rezultātiem, jāatzīmē, ka rūpniecības apstākļos smilšu attīrīšana ar kratāmo galdu ir notikusi pilnīgāk.

Apskatot visus rezultātus, varam secināt:

1. Ar dažādām laboratorijas metodēm attīrot dažādu vietu smiltis, iegūst dažādas tīrības pakāpes smiltis.
2. Ja smilšu graudiņi aplipuši ar Fe saturošiem savienojumiem, tad attīrīšanā labus rezultātus iegūst ar ķīmiskās attīrīšanas, mazgāšanas un hidromechaniskiem paņēmieniem.
3. Ja smiltis satur ar Fe savienojumiem bagātus mineralus, tad attīrīšanā labus rezultātus dod arī magnetiskās separēšanas lietošana (piemēram, Rīgas Jūrmalas smiltis).
4. Visas baltās smiltis labi var attīrīt ar hidromechanisko paņēmieni — kratāmo galdu.
5. Mūsu laboratorijas apstākļos iegūtie rezultāti nav sliktāki par citās laboratorijās iegūtiem rezultātiem.

6. Visu aplūkoto vietu balto smilšu attīrīšanai rūpniecības apstākļos visizdevīgākais ir hidromechaniskais paņēmieni. Ar šo paņēmieni dažādu apvidu: Lilastes, Bāles, Kuldīgas, Dzeldas un Šķērveles smiltīs Fe_2O_3 saturu var samazināt par 50—77%.

32. tabula

Fabrikas apstākļos ar kratāmo galdu attīrīto dažādu smilšu Fe_2O_3 saturs un Fe_2O_3 daudzums vistīrākā frakcijā

Nr. p. k.	Vietas nosaukums un parauga apzīmējums	Parauga nosaukums	Daudzums %	Fe_2O_3 %	Aizvāktais Fe_2O_3 %
1	Lilaste	dabiskais paraugs	100	0.152	—
		attīrītais ..	80	0.07	54
		vistīrākais 17. frakcijā	11.9	0.049	68
2	Bāle B. t.	dabiskais paraugs	100	0.119	—
		attīrītais ..	95	0.045	62
		vistīrākais 14. frakcijā	—	0.039	67
3	Bāle B. v.	dabiskais paraugs	100	0.088	—
		attīrītais ..	80	0.035	60
		vistīrākais 14. frakcijā	—	0.030	66
4	Kuldīga K. I	dabiskais paraugs	100	0.131	—
		attīrītais ..	90	0.055	58
		vistīrākais 13. frakcijā	—	0.049	63
5	Kuldīga K. II	dabiskais paraugs	100	0.115	—
		attīrītais ..	90	0.09	22
		vistīrākais 14. frakcijā	—	0.084	27
6	Dzelda un Šķērvele I-1-1	dabiskais paraugs	100	0.109	—
		attīrītais ..	95	0.025	77
		vistīrākais 2. frakcijā	—	0.02	82
7	Dzelda un Šķērvele I-2-1	dabiskais paraugs	100	0.065	—
		attīrītais ..	80	0.025	62
		vistīrākais 14. frakcijā	—	0.011	83
8	Dzelda un Šķērvele I-2-2	dabiskais paraugs	100	0.041	—
		attīrītais ..	90	0.02	50
		vistīrākais 14. frakcijā	—	0.008	81
9	Dzelda un Šķērvele II-1	dabiskais paraugs	100	0.032	—
		attīrītais ..	75	0.01	69
		vistīrākais 10. un 13. frakcijā	—	0.009	72

KOPSAVILKUMS

Sniegts literatūras pārskats par dažādiem smilšu attīrīšanas un uzlabošanas paņēmieniem vispārīgi, kā arī iegūtiem rezultātiem. Ar dažādiem paņēmieniem attīrot dažādas smiltis, dažādi autori ir atzīmejuši šādus rezultātus:

Nr. p. k.	Paņēmiena nosaukums	Aizvāktais Fe ₂ O ₃ %	Attīrītās daļas daudzums %	Fe ₂ O ₃ saturs attīrītajā daļā
1	Sijāšana	21—60	98—68	0,025—0,1
2	Vētišana	13—50	96—82	0,02 —0,1
3	Mazgāšana	35—77	98—84	0,02 —0,09
4	Flotācija	50		
5	Ķīmiska attīrīšana pēc Adamsa metodes	50—90	—	0,02 —0,03
6	Magnetiskā separēšana	28—92	99—97	0,01 —0,09
7	Hidromechaniskā attīrīšana ar kratāmiem galdiem	50—77	85—90	0,02 —0,03

Bij. ZBPI uzdevumā LVU Ķīmijas fakultates silikātu tehnoloģijas laboratorija noskaidroja sijāšanas, mazgāšanas, flotācijas, elektromagnetiskās separēšanas, ķīmiskās attīrīšanas pēc Adamsa metodes un hidromechaniskā paņēmiena piemērotību mūsu dažādo smilšu atradņu, devona, juras un kvartara smilšu attīrīšanai un granulometriskā sastāva uzlabošanai.

Pētījumu darbu veikšanai konstruēja spēcīgu rotējošu cilindrvēdīgu magnetu, flotācijas ierīci un kratāmo galdu 49×120 cm izmērā ar dažādām virsām.

Iegūtie rezultāti šādi (sīkāki dati atrodami 5., 7., 8., 10., 19., 31. tabulā):

Nr. p. k.	Paņēmiena nosaukums	Aizvāktais Fe ₂ O ₃ %	Attīrītās daļas daudzums %	Fe ₂ O ₃ % attīrītajā daļā
1	Sijāšana (vid. frakc. 0,6—0,2 mm)	3—31	65—87	0,03—0,09
2	Magnetiskā separēšana	26—52,8	80—46	0,02—0,08
3	Mazgāšana	5—68,8	80—95	0,03—0,09
4	Ķīmiskā attīrīšana pēc Adamsa metodes	0—62,5	95—99	0,02—0,08
5	Flotācija	0—40	—	—
6	Hidromechaniskā attīrīšana ar kratāmo galdu	27,7—75,7	41—89	0,02—0,06

Attīrītās smiltīs Al_2O_3 saturs nav samazinājies.

Pētījot smilšu attīrīšanas kombinētu paņēmieni —

- 1) mazgāšanas un magnetizēšanas,
- 2) ķīmiskās apstrādāšanas un magnetizēšanas,
- 3) magnetizēšanas un ķīmiskās apstrādāšanas un

4) flotācijas un ķīmiskās apstrādāšanas pēc Adamsa metodes nodarību smilšu uzlabošanai, noskaidrots, ka vislabākos rezultātus iegūst ar kombinēto magnetizēšanas un ķīmiskās apstrādāšanas paņēmieni — aizvākts 47,6—77,2% Fe_2O_3 .

Atzīmētie rezultāti norāda, ka mūsu laboratorijas apstākļos iegūtie dažādu smilšu attīrīšanas rezultāti ar paškonstruētām ierīcēm visumā nav sliktāki par citu pētnieku rezultātiem [4]. Hidromehāniskais attīrīšanas paņēmiens pie visiem pārbaudītajiem smilšu paraugiem gandrīz vienmēr dod vislabākos rezultātus. Tāpēc rūpniecības apstākļos pārbaudīja tikai šo metodi. Mēģinājumus izdarīja ar paškonstruēto 250×450 cm izmēru kratāmo galdu. Izmēģināja dažādus galda virsas rievējuma veidus. Par labāko izrādījās rievējums ar 5 mm dziļām, slīpām rievām (sk. 11. zīm.), galda kustību skaits 440—500 r/min, amplituda ±2—±6 mm, aparata jauda 1500—2000 kg stundā. Dažādu apvidu devona, juras un kvartara podzola baltās smiltis attīrot ar šo kratāmo galdu fabrikas apstākļos, aizvākts 22—83% Fe_2O_3 , turklāt iegūts 75—95% tādu smilšu, kam Fe_2O_3 saturs samazinājies par 22—77%. Vislabāk attīrāmas Dzeldas un Šķērveles ar kvarcu bagātās smiltis (sk. 32. tab.).

Iegūtie rezultāti norāda, ka rūpniecības apstākļos ar kratāmo galdu gūti vēl labāki rezultāti nekā laboratorijā un ka šis paņēmiens ieteicams Latvijas PSR balto smilšu attīrīšanai stiklrūpniecības un smalkkeramikas vajadzībām. No tirākām jūras formācijas smiltīm tādējādi var iegūt augstvērtīgas smiltis ar 0,01—0,02% Fe_2O_3 . Smilšu attīrīšana, ievērojot prāvos smilšu krājumus vairākās atradnēs un prāvo atkritumu daudzumu darbā, jāizdara raktuvēs.

ВОЗМОЖНОСТИ ОБОГАЩЕНИЯ БЕЛЫХ ПЕСКОВ ЛАТВИЙСКОЙ ССР РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

Ю. Эйдукс

ВЫВОДЫ

В работе дается обзор литературы по вопросам обогащения различных песков со сводкой достигнутых результатов. Применяемые многими исследователями различные методы обогащения в общем итоге дали следующие результаты:

№ п. п.	Метод	Количество удаленного Fe_2O_3 %	Выход песка %	Содержание Fe_2O_3 в обогащенном песке %
1	Отсеивание	21—60	98—68	0,025—0,1
2	Воздушная сепарация или отсеивание	13—50	96—82	0,02 —0,1
3	Промывание	35—77	98—84	0,02 —0,09
4	Флотация	50	—	—
5	Химическая очистка по методу Адамса	50—90	—	0,02 —0,03
6	Электромагн. сепарация	28—92	99—97	0,01 —0,09
7	Обогащение на сотрясательном столе	50—77	85—90	0,02 —0,03

Лабораторией технологии силикатов химического факультета ЛГУ была выяснена возможность обогащения песков из разных местонахождений Латвийской ССР — девонских, юрских и четвертичных. При этом были испытаны методы грохочения, промывки, флотации, химической очистки и электромагнитной сепарации. Для исследования были сконструированы цилиндрический вращающийся электромагнит, флотационная установка и качающийся стол 49×120 см с различными порифлениями. В результате опытов получены следующие результаты (более подробные данные см. табл. 5, 7, 8, 10, 19, 31):

№ п. п.	Метод	Количество удаленного Fe_2O_3 %	Выход песка %	Содержание Fe_2O_3 в обогащенном песке %
1	Грохочение (средн. фракц. 0,6—0,2 мм)	3—31	65—87	0,03—0,09
2	Магнитная сепарация	26—52,8	80—46	0,02—0,08
3	Промывка	5—68,8	80—95	0,03—0,09
4	Химическая очистка по методу Адамса	0,—62,5	95—99	0,02—0,08
5	Флотация	0—40	—	—
6	Обогащение на сотрясательном столе Вильфлея	27,7 —75,7	41—89	0,02—0,06

Содержание Al_2O_3 в обогащенных песках не уменьшилось. При исследовании пригодности комбинированных методов обогащения, а именно:

- 1) промывки и электромагнитной сепарации,
- 2) химической обработки и электромагнитной сепарации,
- 3) электромагнитной сепарации и химическ. обработки,
- 4) флотации и химической обработки по методу Адамса —

выяснено, что наиболее эффективным является комбинированный метод электромагнитной и химической обработки, которым удалено от 47,6 до 77,2% Fe_2O_3 .

Вышеприведенные данные показывают, что проведенное нами в лабораторных условиях на специально сконструированных установках обогащение песков разных месторождений дало хорошие результаты. Способ обогащения на сотрясательном столе при испытании всех образцов песка почти во всех случаях дал наилучшие результаты. Поэтому в промышленных условиях был испытан только этот метод. Испытания производились на построенном нами сотрясательном столе (250×450 см). Были испробованы разного вида нарифления. Наиболее эффективным оказалось косое нарифление глубиной 5 мм (см. рис. 5) при 440—450 качаниях в минуту и амплитуде ± 2 — ± 6 мм. Производительность аппарата при этом составляла 1 500—2 000 кг/час. При обогащении девонских, юрских и четвертичных подзольных песков на этом столе в заводских условиях было удалено 22—83% Fe_2O_3 и в то же время получено 75—95% песков, содержание Fe_2O_3 у которых снизилось на 22—77%. Лучше всего поддаются обогащению кварцевые пески района Дзелда и Шкервеле.

Полученные результаты показывают, что применение сотрясательного стола в заводских условиях дало лучшие результаты, чем в лабораторных, и, таким образом, этот способ очистки песков месторождений Латвийской ССР для нужд стекольной и тонкокерамической промышленности является наиболее рекомендуемым. Наиболее чистые юрские пески, обогащенные этим способом, могут дать высококачественный материал с содержанием Fe_2O_3 — 0,01—0,02%.

Обогащение песка, учитывая мощность наших месторождений и значительное количество отходов, следует организовывать на месторождениях.

L I T E R A T U R A

1. Барденко А. Д., Обогащение кварцевых песков Часовярского месторождения, «Стекл. пром.», 1940, 9—10, 5—8.
2. Безбородов М. А. и Завялов Н. Д., Опыты по обогащению сыского песка» (Центр. лабор. Лентреста), «Керамика и стекло», 1936, I, 28—31.
3. Годэн А. М., Флотация, 1934;
Основа обогащения полезных ископаемых, 1946.
4. Житомирская Э. З. и Степанова Е. Н., Исследование обогатимости песков Великодворского месторождения, «Стекл. и керам. пром.», 1947, № 7, стр. 17—18.
5. Житомирская Э. З., Обогащение стекольных песков, «Стекл. и керам. пром.», 1947, № 9, стр. 1—3.
6. Житомирская Э. З., Типовые установки для обогащения стекольных песков, «Стекло и керамика», 1949, № 4, стр. 5—7.
7. Жуковский Г. Ю., Житомирская Э. З. и Родин С. В., Обезжелезивание песков механическими способами, «Керамика и стекло», 1936, № 3, стр. 21—41.
8. Жуковский Г. Ю., Житомирская Э. З., Аэродинамическая труба как аппарат для обезжелезивания стекольных песков и их классификаций для абразивных целей, «Керамика и стекло», 1937, № 7, стр. 19—22.
9. Жуковский Г. Ю., Родин С. В., Житомирская Э. З., Магнитная сепарация кварцевых стекольных песков, «Керамика и стекло», 1937, № 7, стр. 16—19.
10. Китайгородский И. И. и Ланде Л. С., Химическое обогащение кварцевых песков, глин и каолинов, «Керамика и стекло», 1933, № 5, стр. 7—10.
11. Китайгородский И. И. и Сентюрин Г. Г., Обогащение кварцевых песков измененным методом Адамса, «Керамика и стекло», 1936, № 4, стр. 26—27.
12. Kitaigorodsky I. I. and Lande L. S., Reducing iron content of sands and clays, *Glass*, 13. 1. 8.—17 (1936.) ref. Rekasilit., Nr. 3609, F.
13. Лившиц М. А., Новый способ обезжелезивания песков, «Керамика и стекло», 1937, № 1, стр. 10—11.
14. Лященко П. В., Гравитационные методы обогащения, 1940.
15. Требования промышленности к качеству минерального сырья, выпуск 2 — песок кварцевый, 1946.
16. Цехомский А. М. и Фридман С. Е., Обогащение стекольных песков, «Стекл. пром.», 1939, № 8—9, стр. 16—18.
17. Эйгелес М. А., Теоретические основы флотации несulfидных минералов, 1950.
18. Eiduks J., Pētījumi par baltām smiltīm līdz 1946. g., ZA Ģeoloģijas un ģeografijas instituta raksti, I, 1947.
19. Eiduks J. un Jansons A., Podzola smiltis Rīgas apkārtnē, ZA Ģeoloģijas un ģeografijas instituta raksti, I, 1947.
20. Эйкен А., Электрические и магнитные способы разделения материалов, Смешивание материалов, ОНТИ, 1938.
21. Adams F., Journ. Soc. Glass-Technol., 19. 74. 118—124 ref. Chem. Zbl., I, 2173, 1936.
22. Ясюкевич С. М., Обогащение руд, 1947.

PAR APDEDZINĀTA ĢIPŠA SAISTIŠANĀS PALĒNINĀTĀJIEM

J. Eiduks un N. Brakšs

IEVADS

Praksē nereti jo ievērojamas grūtības sagādā apdedzināta ģipša javas ātra sacietēšana. Tādēļ rodas prasība pēc paņēmieniem, kas dotu iespēju šo ģipša javu saistišanās laiku piemērot ikreizējām vajadzībām. Lai šo mērķi sasniegtu, jāizmeklē tādas aktīvas vielas, kas, ģipsim piejauktas, spētu ģipša javas saistišanās procesu palēnināt. Ka šāda iespēja principā pastāv, to rādījuši, piemēram, jau agrāk izdarītie P. Budņikova [1, 2] un F. Velča [3] pētījumi, kuros noskaidrots, ka dažādu vielu klātbūtne ģipša javai sacietēšanas ātrumu spēj gan palēnināt, gan paātrināt.

P. Budņikovs norāda, ka, pieliekot palēninātājus apdedzinātam ģipsim, tā saistišanās palēninās tāpēc, ka samazinās ģipša šķīdība, mainās ģipša gela koagulēšanas ātrums un dažos gadījumos rodas dubultsavienojumi.

F. Velčs atzīmē, ka palēninātāji visumā samazina sacietējušā ģipša mehānisko izturību un ietekmē ģipša tilpuma maiņu sacietēšanā. Tā dažu palēninātāju klātbūtne tilpums sacietēšanā nevis pieaug, bet samazinās.

Ievērojot jautājuma praktisko nozīmi un to apstākli, ka literatūrā atrodamajiem publicējumiem bija vairāk vai mazāk tikai tīri teoretisks raksturs*, šā darba autori uzstādīja sev konkrētāku mērķi — mēģināt atrast tādas ģipša saistišanās ātruma palēninātājus, kas tiklab cenu, kā arī īpašību ziņā spētu apmierināt prakses prasības un vajadzības. Pētījumi sevišķi svarīgi arī tādēļ, ka šejienes ģipša rūpniecībai savā laikā bija radušās grūtības ģipša izlietošanai tirgū tieši ražotā produkta pārāk lielā saistišanās ātruma dēļ. Tādēļ vajadzēja atrast paņēmienus un līdzekļus šā trūkuma novēršanai.

Šis darbs uzskatāms kā ievads plašākiem sistematiskiem pētījumiem par palēninātājiem. Minētie pētījumi J. Eiduka vadībā veikti Latvijas Valsts universitātes Ķīmijas fakultātes silikātu tehnoloģijas laboratorijā vairāku gadu laikā. No tiem daļa jau publicēta [6, 7].

* 1949. gadā praktiska rakstura darbus gan ir publicējuši D. Burovcevs un G. Kopeļanskis [4], kā arī G. Buļičevs un M. Siņavins [5].

EKSPERIMENTALĀ DAĻA

1. APDEDZINĀTA ĢĪPŠA SAISTĪŠANĀS LAIKA PALĒNINĀTĀJI

Turpmāk apskatīto pētījumu gaitā vispirms izdarīta virkne informatīva rakstura mēģinājumu nolūkā noskaidrot dažādu vielu grupu ietekmi uz ģipša saistīšanās ātrumu, ņemot tās tādos daudzumos, kas varētu atbilst prakses vajadzībām. Darba metodika bija šāda:

Iesvērtais pārbaudāmās vielas daudzums izšķīdināts (vai mazākas šķīdības gadījumā uzduļķots) 100 g ūdens, kurā pēc tam iekaisīts zemāk aprādītais ģipša daudzums. Iegūtā java pēc izjaukšanas izlieta uz stikla plāksnes. Pēc tam iegūto javas plāceni ar nazi ik 15 sekundēs griežot, noteikts tās liešanas (dažreiz arī gludināšanas) laiks, kā tas parasti tiek praktizēts vienkāršā ģipša pārbaudē [6]. Mēģinājumos lietots Rīgas ģipša fabrikas Lešes iekārtā svaigi apdedzināts drūzu ģipsis (Nr. 2) ar šādām īpašībām:

CaSO ₄ saturs — 91,2 ⁰ / ₀ ; H ₂ O — 6,7 ⁰ / ₀ ; piemaisījumi	2,1 ⁰ / ₀
Iekaisīšanas daudzums	122 g
Liešanas laiks (I)	5,0 min.
Saistīšanās sākums (II)	11 "
Gludināšanas laiks (III)	13 "
Saistīšanās beigas (IV)	16 "
Stiepes pretestība pēc 24 stundām (pie iekaisīj. daudz. — 122 g)	7,7 kg/cm ²
Stiepes pretestība pēc 7 dienām	14,0 "
Atlikums uz sieta Nr. 30 (900 acis/cm ²)	1,2 ⁰ / ₀
Atlikums uz sieta Nr. 70 (4900 acis/cm ²)	3,4 ⁰ / ₀

Pārbaudēs iegūtie rezultāti sakopoti 1. tabulā.

1. tabula

Dažādu vielu ietekme uz apmetuma ģipša liešanas laiku
(122 g ģipša Nr. 2 + 100 g ūdens)

V i e l a	Daudzums % (no ģipša svara)	Liešanas laiks minūtēs
Ģipsis Nr. 2 bez piedevām	—	5.0
700 ⁰ apdedz. ģipsis	33.0	4.0
7000 ⁰ apdedz. ģipsis	50.0	4.5
Ābolskābe	0.05	23—24
"	0.025	10.5—11.0
Citronskābe	0.1	32.0*
"	0.05	9.5

* Java ievērojami sašķīdinās.

V i e l a	Daudzums % (no ģipša svara)	Liešanas laiks minutēs
Citronskābe	0.025	7.0
Vinskābe	0.1	6.5
"	0.05	5—5.5
H ₃ PO ₄	0.2	6.0
NaH ₂ PO ₄	1.0	11.5
Superfosfats	2.0	7.0
"	5.0	8.5
KHSO ₄	1.0	2.5
KHC ₄ H ₄ O ₆	3.0	4.0
K ₂ H ₂ Sb ₂ O ₇	1.0	5.0
Na ₃ PO ₄	1.0	12.0
Na ₃ PO ₄	0.5	9.5
K ₃ PO ₄	0.5	25.0
Diamonijhidrogenfosfats	0.5	30.0
"	0.2	11.5
"	0.1	7.0
Na-pirofosfats	0.2	5.5
Na-tartarats	1.0	5.0
Na ₂ SO ₄	1.0	3.5
(NH ₄) ₂ SO ₄	1.0	3.5
KAē-alauns	1.0	5.0
Na ₂ SO ₃	2.0	6.0
BaCl ₂	1.0	5.0
CaCl ₂	1.0	6.0
(NH ₄) ₂ CO ₃	0.5	17.5
(HN ₄) ₂ CO ₃	0.2	13.5
Na ₂ CO ₃	1.0	9.0
Na ₂ CO ₃	0.5	8.5
Na ₂ B ₄ O ₇	1.0	23.5
Na ₂ B ₄ O ₇	0.5	5.5
NH ₄ -citrats	0.1	29—34
NH ₄ -citrats	0.03	7.0
Ca(CH ₃ COO) ₂	0.5	11.5
Na ₂ SiO ₃	0.5	4.5
CaO	3.0	6.0
CaO	1.0	5.0
Apdedzin. magnezīts	5.0	4.0
" dolomīts	3.0	5.0
Na ₂ CO ₃ +CaO	1.0+1.0	19.0
Na ₂ CO ₃ +CaO	0.5+1.0	9.0
Na ₂ CO ₃ +CaO	0.2+1.0	7.0
Na ₂ SiO ₃ +CaO	1.0+1.0	4.5
Na ₂ B ₄ O ₇ +Na ₂ HPO ₄	0.5+0.5	8.0
Talks	5.0	4.5
Ca-kazeinats	0.5	12.5*
Preparats Nr. 1	0.1	11.0

* Novērojama putošanās.

Kā no tabulā minētajiem skaitļiem redzam, izmēģināto vielu grupā kaut cik ievērojamu ģipša saistīšanās ātruma samazinājumu rada tikai samērā neredzamas vielas, piemēram, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ un Na_2CO_3 tīrā veidā un maisījumā ar CaO , tāpat boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), Ca-acetats un jo īpaši fosfāti. Raksturīgi turklāt, ka pati fosforskābe H_3PO_4 darbojas vājāk nekā tās sāļi. Sulfāti (KHSO_4 un Na_2SO_4) savukārt darbojas kā ģipša saistīšanās paātrinātāji.

Sevišķu aktivitāti izmēģināto vielu starpā uzrāda citronskābe. Jau 0,025% liela tās piedeva palielina ģipša liešanas laiku par 100%. Jāpiezīmē turklāt, ka ģipša java citronskābes klātbūtnē kļūst ļoti šķidra, ar mazu viskozitāti.

Visaktivākā apmetuma ģipša saistīšanās ātruma palēninātāja izrādījās ābolskābe, kamēr vīnskābes palēninātāja darbība ir vāja.

Relatīvi diezgan aktīvs izrādījās arī Ca-kazeīns. Kā negatīva īpašība šim palēninātājam jāatzīmē ģipša javas putošana maisot.

Redzams, ka liela aktivitāte ģipša saistīšanās ātruma palēnināšanā ir arī dažiem olbaltumu skaldproduktiem (preparāts Nr. 1, sk. turpmāk).

Techniski lietojamiem ģipša saistīšanās ātruma palēninātājiem jāatbilst šādām prasībām: 1) tiem jābūt viegli pieejamiem un pietiekami lētiem, 2) to palēninātājam īpašībām jāuzglabājas nemainītām ilgāku laiku, un 3) tie nedrīkst pasliktināt ģipša tehniskās īpašības. Pats par sevi saprotams, ka visas šīs prasības spēj apmierināt tikai samērā neredzamas vielas.

Viena no svarīgākajām ģipša īpašībām ir tā mechaniskā izturība. Tādēļ arī turpmākais darba uzdevums bija vispirms noskaidrot, kā katrs no aktivākajiem iepriekš izmēģinātajiem palēninātājiem ietekmē ģipša stiprību.

2. tabula

Dažādu palēninātāju ietekme uz ģipša mechanisko stiprību
(122 g ģipša Nr. 2 + 100 g H_2O)

P i e d e v a s	Daudzums % (no apdedzināta ģipša)	Liešanas laiks minutēs	Stiepes pretestība pēc 3 dienām kg/cm ²
Apdedzināts ģipsis Nr. 2	0	5	7,9
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaO}$ (1 : 1)	2,0	19	2,85
Na_2CO_3	0,5	8,5	4,1
Na_2CO_3	1,0	9	2,85
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaO}$ (1 : 2)	1,5	9	3,9
Na_2HPO_4	1,0	11,5	8,0
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	1,0	23,5	9,9
Superfosfats	5,0	8,5	11,1
Na_3PO_4	0,5	9,5	7,1
Preparāts Nr. 1	0,1	11,0	8,4

Šim nolūkam no apdedzināta ģipša javas izgatavoti astotnieki ar un bez palēninātāju piedevām un noteikta to stiepes pretestība. Mēģinājumos iegūtos rezultātus rāda 2., 3. un 4. tabula, turklāt pēdējā gadījumā noteikts arī astotnieku svara zudums līdzīgos žūšanas apstākļos, lai vienlaicīgi konstatētu, kā palēninātāju piedevas ietekmē ģipša javas žūšanu (4. tabula).

3. tabula

Dažādu palēninātāju ietekme uz ģipša mehānisko stiprību
(125 : 100)

Palēninātājs	Palēninātāja daudzums %	Liešanas laiks minūtēs	Stiepes pretestība pēc 7 dienām kg/cm ²
Apmetuma ģipsis	0	4	15
Citronskābe	0,044	10	13
"	0,088	32	12
"	0,222	35	—
Vīnskābe	0,088	8	20
"	0,222	7	13
B(OH) ₃	0,88	4	—
KHF ₂	1,78	2	9,5
Cukurs	1,78	3,5	9,5
Ciete	1,78	4	—
Dekstrīns	1,78	6	—
Kaulu lime	0,4	—	17
CaCO ₃	1,78	4	—
Na ₃ PO ₄	0,88	13	4,5
Na ₂ PO ₄	1,78	30	—
Na ₂ SO ₃	1,78	6	—
Na ₂ CO ₃	1,78	7	3
Na ₂ CO ₃ + CaO (1:1)	0,44 + 0,44	13	—

4. tabula

Dažādu palēninātāju ietekme uz ģipša mehānisko stiprību
(java: 140 g ģipša Nr. 2 + 100 g H₂O)

Piedevas	Daudzums % (no apdedzināta ģipša)	Liešanas laiks minūtēs	Stiepes pretestība kg/cm ² pēc		Svara zudums % pēc	
			24 stundām	7 dienām	24 stundām	7 dienām
Apdedzināts ģipsis Nr. 2	0	4—4,5	9,75	18,5	11,2	32,0
Na ₃ PO ₄	0,5	7,5—8,0	8,3	14,0	11,6	32,2
Superfosfats	5,0	9—9,5	11,4	19,0	12,2	27,6
Diamonijhidrogenfosfats	0,2	11—12	8,15	15,5	12,15	31,7
Citronskābe	0,025	7,5	8,45	15,0	—	—
Ca-kazeinats	0,5	11,5	9,9	18,5	12,6	30,8
Preparāts Nr. 1	0,1	11	9,4	18,0	12,75	31,9

4. tabulas dati rāda, ka ģipša stiprību lielā mērā samazina Na_2CO_3 un $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaO}$ piedevas. Tādēļ arī šo vielu pielietošana ģipša saistīšanās ātruma palēnināšanai atkrīt pati par sevi. Tāpat stiprību, gan mazā mērā, samazina arī Na_3PO_4 un citronskābe. Stiprības pieaugumu savukārt uzrāda ģipša paraugi ar superfosfata un $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ piedevām. Šo vielu praktisku pielietošanu zināmā mērā kavē tas apstākļi, ka ģipša liešanas laika pagarināšanai līdz vēlamai robežai ir vajadzīgi samērā lieli šo piedevu daudzumi. Par praksei piemērotāko ģipša saistīšanās ātruma palēninātāju no aplūkotajām neorganiskajām vielām, pēc autoru ieskatiem, būtu jāuzlūko diamonijhidrogenfosfats, kas ir samērā aktīvs, pietiekami lēts un viegli pieejams produkts, un tā piedeva pārāk neietekmē arī ģipša mehāniskās īpašības.

No organiska rakstura savienojumiem savukārt, kā tas izriet no iepriekšējo tabulu datiem, praksē ievēriību var saistīt preparāti, kas atvasināti no limes un kazeīna (piemēram, preparāts Nr. 1 un Cakazeināts), kā produkti, kas iegūstami no samērā lētām šejienes izejvielām, ir ļoti aktīvi un praktiski nepasliktina arī ģipša mehānisko stiprību. Turpmāko pētījumu nolūks nu bija tuvāk noskaidrot minēto vielu praktisko noderību ģipša saistīšanās laika palēnināšanai.

2. MĒĢINĀJUMI AR DIAMONIJDROGENFOSFATU — $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

Palēninātāja piemaisīšana ģipsim iespējama divējādos veidos: pirms un pēc ģipša apdedzināšanas. Pirmajam darba veidam ir zināmas priekšrocības tajā ziņā, ka, to lietojot, atkrīst specialas palēninātāja piemaisīšanas operācijas, kādas nepieciešamas otrajā gadījumā, lai palēninātājs būtu sadalīts visā ģipša masā vienmērīgi.

Piemaisot palēninātāju pirms ģipša apdedzināšanas, ģipša malšana un apdedzināšanā varētu notikt arī šā palēninātāja vienmērīga izmācīšana visā ģipša masā. Šāds darba veids savukārt prasa, lai lietojamais palēninātājs būtu pietiekami temperatūras izturīgs resp. lai tā aktivitāte ģipša apdedzināšanā nesamazinātos. Šajā sakarā arī izdarīti daži turpmāk aprakstīti mēģinājumi, lai noskaidrotu diamonijhidrogenfosfata izturēšanos paaugstinātās temperatūrās, t. i., tādās temperatūrās, kādas ir ražošanas procesā.

Šajā nolūkā vispirms tūgēli iesvērts 2—3 g diamonijhidrogenfosfata un karsēts:

I paraugs (iesvars 3,0118 g) apm. 200° C	150 min.
II „ („ 1,996 g) „ 400—500° C	45 min.

Svara zudums karsēšanā pirmajā gadījumā 16,8% (0,5044 g), otrajā — 37,5% (0,7486 g). Noteicot izkarsēto preparātu aktivitāti

(kas attiecināta uz 0,25 g nekarsētas vielas jeb 0,2% no javā lietotā ģipša daudzuma), iegūti šādi rezultāti:

122 g ģipša + 100 g H₂O + 0,21 g prep. I, lieš. laiks 12—12,5 min.
 122 g „ + 100 g H₂O + 0,16 g „ II „ „ 14,0 min.

Salīdzinot šos skaitļus ar tāda paša sastāva ģipša javas liešanas laikiem ar 0,2% nekarsēta diamonijhidrogenfosfata piedevu, kādi citos mēģinājumos atrasti robežās no 11,5 līdz 14 minūtēm, jāsecina, ka karsēšana minētajos nosacījumos nav praktiski mainījusi tā aktivitāti.

Tālāk vajadzēja noskaidrot diamonijhidrogenfosfata izturēšanos karsēšanā ģipša klātbūtnē. Šim nolūkam iesvērti divi diamonijhidrogenfosfata paraugi à 0,250 g, vienu no tiem sajaucot ar 2 g apdedzināta ģipša Nr. 2. Abi paraugi žāvējamā skapī divas stundas karsēti 190° temperatūrā.

Noteicot lietošanas laiku abiem preparātiem ar javu 122 g ģipša + +100 g H₂O, palēninātāja paraugam ar ģipša piedevu tas atrasts 19—19,5 minūtes, bet bez ģipša piedevas 20,5—21 minūti.

Salīdzinājumam nosakot liešanas laiku divos paralelos mēģinājumos ar 0,250 g nekarsēta diamonijhidrogenfosfata un 122 g ģipša Nr. 2 + 100 g H₂O, palēninātāju iepriekš ūdenī izšķīdinot, atrada 16—16,5 un 18 minūtes resp. vidēji ap 17 minūtes. No šiem skaitļiem jāsecina, ka diamonijhidrogenfosfata aktivitāte nesamazinās arī karsēšanā maisījumā ar iepriekš apdedzinātu ģipsi, ja temperatūra nepārsniedz 200°. Tātad palēninātāju var arī piejaukt karstam ģipsim tūlīt pēc tā apdedzināšanas. Tālākas temperatūras paaugstināšanas ietekmes novērtēšanai karsēja tīgelī 0,250 g diamonijhidrogenfosfata kopā ar 2 g iepriekš apdedzināta ģipša 400—500° temperatūrā 1,5 stundas. Liešanas laiks javai 6 minūtes, t. i., preparāts šādos nosacījumos savas palēninātāja spējas ir zaudējis gandrīz pilnīgi, karsēšanas rezultātā dodot mazaktīvus savienojumus.

Kā rādīja turpmākie mēģinājumi augstākās temperatūrās (tuvoties apm. 500°), diamonijhidrogenfosfata preparāta aktivitāte vispār strauji samazinās tiklab ģipša klātbūtnē, kā arī bez tā (pirmajā gadījumā gan, šķiet, ātrāk). Tā, piemēram, karsējot 0,250 g 0,5 stundas 500° (400—500°), karsēšanas atlikums ar 122 g ģipša + 100 g H₂O deva liešanas laiku 6,5 minūtes, bet divi citi palēninātāju paraugi, à 0,250 g ar un bez ģipša piedevas, tikai 15 minūtes līdzīgos apstākļos tīgelī uz liesmas karsēti, deva šādas liešanas laikus:

bez ģipša piedevas 10 minūtes
 ar 2 g ģipša piedevu 4,5 minūtes

Tādā kārtā, karsēšanas temperatūrai pieaugot līdz 400—500°, diamonijhidrogenfosfata aktivitāte strauji samazinās.

Lai noskaidrotu diamonijhidrogenfosfata izturēšanos ģipša apdedzināšanā, ņemti divi neapdedzināta ģipša paraugi, katrs 140 g (ar tādu aprēķinu, lai pie ģipša karsēšanas zuduma ap 15%, dihidratam

pārejot pushidratā, rastos ap 122 g apdedzināta ģipša, kāds daudzums lietots iepriekšējos mēģinājumos), vienam no tiem piejaucot 0,25 g diamonijhidrogenfosfata.

Abi šie ģipša paraugi karsēti vienu stundu 160—180° un pēc tam vēl 36 stundas 80° temperatūrā. Pēc atdzesēšanas ģipša paraugs bez diamonijhidrogenfosfata uzrādīja liešanas laiku 4 minūtes, bet paraugs ar 0,25 g diamonijhidrogenfosfata piedevu 8,5—9 minūtes, t. i., palēninātāja piedeva 0,2% apmērā šajā gadījumā ir paildzinājusi javas liešanas laiku par apmēram 100%.

Tātad diamonijhidrogenfosfats kā ģipša liešanas laika palēninātājs lietojams, piejaucot to ģipsim tiklab pirms, kā pēc tā apdedzināšanas, ja vien ir novērsta preparata pārkarsēšana.

Praksē vēl var interesēt jautājums par diamonijhidrogenfosfata sasmalcināšanas pakāpes nozīmi, jo tas tirgū sastopams sīkkristaliskā veidā (graudiņos). Tādēļ arī jānoskaidro, vai pirms piemaisīšanas ģipsim tas iepriekš vēl būtu jāsmalcina, vai arī to varētu lietot tieši tirgū atrodamā — kristaliskā veidā. Šim nolūkam sagatavoti divi ģipša Nr. 2 paraugi, katrs 122 g ar 0,2% diamonijhidrogenfosfata piedevu, paraugam A sasmalcinātā, bet paraugam B parastajā kristaliskajā (graudiņu) veidā. Abi šie paraugi ievietoti žāvējamā skapī un karsēti apmēram 180° temperatūrā 1 stundu. Noteicot abiem ģipša paraugiem liešanas laikus, tie atrasti šādi:

paraugam A (palēninātājs iepriekš sasmalcināts) liešanas laiks 14,0 minūtes,

paraugam B (palēninātājs graudiņos) liešanas laiks 11,5 minūtes.

No šī mēģinājuma izriet, ka sasmalcinātais palēninātājs ir aktīvāks nekā kristaliskais, tādēļ arī ir vēlams tā iepriekšēja sasmalcināšana.

Liešanas laikus dažām javām, kas sastādītas no ģipša Nr. 2 un 100 g ūdens, atkarībā no diamonijhidrogenfosfata un ģipšu koncentrācijas ilustrē 5. tabula.

5. tabula

Apdedzināta ģipša un diamonijhidrogenfosfata maisījuma javu liešanas laiki

Ģipša daudzums (g uz 100 g H ₂ O)	Diamonijhidrogenfosfata piedeva (% no ģipša)	Javas liešanas laiks minūtēs
122	—	5.0
122	0.1	7.0
122	0.2	11,5—14
122	0.25	21
122	0.5	30
140	—	4—4,5
140	0.2	11—12
150	0.2	11
150	0.25	17

Secinājumi. No iepriekš aprakstītajiem mēģinājumiem jāsecina, ka diamonijhidrogenfosfats ir jāuzlūko par praksei pietiekami labi piemērotu apdedzināta ģipša saistīšanās laika palēninātāju. Tas ir samērā lēns produkts, kas pietiekami aktīvs un savas palēninātāja spējas nezaudē arī vairāk stundu ilgā karsēšanā 200° temperatūrā. Tādēļ to iespējams ģipsim pielikt arī pirms tā apdedzināšanas, ja vien ir novērsta ģipša stipra pārkarsēšana.

Diamonijhidrogenfosfata trūkums ir tā īpašība nedaudz pamazināt ģipša atlējumu mehānisko stiprību.

Nemot vērā, ka palēninātāju radītais ģipša javu liešanas laika pagarinājums vispār ir atkarīgs tiklab no paša ģipša īpašībām, kā arī no ģipša un palēninātāja koncentrācijas jāvā, ātri saistīgām ģipša šķirnēm (ar liešanas laiku ap 4—5 min.) praksē ieteicamā diamonijhidrogenfosfata piedeva varētu būt ap 0,2—0,25% no apdedzinātā ģipša daudzuma, kas javas liešanas laiku spēj pagarināt līdz apmēram 10—20 minūtēm atkarībā no javas koncentrācijas un tās liešanas laika bez palēninātāja.

3. ORIENTĒJOSI MĒĢINĀJUMI AR ORGANISKIEM PREPARATIEM

Nemot vērā, ka diamonijhidrogenfosfats nedaudz pavājinā ģipša mehānisko stiprību, turpmāko pētījumu nolūks bija mēģināt atrast tādas rūpniecības prasībām piemērotus ģipša saistīšanās palēninātājus preparātus, kas savās īpašībās būtu pārāki par diamonijhidrogenfosfatu un būtu izgatavojami uz vietas, pilnīgi vai vismaz daļai balstoties uz šejienes izejvielām.

Tāpēc autori turpmākajā darbā pievērsās vispirms dažādu no līmes iegūtu preparātu izgatavošanai un pētīšanai, spraužot par uzdevumu noskaidrot, kādā veidā iegūstami preparāti ar vislielāko aktivitāti un kādas ir to īpašības.

a *Līmes-kaļķa-sodas preparāti (tips LKS)*. Aplūkosim vispirms preparātu Nr. 1, kas izgatavots, sildot līmes-ūdens šķīdumu ar $\text{CaO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ maisījumu šādās daudzumu attiecībās: līme: $\text{CaO}:\text{Na}_2\text{CO}_3 = 1:1:1$, iegūto produktu pēc tam ietvaicējot un žāvējot.

Lai pārbaudītu preparāta Nr. 1 temperatūras izturību ģipša un mitruma klātbūtnē, izdarīta mēģinājumu sērija, kuras rezultāti labākas pārskatāmības dēļ sakārtoti 6. tabulā. Pārbaudēs parasti lietota java: 140 g ģipša + 100 g H_2O + 0,1% palēninātāja Nr. 1 (tips LKS).

Iegūto rezultātu novērtēšanai atcerēsimies, ka līdzīgas koncentrācijas ģipša Nr. 2 javai bez palēninātāja liešanas laiks bija 4,5—5 minūtes, bet stiepes pretestība pēc 24 stundām — 9,7 kg/cm². Tātad 0,1% preparāta Nr. 1 piedeva ģipša javas liešanas laiku vairākkārt pagarina. Ģipša stiprība turklāt praktiski nemainās.

Karsēšana līdz 150° preparāta aktivitāti nesamazina, tādēļ to

iespējams pielikt ģipsim tūlīn pēc apdedzināšanas, pēdējam vēl karstam esot. Tāpat no minētajiem mēģinājumiem izriet, ka preparata mitrums šādos nosacījumos nav jāuzskata par kaitīgu. Par negatīvu preparata Nr. 1 īpašību jāatzīst tā higroskopiskums, ko iespējams samazināt, preparātu pēc izgatavošanas atšķaidot ar attiecīgu apdedzināta ģipša daudzumu.

6. tabula

Preparata Nr. 1 īpašības

Mēģinājumu Nr.	Karsēšanas ilgums stundās		Liešanas laiks minūtēs	Stiepes pretestība kg/cm ² pēc	
	90°	150°		24 stundām	7 dienām
1. Nekarsēts preparats . . .	—	—	20—21	10.0	—
2-a. Karsēts bez ģipša piedevas	—	1.5	16.5	9.1	—
2-b. Karsēts bez ģipša piedevas	—	1.5	16—19	10.0	—
3-a. 0,280 g prep. + 5 g apdedzināta ģipša	42	1	24	10.5	17.5
3-b. 0,280 g prep. + 5 g apdedzināta ģipša + daži pil. H ₂ O	42	1	30	11.3	20.5
4-a. 0,280 g prep. + 5 g apdedzināta ģipša	12	6	30	9.6	—
4-b. 0,280 g prep. + 5 g apdedzināta ģipša + H ₂ O	12	6	18	10.2	—

Nemot vērā, ka LKS (t. i., limes-kaļķa-sodas) tipa preparāti paši par sevi bija higroskopiski un ka šā iemesla dēļ tos sagatavojot ieteicams atšķaidīt ar ģipsi, mēģināja noteikt klātliekamā ģipša daudzuma ietekmi uz palēninātāja aktivitāti, izvēloties šim nolūkam atšķaidījumus 1:9 un 1:49. Šajā sakarā iesvērti divi palēninātāja Nr. 1 paraugi, katrs 0,500 g, aplieti ar 50 cm³ ūdens, maisījums izjaukts, pēc tam pieliekot vienam no tiem 4,500 g (paraugš 1-a), otram (paraugš 1-b) 24,5 g apdedzināta ģipša. Iegūtie maisījumi sajaukti, ietvaicēti uz ūdens vannas un pēc izžāvēšanas žāvējamā skapī samalcināti. Tādā kārtā sagatavotie preparāti izmēģināšanā deva šādu rezultātus:

a) javai no 140 g ģipša + 100 g H₂O ar 1,400 g preparata Nr. 1 piedevu, kas atbilst 0,1% sākuma preparata Nr.1, liešanas laiks 15—16 minūtes, stiepes pretestība pēc 1 stundas 11,5 kg;

b) javai no 133 g ģipša + 100 g H₂O + 7,000 g preparata Nr. 1-b (kas atkal atbilst 0,1% sākuma preparata) liešanas laiks 10—11 minūtes, stiepes pretestība (pēc 1 stundas) 9,9—10,0 kg/cm².

Kā no šiem datiem redzams, preparata pārāk liela atšķaidīšana ar ģipsi nav vēlama (jādomā, tādēļ, ka preparata žāvēšanā ne viss CaSO₄·2H₂O pilnīgi pārvēršas par CaSO₄·¹/₂H₂O, bet atlikušās CaSO₄·2H₂O daļiņas vēlāk darbojas kā kristalizācijas centri, kas samazina liešanas laiku). Tādēļ arī ģipsi palēninātajam ieteicams

pielikt tādos minimālos daudzumos, kas tiešām nepieciešami preparata higroskopiskuma novēršanai, lai to varētu ērti sasmalcināt, uzglabāt un labi pielikt apdedzinātam ģipsim.

Kā rādīja turpmākie mēģinājumi, LKS preparatu higroskopiskums ir pietiekami novērsts, ja ņem šādu preparata atšķaidījumu: līme + kaļķis + soda : apdedzināts ģipsis = 1 : 1.

Preparata vispārīgā izgatavošanas gaita šajā gadījumā šāda: 1 svara daļu līmes šķīdina 6 daļās karsta ūdens; šķīdumam pieliek 1 svara daļu sasmalcināta dedzināta kaļķa un silda; tad pieliek 1 daļu kalcinētas sodas un atkal silda. Pēc tam maisījumam pieliek 3 daļas dedzināta ģipša, sajauc un žāvē maksimālā 130—140° temperatūrā. Iegūto preparatu pēc tam sasmalcina. Pieņemot šādā veidā pagatavoto preparata piedevu 0,2% no apdedzinātā ģipša svara, izejmaterialu patēriņš uz 1 t apdedzināta ģipša tādā gadījumā būtu šāds: līme, kaļķis, kalcinēta soda — no katras vielas 333 ¹/₃ g, apdedzināts ģipsis 1000 g, ūdens 2000 g.

Lai noskaidrotu jautājumu par optimālo sildīšanas laika ilgumu LKS preparatu izgatavošanā, porcelana bļodiņās iesvērti 4 sasmalcinātas līmes paraugi, katrs 5 g, pielikti 50 cm³ ūdens un līmes izšķīdināšanai maisījums uzsildīts uz ūdens vannas. Tad katram paraugam pielikti 10 g CaO, drusku apmaisīts un tūlīt pielikts vēl 5 g kalcinētas sodas. Iegūtie maisījumi pēc tam sildīti uz ūdens vannas — viens 2 stundas, otrs 4, trešais 6 un ceturtais 8 stundas, ūdens iztvaikošanas samazināšanai bļodiņas nosedzot ar pulkstenstikliem. Pēc tam katram paraugam pielikti 50 g apdedzināta ģipša un labākai masas izjaukšanai papildus vēl pielikts nedaudz ūdens (līdz biežai javas konsistencei). Tad preparāti ievietoti žāvējamā skapī un žāvēti 2 stundas 110°, pēc tam skapi izslēdzot un ļaujot paraugiem lēnām atdzist. Ar tādā kārtā sagatavotiem preparātiem ar 125 g ģipša + 100 g H₂O un 0,250 g (resp. 0,2%) palēninātāja ieguva rezultātus, kas parādīti 7. tabulā.

7. tabula

LKS (1 : 2 : 1) preparatu aktivitāte atkarībā no sildīšanas laika
(java: 125 g ģipša + 100 g ūdens + 0,2% preparata)

Preparata Nr.	Karsēts uz ūdens vannas (stundas)	Žāvēts 110° (stundas)	Preparats atšķaidīts ar ģipsi	Liešanas laiks minūtēs
1	2	2	2 : 5	9—9,5
2	4	2	2 : 5	8,5
3	6	2	2 : 5	8,5
4	8	2	2 : 5	8,5

Kā no tabulas datiem redzams, preparats Nr. 1, kas karsēts 2 stundas uz ūdens vannas un žāvēts pēc tam 2 stundas 110° temperatūrā, uzrāda augstāko aktivitāti, tādēļ arī ilgstošāka karsēšana nav vēlama.

Turpmāko mēģinājumu nolūks bija noskaidrot, kā mainās palēnītāja aktivitāte atkarībā no savstarpējās līmes, kaļķa un sodas daudzuma attiecīgos preparātos termiskās apstrādāšanas apstākļos. Šim nolūkam atkal iesvēti vairāki līmes paraugi, katrs 5 g, šķīdināti (sildot uz ūdens vannas) 50 cm³ ūdens un pēc tam pielikti attiecīgie kaļķa un sodas daudzumi, iepriekš tos sasmalcinot un savā starpā sajaucot. Visi preparāti karsēti ar pulkstenstiklu noslēgtās porcelāna bļodiņās uz ūdens vannas 2¹/₂ stundas, tad pielikts attiecīgais apdedzināta ģipša daudzums, turklāt maisījums ietvaicēts un žāvēts vispirms uz ūdens vannas (45 min.), pēc tam žāvējamā skapī 105^o (atkal 45 min.). Izzāvētie preparāti nosvēti un sasmalcināti un noteikta to aktivitāte, ņemot šim nolūkam javu no 125 g ģipša + 100 g H₂O un 0,2% palēnītāja. Iegūtos rezultātus rāda 8. tabula.

8. tabula

LKS tipa palēnītāju aktivitāte atkarībā no savstarpējā līmes, kaļķa un sodas daudzuma preparātā
(java: 125 g ģipša + 100 g H₂O + 0,2% palēnītāja)

Preparāta apzīmējums	Līme g	CaO g	Na ₂ CO ₃ g	H ₂ O cm ³	Ģipša daudzums g	Preparāta iznākums g	Liešanas laiks minūtēs
Nr. 1A	5	10	5	50	20	42,4	7,5—8,0
Nr. 2A	5	10	5	50	20	42,5	8,0
Nr. 3A	5	5	5	50	15	31,8	12,5
Nr. 4A	5,5	7,5	2,5	50	15	32,5	18,0—18,5
Nr. 5A	5	9	1	50	15	32,6	16,0
Nr. 6A	5	10	0	50	15	32,9	11,0

Piezīme. Divi pirmie preparāti (Nr. 1A un Nr. 2A) ņemti līdzīga sastāva, lai kontrolētu mēģinājumu reproducitāti.

Kā no 8. tabulas datiem redzams, sodas daudzuma relatīvā samazināšana maisījumā līdz zināmai robežai uz preparāta aktivitāti atsaucas labvēlīgi.

Preparāts Nr. 3A, kur līmes, kaļķa un sodas savstarpējā attiecība ir 1 : 1 : 1, ir apmēram tikpat aktīvs kā preparāts Nr. 6A, kur šī attiecība ir 1 : 2 : 0. Vislielāko aktivitāti izmēģināto preparātu starpā uzrāda paraugi Nr. 4A un Nr. 5A, kur šī attiecība ir 2 : 3 : 1 un 5 : 9 : 1.

Līmi vēl mēģināja aktivēt ar NaOH un H₂SO₄. Šim nolūkam vispirms 5 g līmes šķīdināja 30 cm³ H₂O un, pieliekot 5 g NaOH, šķīdumu sildīja kā parasti uz ūdens vannas. Pēc tam pielika 10 g apdedzināta ģipša un iegūto maisījumu pēc ietvaicēšanas izžāvēja. Rezultatā iegūts preparāts, kas uzrādīja gan samērā augstu aktivitāti (javas liešanas laiks ar 0,2% palēnītāja — 26 minūtes), bet kas prakses vajadzībām tomēr nav piemērots, jo bija ļoti higroskopisks.

Tāpat arī javas mehāniskā izturība pēc vienas stundas šajā gadījumā bija zemāka nekā LKS tipa preparātiem ($7,5 \text{ kg/cm}^2$ pēc 1 stundas pret normālo $8-9 \text{ kg/cm}^2$).

Visbeidzot tika mēģināts limi aktivēt arī ar H_2SO_4 . Šajā nolūkā 5 g līmes šķīdināja 50 cm^3 ūdens un, pieliekot 2 cm^3 koncentrētas H_2SO_4 , šķīdumu sildīja uz ūdens vannas 3 stundas. Pēc tam skābes pārākuma neitralizācijai pielika 5 g CaCO_3 (krītu), tad vēl 10 g apdedzināta ģipša un 20 cm^3 ūdens, iegūto maisījumu kārtīgi izjauca, ietvaicēja uz ūdens vannas un beidzot izžāvēja.

Iegūtā preparāta palēninātāja darbība bija vāja. Tādā kārtā jāsecina, ka limi ar H_2SO_4 aktivēt šajā gadījumā neizdodas, resp. kā ģipša saistīšanās procesa palēninātāji enerģiski darbojas tikai tie līmes skaldprodukti, kas rodas, limi apstrādājot ar sārmiem.

Jāaižrāda, ka, LKS preparātus izgatavojot, līmes šķīduma sildīšanā ar kaļķi un sodu vienmēr bija novērojama arī NH_3 izdalīšanās.

b) Līmes-kaļķa preparāti (tips LK). Ņemot vērā, ka ar $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaO}$ gatavotie līmes preparāti, kas preparāta higroskopiskuma samazināšanai atšķaidīti ar ģipsi, uzrādīja dažas nevēlamas īpašības, mēģināja izgatavot palēninātājus no līmes tikai ar CaO piedevu, jo sevišķi vēl tā iemesla dēļ, ka šādi preparāti viegli sasmalcināmi un uzglabājami.

Turpmāk aprakstīto līmes-kaļķa (LK tipa) preparātu izgatavošanas gaita parasti bija šāda: iesvērtais līmes daudzums (5 g) sildot šķīdināts dotajā (parasti 50 cm^3) ūdens daudzumā, tad pielikts attiecīgais CaO daudzums un iegūtais maisījums 100 cm^3 apaļkolbā ar gaisa dzesinātāju zināmu laiku sildīts uz ūdens vannas. Pēc tam tas pārliets porcelāna bļodiņā, atšķaidīts ar $10-20 \text{ cm}^3$ ūdens (kas nepieciešams kolbiņas izskalošanai), ietvaicēts uz ūdens vannas un pēc tam žāvēts žāvējamā skapī 115° temperatūrā. Pēc preparāta sasmalcināšanas noteikts tā liešanas laiks. Iegūtie rezultāti sakārtoti 9. tabulā.

9. tabula

Līmes-kaļķa preparātu (tips LK) aktivitāte atkarībā no izgatavošanas veida (java: 125 g ģipša + 100 g H_2O + $0,2\%$ palēninātāja)

Preparāta apzīmējums	Sastāvs un izgatavošanas veids						Liešanas laiks minūtēs	
	līme g	ūdens daudzums cm^3		CaO g	karsēšanas ilgums stundās			
		sākumā	vēlāk pielikts		uz ūdens vannas	žāvējamā skapī 115°		kopā
L4K1	5	50	10—20	20	6,5	2	8,5	11—15
L4K2	5	50	10—20	20	9	3	12	22,5—24
L4K3	5	50	20	20	2	1	3	12
L4K4	5	50	20	20	3	1	4	16—16,5
L4K5	5	50	20—30	20	6	2	8	17,5
L4K6	5	50	20—30	20	28	1—2	31	13,5—14

Kā redzams, vislielāko aktivitāti uzrādījis preparats L4K2, ar kopējo karsēšanas laiku 12 stundas (no tām 3 stundas žāvējamā skapī 115° temperatūrā). Zemāko aktivitāti uzrāda tie preparāti, kuru karsēšanas laiks ir vai nu pārāk mazs (zem 4 stundām), vai pārāk liels (virs 30 stundām).

Lai noskaidrotu, kā minēto preparātu aktivitāti ietekmē atkārtota karsēšana, daļa no tiem par jaunu aplieti ar ūdeni un karsēti papildus, proti, šādā veidā:

Preparats L4K2 karsēts uz ūdens vannas kolbiņā ar gaisa dzesētāju 2 stundas, pēc tam ietvaicēts porcelana bļodiņā 45 minutes un karsēts žāvējamā skapī 1,25 stundas (resp. kopējais karsēšanas laiks = $12 + 4 = 16$ stundas). Liešanas laiks ar 0,2% palēninātāja L4K2 — 17 minutes. Tātad, palielinot kopējo sildīšanas laiku no 12 uz 16 stundām, notikusi preparata aktivitātes samazināšanās. Preparats L4K3 atkārtoti karsēts uz ūdens vannas kolbiņā ar gaisa dzesētāju 3 stundas, pēc tam pārliets porcelana bļodiņā, ietvaicēts uz ūdens vannas 45 minutes un žāvēts 45 minutes apmēram 115° temperatūrā. Kopējais preparata karsēšanas laiks ir $3 + 3 + 1,5 = 7,5$ stundas. Liešanas laiks ar otrreiz karsētu palēninātāju L4K3 ir 18,5 minutes. Preparata sildīšanas laika palielinājums no 3 uz 7 stundām devis liešanas laika pieaugumu.

Preparats L4K4 papildus karsēts kolbiņā uz ūdens vannas 7,5 stundas, tad porcelana bļodiņā ietvaicēts līdz sausam stāvoklim un žāvēts 45 minutes 115° temperatūrā. Kopējais karsēšanas laiks = 4 stundas + $7,5 + 1,5 = 13$ stundas. Liešanas laiks jāvai ar 0,2% palēninātāja pēc otrreizējas karsēšanas vidēji 18—19 minutes. Salīdzinot ar preparata aktivitāti pēc pirmās karsēšanas, arī šajā gadījumā, kopējam sildīšanas laikam pieaugot no 4 uz 13 stundām, novērojama aktivitātes pieaugšana, kaut arī samērā neliela.

Optimālo līmes aktivēšanas apstākļu noskaidrošanas nolūkā turpmākajos mēģinājumos tika pārbaudīts, kā ietekmē preparata aktivitāti atkārtota līmes šķīduma sildīšana ar Ca(OH)_2 , sildīšanas starplaikos maisījumu turot ilgāku laiku parastā temperatūrā. Šajā sakarā 100 cm³ apakškolbā ar gaisa dzesētāju sagatavoti 4 līmes paraugi, katrs 5 g, šķīdināti (sildot uz vannas) 50 cm³ ūdens, tad katram paraugam pielikts 20 g CaO un pēc kaļķa dzesēšanas papildus vēl pieļikti 5 cm³ H₂O, lai masa būtu šķidrāka un vieglāk izjaucama. Pēc tam iegūtie līmes un kaļķa maisījumi sildīti uz ūdens vannas ar pārtraukumiem, kā tas redzams 10. tabulā. Mēģinājuma beigās masa pārlieta porcelana bļodiņās, vispirms ietvaicēta uz ūdens vannas, tad žāvēta žāvējamā skapī 115° temperatūrā. Kopējais ietvaicēšanas un žūšanas laiks bija 2—3 stundas. Iegūtie rezultāti sakopoti 10. tabulā.

10. tabula

Līmes-kaļķa preparātu aktivitāte, līmes un Ca(OH)_2 maisījumu dažādu laiku sildot ar pārtraukumiem
(java: 125 g ģipša + 100 g ūdens + 0,2% palēninātāja)

Preparāta apzīmējums	Karsēšanas ilgums stundās					Kopējais karsēšanas ilgums stundās	Līšanas laiks minūtēs	Piezīmes
	1. dienā	2. dienā	3. dienā	14. dienā	21. dienā			
L4K9	3,5	8,5	—	—	—	12	18	2. d., ietvaicēts 1,5 st., žāvēts 0,5 st.
L4K10	3,5	9,5	6	—	—	19	22	3. d., ietvaicēts un žāvēts 2 st.
L4K11	4	9,5	4	7	—	24,5	32	14. d., žāvēts 3 st.
L4K12	4	9,5	—	5	3	22	14—15	21. d., žāvēts 3 st.

Kā no 10. tabulas datiem redzams, maksimālo aktivitāti uzrāda preparāts L4K11, kas devis apmēram 2 reizes garāku līšanas laiku, nekā tas parasti ir pie vidējas (normalas) aktivitātes līmes-kaļķa preparātiem. Tas it kā liecinātu, ka kaļķa-līmes maisījuma atkārtota karsēšana ar ilgākiem starplaikiem dotu labvēlīgus rezultātus. No otras puses — tam pretim it kā runā preparāta L4K12 relatīvi mazā aktivitāte. Šķiet, ka arī šajā gadījumā, tāpat kā no iepriekšējās 10. tabulas datiem, jāsecina, ka līmes aktivēšanai ar kaļķi ir kāds savstarpējās iedarbības laika optimums (optimālais savstarpējās iedarbības ilgums), pie kura reakcijas produktam ir maksimālā aktivitāte.

Blakus karsēšanas ilgumam svarīgi bija noskaidrot, kāda ietekme uz preparāta aktivitāti pārējos līdzīgos nosacījumos ir aktivējamās līmes šķīduma koncentrācijai resp. maisījumam klātpieliktā ūdens daudzumam. Tā noskaidrošanai iesvērti 4 (palieli) līmes paraugi, katrs 5 g, šķīdināti dažādos ūdens daudzumos un pēc 20 g CaO pielikšanas sildīti uz ūdens vannas stikla apalkolbās ar gaisa dzesētājiem, mēģinājuma beigās šķīdumu ietvaicējot porcelāna bļodīnās uz ūdens vannas un pēc tam žāvējot elektriskajā žāvējamā skapī apmēram 115° temperatūrā. Sildīšanas apstākļi un iegūto preparātu aktivitāte sīkāk precizēti 11. tabulā.

11. tabulas dati rāda, ka preparāti, kas iegūti no koncentrētākiem līmes šķīdumiem divos paralelos mēģinājumos, līdzīgos nosacījumos uzrāda nedaudz lielāku aktivitāti. Starpība visumā tomēr neliela un atrodas parastajās preparātu aktivitātes svārstības robežās. Tādēļ arī jāsecina, ka ūdens daudzuma ietekme ir samērā niecīga. Prepa-

11. tabula

Līmes-kaļķa preparātu aktivitāte atkarībā no līmes šķīduma koncentrācijas un sildīšanas ilguma
(jāva: 125 g ģipša + 100 g H₂O + 0,2% palēninātāja)

Preparāta apzīmējums	Sastāvs un izgatavošanas veids						Līšanas laiks minūtēs	Piezīmes
	līme g	H ₂ O g	CaO g	karšēšanas ilgums stundās				
				uz ūdens vannas	žāvēts 115°	kopā		
L4K1	5	120	20	6	1	7	19—20	
L4K2	5	60	20	6	1	7	21	
L4K7	5	120	20	14,5	1,25	15,5	16	
L4K7	5	120	20	17	3,5	20,5	17—17,5	Preparāts karšēts vēl papildus otrreiz
L4K8	5	60	20	14,25	1,25	15,5	18	

rata L4K7 otrreizēja sildīšana, tāpat kā vairākos iepriekš minētajos mēģinājumos, ir devusi nelielu preparāta aktivitātes pieaugumu.

Iepriekšējos mēģinājumos līmes un CaO attiecība bija 1:4. Turpmāk mēģināts noskaidrot, kāda ietekme uz preparāta aktivitāti ir samazinātam CaO daudzumam, vienlaicīgi preparātu atšķaidot ar CaCO₃. Šajā sakarā iesvērti vairāki līmes paraugi, katrs 5 g, šķīdināti, sildot 50 cm³ ūdens, pielikts attiecīgais CaO daudzums un maisījums, tāpat kā iepriekšējos mēģinājumos, sildīts uz ūdens vannas kolbiņā ar gaisa dzesētāju. Mēģinājuma beigās maisījums pārliets porcelāna bļodiņā, kolbiņu papildus izskalojot ar 10 cm³ ūdens, tad preparāta atšķaidīšanas nolūkā piebērta attiecīgais CaCO₃ daudzums (ar tādu aprēķinu, lai preparāta gala iznākums visos gadījumos būtu apmēram vienāds), izjaukts, ietvaicēts uz ūdens vannas un žāvēts 115° temperatūrā. Lai noskaidrotu CaCO₃ ietekmi uz līmes aktivācijas gaitu, vienam paraugam (IV) kalcijs karbonāts mēģinājuma sākumā pielikts tūlīt klāt. Iegūtie rezultāti sakārtoti 12. tabulā.

12. tabula

Līmes aktivācija ar samazinātu CaO daudzumu, preparātu atšķaidot ar CaCO₃
(jāva: 125 g ģipša + 100 g H₂O + 0,2% palēninātāja)

Preparāta apzīmējums	Sastāvs un izgatavošana							Līšanas laiks minūtēs	Piezīmes	
	līme g	H ₂ O g	CaO g	CaCO ₃ g	prepar. iznāk. g	karšēts uz ūdens vannas st.	žāvēts 115° st.			
I	5	50	5	19,8	30,5	15	1	16	16—16,5	
II	5	50	2,5	23,1	30,6	15	1	18	16	Mēģ. beig. vēl + 10 cm ³
III	5	50	1,0	25,1	30,7	15	1	16	10—10,5	skal. ūd.
IV	5	50	1,0	25,1	30,7	16,5	1,5	18	9—9,5	CaCO ₃ jau mēģ. sāk.
V	5	50	1,25	24,7	30,7	17	1	18	9	
VI	5	50	1,67	24,2	30,7	17	1	18	9—9,5	

Kā no 12. tabulas datiem redzams, preparata aktivitāti praktiski nemainot, līmes un CaO relatīvo daudzumu attieksmji var samazināt līdz apmēram 2:1. Kalcija oksīda daudzumu tālāk samazinot, pazeminās arī preparata aktivitāte. CaCO₃ pielikšana tūlīt mēģinājuma sākumā produkta aktivitāti nedaudz samazina, kas, jādodomā, izskaidrojams ar reakcijas komponentu koncentrācijas samazināšanos, ko rada CaCO₃ pielikšana. Tādēļ arī preparata atšķaidīšanu ar kalcija karbonātu labāk ieteicams izdarīt sildīšanas beigās, pirms preparata ietvaicēšanas.

Turpmākajā darba gaitā tika izgatavoti līmes-kaļķa preparāti ar samazinātu CaO saturu, bez CaCO₃ piedevas, lai pārbaudītu to īpašības un pielietojamas iespējas. Preparātu sastāvs un aktivitāte atzīmēti 13. tabulā.

13. tabula

Līmes-kaļķa preparāti ar samazinātu CaO daudzumu, bez CaCO₃ piedevas (java: 125 g ģipša + 100 g H₂O + 0,05% palēninātāja)

Prepar. apzīm.	Sastāvs			Kop. kars. ilgums st.	Preparata iznākums g	Līešanas laiks minūtēs	Piezīmes
	līme g	H ₂ O g	CaO g				
VII LK	5	50	5	22	10,5	10,5	
VIII 2LK	5	50	2,5	22	8,0	13,0	Prep. sīksts, grūti samalcināms

Kā redzams, iegūto preparātu aktivitāte ir tāda, ka ar 0,05% palēninātāja piedevu iegūstam praksei jau pietiekami garu javas līešanas laiku (10—13 min.). Kā negatīva preparata VIII (2LK) īpašība (sakarā ar mazo kaļķa saturu) jāatzīmē tā sīkstums, kas apgrūtina preparāta sasmalcināšanu.

Kā jau agrāk atzīmēts (sk. 1. tab.), izmēģināto preparātu starpā ar samērā lielu ģipša saistišanās ātruma palēnināšanas aktivitāti izceļas dažas organiskas skābes, piemēram, citronskābe un ābolskābe. Šajā sakarā dabiski izvirzījās jautājums, kādu palēnināšanas efektu dos šo aktīvo skābju maisījums, piemēram, ar kaļķa-līmes preparātiem, un vai iespējams iegūt kombinēta rakstura palēninātājus ar izcilu aktivitāti. No šādiem motīviem vadoties, palēninātājs VII (LK) sajaukts ar citronskābi attiecībā 1:1, ņemot 0,0625 g preparāta VII + 0,625 g citronskābes uz 125 g ģipša (resp. 0,05% katras vielas), rēķinot uz ģipša daudzumu. Iegūtā maisījuma reakcija neitrāla. Nosakot javas līešanas laiku ar šo maisījumu, tas atrasts = 7 minūtes, kamēr ar 0,05% citronskābes, to atsevišķi ņemot līdzīgos apstākļos, ieguva līešanas laiku 9—10, bet ar preparātu VII — 10,5 minūtes.

Tātad abu minēto preparātu sajaukšana iestājušos reakciju rezultātā to aktivitāti ir nevis paaugstinājusi, bet gan ievērojami pazeminājusi. Šķiet, ka preparāta VII (LK) aktivitātes pazemināšanā izšķiroša nozīme ir tieši skābes kā tādas (resp. H jona) iedarbībai, ko apstiprina, piemēram, tas apstāklis, ka, neitralizējot 0,0625 g preparāta VII ar atšķaidītu H_2SO_4 līdz vāji sārtai metiloranža nokrāsai, liešanas laiks javai ar 125 g ģipša un 0,05% preparāta samazinās līdz 5,5 minūtēm.

Otrajā gadījumā, preparātam pieliekot apmēram $\frac{2}{3}$ no iepriekšējā H_2SO_4 daudzuma, kad preparāta šķīdums (ar lakmusu) uzrādīja vēl bazisku reakciju, pārējos līdzīgos apstākļos (t. i., pie ģipša daudzuma 125 g un 0,05% palēninātāja sākuma iesvara) javas liešanas laiks bija 7 minūtes. Skābes pielikšana tātad LK preparātu aktivitāti samazina.

Vēl mēģināja līmes skaldīšanu izdarīt dažu oksidētāju klātbūtnē. Tadējādi iegūtie un vēl citi rezultāti sakopoti 14. tabulā.

14. tabula

Dažāda veida no līmes pagatavotu palēninātāju īpašības

Nr. p. k.	Sastāvs un izgatavošanas paņēmieni	Palēninātāja daudzums %	Liešanas laiks (125 : 100) minūtes
	Apmetuma ģipšis A:	0	6
1	1 d. kaulu līmes + 1 d. BaO_2 + 2 d. H_2O , vārīts uz ūdens vannas ar dzesētāju	0,05 0,2	9 24
2	1 d. kaulu līmes + 1 d. BaO_2 + 0,8 d. $(NH_4)_2SO_4$ + 3 d. H_2O , vārīts tāpat kā 1.	0,2	7,5
3	1 d. kaulu līmes + 1 d. BaO_2 + 0,73 d. H_2SO_4 + 3 d. H_2O	0,2	14
4	5 d. kaulu līmes + 1 d. $K_2Cr_2O_7$ + 1 d. H_2O	0,2	10,5
5	1 d. kaulu līmes + 1 d. CaO + 4 d. H_2O	0,05	9,5
6	1 d. kaulu līmes + 1 d. CaO + 1 d. H_2O	0,05	13
7	1 d. kaulu līmes + 1 d. $NaOH$ + 1 d. H_2O	0,05	12
8	Parauga Nr. 6 ekstrakts	0,05	14,5
9	1 d. ādu līmes + 1 d. CaO + 2 d. H_2O	0,05	11
10	1 d. zivju līmes + 1 d. CaO + 5 d. H_2O	0,05	8,5

Sie rezultāti norāda, ka dažādu oksidētāju klātbūtnē iegūtie palēninātāji neizceļas ar savu aktivitāti.

e) *Kalka-kazeīna preparāti (tips KK)*. Blakus līmes aktivācijas pētījumiem tika izdarīti arī plašāki mēģinājumi iegūt tehnikas prasībām atbilstošus ģipša saistišanās ātruma palēninātājus no kazeīna, t.i., no izejvielas, ko līdzīgi līmei ražo uz vietas un kas tādēļ viegli pieejama. Pirmie mēģinājumi šajā virzienā tika izdarīti ar biežpienu kā lētāko un visvieglāk pieejamo produktu, mēģinot to līdzīgi līmei aktivēt, sildot ar kalki.

Šim nolūkam 15 g biežpiena aplēja ar 75 cm³ ūdens un pielika 30 g CaO. Maisījumu karsēja kolbā ar dzesētāju 9 stundas, tad pārlēja porcelana bļodiņā, ietvaicēja 2 stundas uz ūdens vannas un žāvēja 115° temperatūrā 3,5 stundas. Kopējais preparāta karsēšanas laiks 14,5 stundas, apzīmējums K₂K₁, iznākums 41,7 g. Javai ar 125 g ģipša + 100 g ūdens + 0,2% palēninātāja liešanas laiks 5,5 minūtes, bet ar 0,4% preparāta — 7,25 minūtes. Kā redzams, iegūtā preparāta aktivitāte ir samērā niecīga. Laj mēģinātu to palielināt, daļu preparāta aplēja ar ūdeni, papildus vēl karsēja uz ūdens vannas 9,5 stundas un pēc tam žāvēja. Pēc otrreizējas sildīšanas (kopējais karsēšanas laiks ap 25 stundām), lietojot javu ar 125 g ģipša un 100 g ūdens, ieguva šādus rezultātus:

0,2% preparāta	. . .	liešanas laiks	6,5 min.
0,4% "	. . .	" "	11,5 "
0,5% "	. . .	" "	13—14 "

Iespējams, ka, karsēšanas laiku vēl pagarinot, preparāta aktivitāte būtu paaugstināma, tomēr no iegūtajiem skaitļiem jāsecina, ka tieša biežpiena aktivēšana ar kalki praksē ir saistīta ar diezgan lielām grūtībām (pārāk garš karsēšanas laiks). Tādēļ arī turpmākajos mēģinājumos biežpiena vietā lietoja kazeīnu, kas izrādījās vieglāk aktivējams.

Preparāts KK Nr. 2 izgatavots, sildot ūdens šķīdumā sasmalcināta kazeīna un CaO maisījumu svara attiecsmē 1:1. Šādos nosacījumos iegūtais palēninātājs izrādījās viegli sasmalcināms un parocīgi lietojams, jo nebija higroskopisks. Preparāta aktivitāte: liešanas laiks javai ar 125 g ģipša + 0,05% palēninātāja — 12 minūtes.

Temperatūras izturības pārbaudei 2 × 0,7 g preparāta KK Nr. 2 karsēti 150° temperatūrā 1,5 stundas. Java ar 140 g ģipša un 0,07 g resp. 0,05% šādi apstrādāta palēninātāja deva šādus rezultātus:

Paraugs A . . . lieš. laiks 17,5 min., stiepes pretestība pēc 24 st 10,5 kg/cm².

Paraugs B . . . lieš. laiks 21,0 min., stiepes pretestība pēc 24 st. 10,0 kg/cm².

Javai bez palēninātāja lieš. laiks 4—4,5 min., stiepes pretestība pēc 24 st. 9,75 kg/cm².

Ģipša klātbūtnes ietekmes noskaidrošanai preparāta karsēšanā 0,7 g palēninātāja sajaukti ar 5 g apdedzināta ģipša un karsēti 6 stundas 150° temperatūrā un 12 stundas 90° temperatūrā.

Liešanas laiks javai ar 140 g ģipša + 100 g H₂O + 0,5% preparata šādos nosacījumos atrasts ap 30 minutes, bet javas stiepes pretestība pēc 24 stundām — 10,5 kg/cm². No tā secināms, ka preparātu KK Nr. 2 bez bažām var piejaukt ģipsim tūlīt pēc tā apdedzināšanas, t. i., ģipsim vēl karstam esot, kas tehniski visai izdevīgi. No tā preparata aktivitāte ne tikai necieš, bet, šķiet, pat palielinās. Ģipša mehāniskā izturība, kā tas redzams no iepriekš minētajiem skaitļiem, nedaudz pieliekot palēninātāju, necieš.

Kaļķa-kazeina preparātiem ir īpašība veicināt javas putošanu tās sagatavošanā, kas dažreiz rada burbulainu ģipša atlējuma virsu un dažreiz sliktu sasalpēšanos. Tomēr, preparātus pareizi izgatavojot, arī šis trūkums ir lielā mērā samazināms vai pat pilnīgi novēršams.

Turpmākie mēģinājumi rādīja, ka, izvēloties piemērotu preparata sastāvu un izgatavošanas režīmu, kaļķa-kazeina preparata aktivitāte var tikt ievērojami paaugstināta.

Dažādo palēninātāju vērtības pārbaudei ņēma līmes formu (cilvēka galvas veids), to iesmērēja ar stearīna un petrolejas maisījumu. Tad pēc dažām minūtēm formā ielēja ģipša javu, kam klāt pielikts pārbaudāmais palēninātājs. Kad forma sāka silt, to attaisīja, izņēma izlieto priekšmetu un apskatīja tā virsmu. Izrādījās, ka masām, kam klāt pielikti kaļķu bagātie palēninātāji (vairāk par 1:1), virsma bija negluda — bakurētaina.

Apskatot un salīdzinot visus līmes preparātu pārbaudē iegūtos rezultātus, jāsecina:

1) Preparātus karsējot līdz 150°, to aktivitāte nesamazinās.

2) Palēninātāju nelieli vairumi (līdz 0,2%) ģipša stiprību praktiski nesamazina.

3) Līmes-kaļķa-sodas preparāti ir higroskopiski.

4) Higroskopiskumu novērš apdedzināta ģipša piedeva.

Atšķaidot preparātu ar daudz ģipša (1:49), samazinās preparata aktivitāte dihidrata diģļu klātbūtnes dēļ (žāvēšanā ne viss dihidrats pārvēršas pushidratā). Labs ir šāds atšķaidījums: 1 d. līmes + CaO + Na₂CO₃ : 1 d. apdedz. ģipša.

5) Aktivākos līmes-kaļķa-sodas (1:2:1) preparātus iegūst, karsējot izejvielu maisījumu ar ūdeni 2 stundas uz ūdens vannas un tad žāvējot 2 stundas 110° temperatūrā. Sodas samazināšana līdz zināmai robežai paaugstina preparata aktivitāti. Lielākā aktivitāte ir paraugam 4A, kam šī attiecība 1,1:1,5:0,5 (liešanas laiks ar 0,2% palēninātāja, kas satur 50% apdedzināta ģipša, 18,5 minutes).

6) Līmi apstrādājot ar NaOH, iegūst ļoti higroskopisku, bet diezgan aktīvu produktu (liešanas laiks ar 0,2% palēninātāja, kas satur 50% apdedzināta ģipša, 26 minutes). Stiepes pretestība pēc 1 stundas nedaudz samazinās: 8—9 kg/cm² vietā 7,5 kg/cm².

7) Līmi apstrādājot ar H₂SO₄, ieguva maz aktīvus palēninātājus.

8) Līmes-kaļķa preparāti nav higroskopiski un ir viegli sasmalcināmi. Visaktīvākais ir kaļķu bagātais preparāts L4K2, kas pagatavots

no 5 d. līmes + 20 d. CaO + 60 d. H₂O, karsējot šo maisījumu 12 stundas (9 stundas uz ūdens vannas, 3 stundas žāvējamā skapī 115° temperatūrā), — liešanas laiks ar 0,2% palēninātāja ir 24 minūtes.

Ūdens vairuma resp. līmes šķīduma koncentrācijas ietekme niecīga. Parasti atkārtota preparata sildīšana vai līdz zināmaj pakāpei papildzināta sildīšana paaugstina palēninātāja aktivitāti.

Līmes + CaO + CaCO₃ preparatos līmes un CaO relatīvo daudzumu attieksmi var samazināt līdz apmēram 2 : 1; ja samazina šo attieksmi vairāk — pamazinās iegūtā palēninātāja aktivitāte. Vislabākais iegūtais līmes-kaļķu preparāts, ko varēja viegli sasmalcināt, ir šāds: līme : CaO : H₂O = 1 : 1 : 10. Preparātu iegūva, karsējot jēlmasu 22 stundas uz ūdens vannas. Šā parauga aktivitāte: 0,05% palēninātāja pāldzina gīpša liešanas laiku līdz 10,5 minūtēm.

Skābe (citronskābe) palēninātāja aktivitāti samazina.

9) Oksidētāju klātbūtnē nevar iegūt aktivākus palēninātājus par sārmainā vidē iegūtajiem palēninātājiem.

Izvērtējot kazeīna un biezpiena preparātu pārbaudē iegūtos rezultātus, jāatzīmē:

1. No biezpiena un kaļķa nevar iegūt sevišķi aktīvus palēninātājus.

2. Kaļķa-kazeīna preparāti nav higroskopiski, ir viegli sasmalcināmi un pietiekami aktīvi.

4. SISTEMATISKI PĒTĪJUMI PAR LĪMES, KAZEĪNA UN GAĻAS MILTU NODERĪBU PALĒNINĀTĀJU RAZOŠANAI

Šai nodaļā pētīta palēninātāju aktivitātes atkarība no lietotām izejvielām un iegūšanas apstākļiem. Iepriekšējā nodaļā iegūtie norādījumi sīkāk noskaidroti un pārbaudīti.

Izejvielas. Lietotas šādas slāpekli saturošas izejvielas: kaulu līme (cieta un buljons), kazeīns, biezpiens un gaļas milti. Skaldīšana izdarīta baziskā vidē ar Ca(OH)₂ un skābā vidē ar H₂SO₄. Liekā skābe neitralizēta ar Ca(OH)₂, BaCO₃ un Ba(OH)₂. Lai veicinātu skaldīšanos vai arī uzlabotu palēninātāju īpašības, pieliktas šādas piedevas: Na₂CO₃, CuSO₄, ZnSO₄, K₂SO₄, Al₂(SO₄)₃, H₂C₄H₄O₆, naftalīna sulfoskābais nātrijs un aktīvs.

Visas skaldīšanas izdarītas ūdens šķīdumā, to sildot vai nu ūdens vannā līdz 100°, eļļas vannā līdz 185° vai arī autoklavā līdz 200°. Pēc tam paraugi ietvaicēti un žāvēti uz ūdens vannas. Atlikušais ūdens aiztvaicēts žāvējamā skapī 105°, atsevišķos gadījumos 120° temperatūrā. Lietoto trauku materiāls: stikls, porcelāns, dzelzs, cinkots skārds. Vārāmie trauki noslēgti ar gaisa dzesētāju.

Pētījumiem vispirms lietoja 10% un 45% līmes buljonu (saņemts tieši no fabrikas) un sasmalcinātu, sausu kaulu līmi. Tika konstatēts, ka, lietojot dažādus līmes veidus, rezultāti ne ar ko neatšķiras. Turp-

māk tabulās norādītais svars attiecināts uz gaissausu līmi (satur 8% H_2O).

Lietotā samaltā kazeīna pelnu saturs bija 2,53%, mitrums — 9,57%. Norādītais svars attiecināts uz gaissausu masu. Rezultāti vienādi, vienalga, vai kazeīnu pirms lietošanas uzbriedina vai ne. Ieteicams kazeīnu pirms lietošanas neuzbriedināt, bet sausu samaisīt ar vajadzīgo kaļķu daudzumu, īsi pirms vārīšanas sākuma apliet ar vajadzīgo daudzumu ūdens un tikai karstu masu sākt maisīt. Tā izsargājas no nevēlamo kunkuļu rašanās.

Ņemtais bieziens (vairāki paraugi) saturēja 50%—74% ūdens. Svārs attiecināts uz absolūti sausu masu.

Galvas milti saturēja apmēram 6% tauku. Dažiem mēģinājumiem tie ekstrahēti Soksleta aparatā 6 stundas. Kā tauku šķīdinātājs lietots eteris, petroleteris un CCl_4 . Pēdējais šķīdina arī kādu citu organisku sastāvdaļu, jo ekstrakts nokrāsojas brūns. Ekstrahētie milti saturēja caurmērā 38% pelnu. Pelnu saturā bija dažāda smalkuma kaulu gabaliņi, ko ar sijāšanu nevarēja atdalīt. Sijājot caur dažādiem sietiem, iegūti šādi pelnu satura ziņā visai līdzīgi produkti (milti ekstrahēti ar CCl_4 un žāvēti 100°): uz sietā ar 225 acis/cm² paliek 46,5%, kas satur 35,3% pelnu, uz sietā ar 500 acis/cm² paliek 12%, kas satur 32,9% pelnu, uz sietā ar 900 acis/cm² paliek 16,5%, kas satur 39,3% pelnu, cauri sietam ar 900 acis/cm² izbirst 25%, kas satur 40,7% pelnu.

Svārs attiecināts uz gaissausu masu.

Lietoti dedzināti Allažu baltaļķi gabalos, kas veldzēti, tad žāvēti 6 stundas 120° temperatūrā un sijāti caur sietu 900 acis/cm². Iegūto kaļķu karsēšanas zudums 22,63% (teoretiski zudumam jābūt 24,3%). Svārs attiecināts uz aprādītā kārtā pagatavoto vielu, ciktāl tas atsevišķos gadījumos nav citādi atzīmēts.

Mēģinājumos lietots Rīgas ūdensvada ūdens.

Palēninātāju īpašību noteikšanai lietoti divējādi Leša dzirnavās apdedzināti ģipsi ar šādām īpašībām:

1) A II₁, kam šādas īpašības:

kopējais ūdens 6,83%;

saistīšanās laiki: 3,75; 7,75 — 8; 8,5; 11,75 — 12 minutes.

Atzīmējams, ka šā ģipsa īpašības ļoti pastāvīgas un tas labi padodas palēninātāju ietekmei.

2) A II₂, ar šādām īpašībām:

kopējais ūdens 9,27%;

saistīšanās laiki: 3,75; 7—7,5; 8,5; 11,5 — 12 minutes.

Ģipsis A II₂ grūtāk padodas palēninātāju ietekmei.

Pagatavotie palēninātāja preparāti apzīmēti ar tekošiem numuriem. A II₂ ģipsa lietošana atzīmēta pie katra preparata laiku noteikšanas, kas ņemams vērā palēninātāju kvalificēšanā.

Svārs attiecināts uz gaissausu ģipsi.

Ūdens daudzums, kas lietots, palēninātāju pagatavojot, izteikts procentos no visas masas (sausās vielas + ūdens) daudzuma.

Pārbaudēs lietots 0,1% (attieksmē pret ģipša daudzumu) palēninātāja, ciktāl tas nav citādi atzīmēts. Saistīšanās laiki noteikti pēc parastās metodes (svars 300 g), iejaucot 125 g ģipša 100 cm³ ūdens.

Kaļķu procentuālā daudzuma nozīme. Lietojot dažādus organiskus produktus, kas satur N-vielas, un mainot kaļķu relatīvo daudzumu, noteica izdevīgāko organiskās vielas un kaļķu svāra procentuālo attiecību uzrādītajos apstākļos. Šie paraugi gatavoti ar tādu aprēķinu, lai kopējais izejvielu daudzums būtu 10 gramu. Paraugi karsēti uz ūdens vannas. Iegūto palēninātāju pārbaudei lietots A II₂ ģipsis. Iegūtie rezultāti sakopoti 15. tabulā.

15. tabulā sakopotie rezultāti liecina, ka lielāko aktivitāti uzrāda tas palēninātājs, kas pagatavots no 60 daļām līmes un 40 daļām Ca(OH)₂. Ja līmes saturs mazāks, palēninātājs ir vājāks. Arī līmes saturu paaugstinot, samazinās palēninātāja aktivitāte, turklāt tādu produktu grūti samalt un tas ļoti higroskopisks.

No kazeīna 100° temperatūrā norādītā laikā nav iespējams iegūt labu palēninātāju.

Optimālā neekstrahēto gaļas miltu un kaļķu daudzuma attiecība ir 60:40, t. i., tāpat, kā lietojot līmi par organisko izejvielu. No neekstrahētiem gaļas miltiem iegūtie preparāti nesaslapējas, un tiem piemīt ļoti stipra un nepatīkama smaka.

Sodas piemaisījuma ietekme. Lai uzlabotu palēninātāju īpašības resp. paaugstinātu šķelšanas pakāpi un uzlabotu palēninātāja saslapēšanos, vārāmajam materialam pielika zināmu daudzumu sodas, tai pašā laikā attiecīgi samazinot kaļķu daudzumu. Preparātus pagatavoja no visām iepriekš lietotām organiskām izejvielām, un rezultāti sakopoti 16. tabulā.

16. tabulā sakopotie rezultāti rāda, ka parastā spiedienā 100° temperatūrā sodas piedeva:

- a) visur paaugstina preparāta aktivitāti (izņemot gaļas miltu preparātu);
- b) stiprā mērā paaugstina preparāta higroskopiskumu, kas ļoti ierobežo sodas pielietošanas iespēju;
- c) stipri pagarina žāvēšanas ilgumu un
- d) biežpiena preparātiem neuzlabo slapēšanos.

Vārīšanas ilguma un temperatūras nozīme atmosfēras spiedienā. Līdzšinējie rezultāti rāda, ka, skaldot olbaltumvielas 100° temperatūrā, iegūto produktu aktivitāte nav sevišķi liela. Varētu domāt, ka, enerģiskāk virzot skaldīšanas reakciju, iegūtais produkts būs aktīvāks. Reakcijas virzienu un pakāpi var ietekmēt, ievērojami pagarinot vārīšanas laiku vai arī paaugstinot apkārtējās vides temperatūru resp. vārot eļļas vannā.

No līmes, biezpiena, kazeīna, gaļas miltiem un kaļķiem pagatavoto palēninātāju sastāvs un īpašības

Preparāta Nr.	Sastāvs %			Apstākļi		Īpašības							
	Ca(OH) ₂	organiskā izejviela	ūdens no kopējā daudzuma	vārīšanas līgums uz ūdens vannas st.	zivēšanas līgums uz ūdens vannas st.	saīstīšanās laiks minūtēs				elāpesanās	higrosko- piskums	krāsa	smaka
						I	II	III	IV				
		Līme											
46	70	30	85	5	2	8.5	15.25	16.5	22	ļoti laba	nav	bāls	vāja
45	60	40	85	5	2	9.5	14	16	21	vid.	"	g. dzelt.	"
44	50	50	85	5	3	9	16.75	17.75	23	laba	"	dzelt.	"
20	40	60	85	4 ^{1/2}	3	13.5	21	22.5	29.75	ļoti laba	maz	"	stīpra
10	30	70	85	6	3	5	9	10.25	14.25	" "	stīpra	t. dzelt.	vid.
11	20	80	85	6	3	5.75	10	11.25	15.25	" "	"	" "	"
		Biezpiens											
3	50	50	75	4	2	3	6.5	7.75	10.5	ļoti sl.	nav	g. dzelt.	vid.
		Kazeīns											
1	50	50	80	4	3	3	5.5	6.5	9.75	ļoti sl.	nav	balts	maz
		Neekstr. gaļas milti											
62	75	25	85	4 ^{1/2}	2	3.25	6.75	7.75	11.75	ļoti sl.	nav	balts	stīpra
61	60	40	85	4 ^{1/2}	2	5.25	12.25	12.5	16.25	" "	"	dzelt.	"
60	50	50	85	4 ^{1/2}	2	7	14.5	15.25	20	" "	"	g. pelēks	ļoti sl.
59	40	60	85	4 ^{1/2}	2	8	15.75	17	21.75	" "	"	" "	" "
58	20	80	85	4 ^{1/2}	2	9	15.75	17	21.5	" "	"	g. brūns	" "

Sodu saturošu palēninātāju aktivitāte

Preparāta Nr.	Sastāvs %				Apatākji		Ipašības									
	Na ₂ CO ₃	Ca(OH) ₂	organiskā izejviela	ūdens no kopēja daudzuma	vārīšanas tūluma st.	žāvēšanas tūluma uz ūdens vannas st.	sastīšanās laika minūtēs				slāpē- šanās	higrosko- piskums	krāsa	smaka	Ietotais ģipsis	
							I	II	III	IV						
			Līme													
15	1	49	50	80	2	2	4	8.25	9.5	12.75	labā	maz	dzelt.	vid.	A II ₂	
14	3	47	50	80	2	3	4.5	9.5	11	15.75	loti labā	vid.	"	stipra	A II ₂	
13	5	45	50	80	2	4	9	16	17.5	23.5	" "	"	"	loti st.	A II ₁	
6	10	40	50	80	2	6	12.25	17.75	20.25	25	" "	loti st.	"	"	A II ₁	
7	20	30	50	80	2	6	6.5	11.75	13.5	17.75	" "	" "	t. dzelt.	" "	A II ₂	
23	1	49	50	80	4	2	3.5	6	7.25	10.25	slikta	nav	dzelt.	maz	A II ₂	
25	3	47	50	80	4	3	10.5	18.5	20	25.25	labā	"	"	vid.	A II ₁	
17	5	45	50	80	4	4	16	23.5	25	34	loti labā	loti st.	g. dzelt.	maz	A II ₁	
18	5	35	60	80	4	3	16.25	21.5	23.5	28	" "	" "	" "	vid.	A II ₁	
19	5	25	70	80	4	4	16.75	23.5	26	32.5	" "	" "	t. dzelt.	stipra	A II ₁	
32	1	49	50	80	4	2	6.5	13	14.5	18	" "	nav	dzelt.	vid.	A II ₁	
35	1	49	50	80	8	3	9.75	17.5	19	26	" "	" "	t. dzelt.	nav	A II ₁	
38	1	49	50	80	12	2	4.5	9.5	11.25	16.5	" "	" "	pel.	"	A II ₂	
			Biezpiens													
8	10	40	50	80	2	1	7.5	13.25	14	15.5	loti sl.	nav	dz. pel.	stipra	A II ₁	
9	20	30	50	80	2	1	5.5	10.5	12	16.5	" "	"	" "	"	A II ₂	
			Kazeīns													
4	10	40	50	80	2	3	4	8.25	9.75	14	vid.	nav	g. zaļa	stipra	A II ₂	
5	20	30	50	80	2	6	6.5	12.75	13.5	18	labā	vid.	" "	"	A II ₂	
			Gaļas milti													
64	10	30	60	80	4	3	5	9.5	10.5	14.25	slikta	nav	t. dzelt.	l. slikta	A II ₂	
63	20	20	60	80	4	6	5	9.75	10.5	14.5	loti labā	stipra	" "	" "	A II ₂	

Nākošajā 17. tabulā uzrādītas temperatūras un ar vārīšanas laika variācijām iegūto dažādu palēninātāju īpašības.

17. tabulā atzīmētie dati rāda, ka parastajā spiedienā uz ūdens vannas izdevīgākais vārīšanas laiks ir 4—8 stundas visām 3 organiskajām izejvielām: līmei, kazeinam un gaļas miltiem. Labākais palēninātājs iegūts no līmes, sliktākais no gaļas miltiem.

Eļļas vannā vārītā līmes maisījuma īpašības ir apmierinošas.

Gaļas miltu ekstrahēšanas nozīme. Gaļas milti satur 5—6% tauku. No šādiem miltiem pagatavoti palēninātāji nemaz nesasalpējas. Lai šo nevēlamo apstākli novērstu, gaļas miltus attaukoja Soksleta aparatā. Kā ekstraktorus lietoja eteri, petrolejas eteri un CCl_4 .

Iegūtie rezultāti sakopoti 18. tabulā.

Tā kā arī kazeina preparātiem bieži trūkst slapēšanās spējas, kazeinu ekstrahēja ar eteri un no šāda kazeina, kā tas 18. tabulā redzams, pagatavoja palēninātājus.

18. tabulā redzams, ka:

- a) palēninātāju saslapēšanās spējas pēc gaļas miltu ekstrahēšanas lielā mērā uzlabojas;
- b) lietojot kā ekstrahētāju eteri, palēninātāju aktivitāte nemainās; lietojot tetrachloroglekli, aktivitāte ievērojami pazeminās; petrolejas eteris aktivitāti uzlabo maz;
- c) kazeina ekstrahēšana palēninātāja saslapēšanos neveicina un tādēļ atmetama. Ekstrahējot kazeinu ar eteri, palēninātāja aktivitāte sevišķi jūtami necieš.

Dažādu piedevu nozīme. Palēninātāju izejmaterialiem piedevas liktas divējādā nolūkā: 1) uzlabot aktīva palēninātāja saslapēšanās spēju, 2) paaugstināt maz aktīva palēninātāja aktivitāti. Vielām pirms vārīšanas pielika šādas piedevas: aktivīnu, naftalīna sulfoskābo nātriju un vara sulfātu.

Līdz šim vissliktākais palēninātājs bija tas, ko ieguva no gaļas miltiem. Tāpēc arī visvairāk mēģinājumu izdarīti ar šo izejvielu, cerot ar piedevu palīdzību iegūt aktīvāku un liofilāku palēninātāju.

Kā rāda 19. tabula, 88. un 89. preparāts uzrāda slapēšanās uzlabošanu, bet aktivitātes uzlabošanās ir visai niecīga. Kazeina preparātam Nr. 57 saslapēšanās ļoti laba, bet aktivitātes pieaugums niecīgs. No sacītā secināms, ka zināmos apstākļos dažas piedevas var uzlabot palēninātāju īpašības.

Vārīšanas ilgums un temperatūras nozīme palēninātāja izgatavošanā, lietojot $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Preparāta Nr.	Sastāvs %			Apstākļi			Īpašības								
	Ca(OH) ₂	organiskā izejviela	ūdens no kopējā daudzuma	tempera- tūra °C	vārīšanas ilgums st. un apstākļi	zivēšanas ilgums uz ūdens vannas st.	saistīšanās laiks minūtēs				slapēšanās	higrosko- piskums	krāsa	smaka	
							I	II	III	IV					
		Līme													
20	40	60	80	100	4 ūd. vanna	2 ¹ / ₂	13,5	21	22,5	29,75	ļoti laba	maz	dzelt.	stīpra	
56	40	60	80	100	4 ¹ / ₂ " "	2 ¹ / ₂	12	19	20,5	26,25	laba	nav	"	"	
43 I	40	60	80	100	6 " "	2 ¹ / ₂	10	16,75	18,5	23	vid.	vid.	"	"	
43 II	40	60	80	100	8 " "	2 ¹ / ₂	10,75	18	20	27	ļoti laba	"	"	"	
34	40	60	80	100	8 " "	2 ¹ / ₂	11,25	17,25	18,75	24	laba	nav	"	"	
37	40	60	80	100	12 " "	2 ¹ / ₂	5,25	10,5	11,25	14,5	ļoti laba	"	balts	"	
43 III	40	60	80	100	18 " "	—	8,5	14,5	15,25	21	" "	vid.	dzelt.	"	
50 a	50	50	80	170	1/2 eļ. vanna	sausss	3,5	6,5	7,5	11,5	slīkta	nav	"	vid.	
50 b	50	50	80	170	1 " "	"	3,75	8,5	9	12,5	ļoti sl.	"	t. dzelt.	"	
		Kazeīns													
47	50	50	75	100	5 ūd. vanna	3	9,5	15,75	17,75	23	vāja	nav	dzelt.	ļ. sl.	
70	50	50	75	100	8 " "	3	7,5	15,5	17	22	"	"	"	vid.	
		Gaļas milti													
77	40	60	80	100	2/3 ūd. vanna	2	4,5	10,25	11	11,75	vāja	nav	dzelt.	nav	
78	40	60	80	100	1 " "	2	5	11	11,5	16	"	"	g. pel.	"	
79	40	60	80	100	2 " "	2	5,75	11,75	13	13	laba	"	"	vid.	
80	40	60	80	100	3 ¹ / ₂ " "	2	6,25	12,5	13,75	18	ļoti laba	"	"	ļ. st.	
87	40	60	80	100	8 " "	2	6,25	13	14,5	20,5	" "	"	"	stīpra	

Palēninātāju īpašības pēc izejvielu attaukošanas — ekstrahēšanas

Preparāta Nr.	Sastāvs %							Apstākļi			Īpašības								
	Ca(OH) ₂	neekstr. galas milti	ar CCl ₄ ekstr. galas milti	ar eteri ekstr. galas milti	ar petrolejas eteri ekstr. galas milti	ekstrahētais kazekšs	ūdens no kopējā daudz.	temperatūra oC	vārīšanas ilgums st.	žāvēšanas ilgums st.	saišķināšanās laiks minūtēs				slāpēšanās	higroskopiskums	krāsa	smaka	lietotais tips
											I	II	III	IV					
59	40	60	—	—	—	—	80	100	4 1/2	2 1/2	8	15,75	17	21,75	ļ. sl.	nav	g. pel.	ļ. st.	A II ₁
85	40	—	60	—	—	—	80	100	4	2 1/2	5	11	12	17,5	vid.	„	dz.	vid.	A II ₁
65	40	—	—	60	—	—	80	100	5	2 1/2	7,25	14,5	15	20	laba	„	g. pel.	„	A II ₁
93	40	—	—	—	60	—	80	100	5	2 1/2	3,25	6,5	7,25	12,25	vid.	„	g. dz.	ļ. st.	A II ₂
66	50	—	50	—	—	—	80	100	5	2 1/2	6	12,5	13,25	18	laba	„	g. pel.	maz	A II ₁
75	50	—	—	—	—	50	80	100	8	3	7,5	17	18	22,75	sl.	„	g. br.	„	A II ₁

Palēninātāju īpašību atkarība no dažām piedevām. Lietots A II₂ ģipsis

Preparāta Nr.	S a a t ā v a %							P i e d e v a s %			A p s t ā k ņ i		I p a š i b a s				slapšanās
	Ca(OH) ₂	lime	kazeīns	neekstr. gaļas milti	ar eteri ekstr. gaļas milti	ar petrolejas eteri ekstr. gaļas milti	ar CCl ₄ ekstr. gaļas milti	aktīvs	nātrlieta sulfonkābols nātrijs	vara sulfāts	temperatūra °C	vārīšanas ilgums st.	S a i t ī š a n a s l a i k i minūtēs				
													I	II	III	IV	
68	40	—	—	60	—	—	—	0,1	—	—	100	5	3,75	7,75	8,75	14,5	[oti slikta
67	40	—	—	60	—	—	—	—	0,1	—	100	5	4,25	8,5	9,75	14,5	• •
89	40	—	—	—	—	60	—	—	5	—	100	4	6	12	13,25	18	[oti laba
88	40	—	—	—	—	—	60	—	5	—	100	4	5	11,25	12,25	18	vid.
71	50	—	50	—	—	—	—	—	0,1	—	100	8	5,25	9,5	10,75	18	sl.
76	50	—	50	—	—	—	—	—	0,3	—	100	8	5,25	11	12,5	18,5	•
90	50	—	50	—	—	—	—	—	5	—	100	5	6,5	12,5	13,5	18	[oti laba
57	50	50	—	—	—	—	—	—	—	0,1	100	5	9,5	15,25	17	22	• •

Kombinētas organiskas izejvielas. Līmes preparāti ir higroskopiski, turpretī kazeina preparāti slikti slapējas. Tāpēc mēģināja kombinēt abas šīs vielas nolūkā abas pretstatīgās īpašības apvienot un nolīdzināt. Sekojošā 20. tabulā parādīti iegūtie rezultāti.

20. tabula

No kombinētām izejvielām izgatavoto palēninātāju īpašības.
Lietots A IIz ģipsis

Preparāta Nr.	Sastāvs %				Apstākļi		Īpašības							
	Ca(OH) ₂	līme	kazeīns	ūdens	vārīšanas ilgums uz ūdens vannas st.	žāvēšanas ilgums st.	saistīšanās laiks minūtēs				slapēšanās	higroskopiskums	krāsa	smaka
							I	II	III	IV				
52	50	30	20	80	1	1	3,5	8,25	9	13,5	l. sl.	nav	balta	nav
53	40	40	20	80	1	1½	4,25	9,5	10	17	„ „	„	dzelt.	vid.
54	40	50	10	80	1	2	3,75	9,25	9,5	15,25	„ „	„	g. dz.	maz

Pēc tabulas vērojams, ka slapēšanās īpašības tomēr nav uzlabojusās un visumā rezultāti neapmierinoši. Šeit piebilstams, ka laika trūkuma dēļ nav izdarītas vārīšanas ilguma un temperatūras variācijas, kas ainu zināmā mērā varētu grozīt.

Organisko izejvielu šķelšana paaugstinātā temperatūrā un spiedienā. Par ķīmiskiem procesiem palēninātāju iegūšanā pilnīgi noteiktas skaidrības nav, jo nav zināms nevienu laba palēninātāja ķīmiskais sastāvs. Tādēļ laba palēninātāja iegūšanas apstākļu noskaidrošanai ejams vienīgi tīri eksperimentāls ceļš. Lai padziļinātu eksperimentu nozīmi un vispusīgi pārbaudītu apstākļu variācijas, tika gatavoti palēninātāji autoklavā dažādās temperatūrās un spiedienos, mainot arī apstrādāšanas ilgumu. Rezultāti parādīti 21. tabulā.

21. tabulas rezultāti rāda, ka autoklavā labāko palēninātāju var iegūt no kazeina. Salīdzinot 40. preparātu ar 69., var vērot, ka liesāks maisījums prasa enerģiskāku apstrādāšanu, bet treknāks — ar vairāk kazeina — dod labus rezultātus arī īsākā vārīšanas laikā tajā pašā temperatūrā un spiedienā. Optimalā temperatūra tātad ir 160°. Vārīšanas laika ilgums atkarīgs no kaļķa un kazeina attiecsmes. Slapēšanās laba; higroskopiskums nav novērots.

Ķaļķu procentuālā daudzuma, vārīšanas ilguma un režīma ietekme. Lietots A II₂ ģipsis

Preparāta Nr.	Sastāvs %			A p s t ā k ļ i			I p a š ī b a s							
	Ca(OH) ₂	organiskā viela	ūdens	tempera- tura °C	vārīšanas ilgums uz ūdens vannas	žāvēšanas ilgums uz ūdens vannas st.	sastīšanās laiks minūtās				slāpēšanās	higrosko- piskums	krāsa	smaka
							I	II	III	IV				
		Līme												
9 I	60	40	75	120	30'	2 1/2	10	16	18	23,5	vid.	nav	balta	stipra
17 I	60	40	75	140	10'	2 1/2	10	15,5	17,5	22	.	.	g. dz.	.
5 I	60	40	75	140	30'	2 1/2	10	18	19,5	24
1 I	60	40	75	160	30'	2 1/2	11	16	18	24,5	.	.	.	l. st.
18 I	40	60	75	140	10'	2 1/2	11	18,5	20	24,5	.	.	.	stipra
		Kazeins												
82	50	50	75	160	30'	2	12	19,75	20,75	26	vid.	nav	dz.	stipra
40	50	50	75	160	1 st.	2	16	23,75	25	31	.	.	.	vid.
92	50	50	75	200	30'	2	4,75	9,5	10,25	16
39	30	70	75	160	1 st.	2	14,75	21,5	23,75	28	vāja	.	brūna	nav
69	17	83	75	160	30'	2	18	26,5	27,5	33,25	laba	.	g. zāja	stipra
73*	17	83	75	160	30'	2	18	26,5	27,75	33,5	vid.	.	pel.	l. st.
		Biezpiens												
42	50	50	75	160	1 st.	2	9,75	17,5	19	23,5	ļoti sl.	nav	g. pel.	nav.
41	30	70	75	160	1 st.	2	8,5	16,75	18,37	24,5	.	maz	pel.	vid.
		Gaļas milti												
25 I	40	60	75	140	30'	2	8	15	15,5	20	vid.	nav	balta	l. st.
29 I	40	60	75	140	1 st.	2	8	13,5	15	20	.	.	g. dz.	stipra
31 I	40	60	75	140	2 st.	2	8,5	14,5	16	20,5	.	.	.	vid.

* Ekstrahēts kazeins.

Par citu organisko vielu — līmes, biezpiena un gaļas miltu preparātiem sakāms, ka no minētajām izejvielām gatavotie palēninātāji ir mazāk aktīvi.

Mēģinājumos arī vēl noskaidroja, ka palēninātāja aktivitāte nav atkarīga no lietoto trauku materiāla un arī no tā, vai autoklavā vārāmā masa ievietota vaļējā vai ar ventili slēgtā traukā. Šeit piezīmējams, ka, vārot palēninātāju uz ūdens vannas, trauks jānoslēdz ar vienkāršu dzesētāju — stikla cauruli, lai nenotiktu ūdens daudzuma samazināšanās pirms noteikta laika.

22. tabulā uzrādīti labākie palēninātāji, kas iegūti no katras izejvielas atmosfēras un paaugstinātā spiedienā.

22. tabula

Labāko palēninātāju sastāvs, iegūšanas apstākļi un īpašības.
Lietots A II₂ ģipsis

Preparāta Nr.	Sastāvs			Apstākļi		Īpašības					
	Ca(OH) ₂ %	organiskā viela	%	temperatūra oC	vārīšanas laiks st.	saietīšanās laiks minutēs				slāpēšanās	higro- skopiskums
						I	II	III	IV		
47	50	kazeīns	50	100	5	9,5	15,75	17,75	23	vāja	nav
40	50	"	50	160	1	16	23,75	25	31	vid.	"
69	17	"	83	160	0,5	18	26,5	27,5	33,25	labā	"
44	50	līme	50	100	3	9,5	16,75	17,25	23	"	"
20	40	"	60	100	4 ^{1/2}	13,5	21	22,5	29,75	labā	mazs
18 I	40	"	60	140	10	11	18,5	20	24,5	vid.	nav
3	50	biezpiens	50	100	4	3	6,5	7,75	10,5	sl.	"
42	50	"	50	160	1	9,75	17,5	19	23,5	"	"
65	40	ekstrahēti gaļas milti	60	100	5	7,25	14,5	15	20	labā	"
66	50	neekstr. gaļas milti	50	100	5	6	12,5	13,25	18	"	"
31 I	40	"	60	140	2	8,5	14,5	16	20,5	vid.	"

Redzams, ka 100° temperatūrā un parastā atmosfēras spiedienā labāko palēninātāju var iegūt no līmes un kaļķa (60:40) — preparāts Nr. 20.

Paaugstinātā temperatūrā un spiedienā labākais preparāts iegūstams no kazeīna un kaļķa (50:50) vai (83:17) — preparāti Nr. 40 un 69.

Biezpiens un gaļas milti kā izejviela palēninātāju ražošanai maz piemēroti.

24. tabula

Apmetuma ģipša ar dažādiem palēninātājiem stiepes pretestība kg/cm^2
pēc vienas stundas

Apmetuma ģipsis bez palē- ninātāja	Apmetuma ģipsis + palēninātāji					
	Kawkas	Kanadas retardērs	Kaučuks			Preparāts Nr. 5
	0,1 %	0,1 %	0,05 %	0,1 %	0,2 %	0,05 %
$8,1 \pm 0,8$ $0,3$	$8,7 \pm 0,4$	$8,6 \pm 0,6$ $0,5$	$8,6 \pm 0,4$ $0,2$	$7,3 \pm 0,2$	$7,8 \pm 0,3$ $0,7$	$8,6 \pm 0,6$ $0,3$

Iegūtie rezultāti atļauj secināt:

1. No dažādām olbaltumvielas saturošām izejvielām — līmes, kazeīna, biezpiena un gaļas miltiem var iegūt palēninātājus. Lietojot dažādas līmes izejvielas, iegūti vienādi rezultāti.

2. Aktivāko kaļķu-līmes palēninātāju ieguva no 60% līmes un 40% Ca(OH)_2 , liešanas laiks ar 0,1% palēninātāja 13,5 min. Vārot 4 stundas kazeīnu vai biezpienu ar kaļķi 100° temperatūrā, neieguva labu palēninātāju. Optimalā neekstrahētu gaļas miltu un Ca(OH)_2 daudzuma attiecība bija 60:40.

3. Sodas piedeva preparatos aktivitatī palielina un ievērojami pagarina žāvēšanas laiku.

4. Vārot līmes, kazeīna vai gaļas miltu palēninātājus uz ūdens vannas 4—8 stundas, iegūst aktivākos palēninātājus.

5. No gaļas miltiem pagatavoti palēninātāji nenaslapējas. Saslapēšanās spēja ievērojami uzlabojas pēc gaļas miltu ekstrahēšanas. Labākais ekstrahētājs, kas neietekmē palēninātāja aktivitāti, ir eteris. Kazeīna ekstrahēšana neveicina palēninātāja saslapēšanos.

6. Dažas piedevas, piemēram, naftalina sulfoskābais nātrijs, var nedaudz uzlabot palēninātāju saslapēšanos un aktivitāti.

7. No līmes un kazeīna maisījuma neiegūst aktīvus palēninātājus, kam būtu laba saslapēšanās spēja.

8. No organisku izejvielu — līmes, gaļas miltiem, biezpiena un kazeīna un Ca(OH)_2 maisījuma autoklavā var iegūt daudz aktivākus palēninātājus, nekā jēlmasu karsējot uz ūdens vannas. Aktivākus palēninātājus iegūst 160° temperatūrā. Vārišanas laika ilgums atkarīgs no organiskās masas un Ca(OH)_2 attiecībām.

Uz ūdens vannas vārot, iegūto līdzīga sastāva līmes un kazeīna preparātu aktivitāte vienāda.

9. 160° temperatūrā autoklavā iegūto aktivāko palēninātāju sastāvs un īpašības šādas:

50% kazeīna + 50% Ca(OH)_2 — ģipša liešanas laiks ar 0,1% palēnin. 16 min.

83% kazeīna + 17% Ca(OH)_2 — ģipša liešanas laiks ar 0,1% palēnin. 18 min.

KOPSAVILKUMS

Seit aprakstīto pētījumu nolūks bija atrast tādus apmetuma ģipša saistīšanās ātruma palēninātājus, kas tiklab cenu, kā arī citu īpašību ziņā būtu piemēroti prakses vajadzībām.

No lielāka izmēģināto neorganisko vielu skaita kā izteiktākji ģipša saistīšanās ātruma palēninātāji darbojas tikai samērā nedaudzas vielas, piemēram, amonija karbonats, boraks, kalcijs acetats, Na_2CO_3 tīrā veidā un maisījumā ar CaO , superfosfats, K- un Na-fosfati un jo īpaši diamonijhidrogenfosfats. Par piemērotāko tehniski lietojamo ģipša saistīšanās ātruma palēninātāju no minētajām neorganiskajām vielām ir jāuzlūko diamonijhidrogenfosfats, kas ir samērā aktīvs, lēts un viegli pieejams produkts, ko apdedzinātam ģipsim pielikt iespējams tiklab pirms, kā pēc tā apdedzināšanas.

Jau 0,2% diamonijhidrogenfosfata piedeva ģipša javas liešanas laiku pagarina vairākkārtīgi, nepasliktinot ģipša atlējuma mehānisko izturību.

Kā samērā aktīvs ģipša saistīšanās ātruma palēninātājs darbojas arī $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, bet praksē šīs vielas lietošana atkrīt tās nepiemērotu īpašību dēļ. Tāpat teknikā nav lietojams Na_2CO_3 , jo tas stipri pavājinā ģipša mehānisko stiprību. Pēdējo tāpat nedaudz samazina arī Na_3PO_4 piedeva.

Stiprības pieaugumu savukārt uzrāda ģipša paraugi ar $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ un superfosfata piedevām, bet šo palēninātāju lietošanu teknikā zināmā mērā kavē tas apstāklis, ka ģipša liešanas laika pagarināšanai līdz vēlamai robežai ir vajadzīgi samērā lieli šo vielu daudzumi (boraka — 0,5 līdz 1%, superfosfata ap 5%).

Ar sevišķu aktivitāti ģipša saistīšanās ātruma palēnināšanā izceļas dažas organiskas vielas, piemēram, ābolskābe, citronskābe un amonija citrāts. Jau dažas simtdaļas procenta šo vielu, it īpaši ābolskābes piedeva dod manāmu ģipša liešanas laika pieaugumu. Šo vielu pielietošanu teknikā tomēr ierobežo to samērā augstā cena.

Par piemērotākajiem teknikā lietojamiem ģipša saistīšanās ātruma palēninātājiem uz izdarīto laboratorijas pētījumu un praksē pārbaudītu datu pamata atzīstami produkti, kas iegūstami no līmes, kazeīna vai citām izejvielām, kuras satur olbaltumvielas, tās apstrādājot resp. aktivējot ar kaļķa vai kaļķa sodas maisījumu. Šādā veidā iegūstamie preparāti ir pietiekami lēti un aktīvi, kā arī viegli izgatavojami, un tos iespējams piejaukt ģipsim tūlīt pēc apdedzināšanas, vēl karstam esot, kas tehnoloģiski visai izdevīgi. Ģipša izturību tie praktiski nepazemina.

Kā līmes-kaļķa-sodas preparātu trūkums jāatzīmē to higroskopiskums, kas tomēr viegli novēršams, šos preparātus atšķaidot ar apdedzināto ģipsi. Zināma priekšrocība līmes aktivācijas paņēmienam ar $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2$ ir laika ietaupījums preparātu izgatavošanā, jo

līmes aktivācijas process ar sodas maisījumu norit ātrāk, nekā strādājot vienīgi ar Ca(OH)_2 .

Preparāti, kas izgatavoti no līmes vai kazeīna tikai ar kaļķi, ja vien pēdējo ņem pietiekamā daudzumā, savukārt ir ērti sasmalcināmi un nav higroskopiski, kas ir svarīgi to praktiskā izlietošanā.

Līdzīga sastāva kazeīna un līmes preparātiem, kas pagatavoti tādos pašos apstākļos, ir apmēram vienāda aktivitāte. No līmes pagatavoto palēninātāju slapēšanās ir labāka nekā kazeīna preparātiem.

Mēģinot aktivēt līmi un kazeīnu ar H_2SO_4 , iegūti neapmierinoši rezultāti. Tāpat kaļķa-līmes preparātu neutralizācija ar skābi to aktivitāti samazina.

Sārmainā un skābā vidē oksidētāju klātbūtnē pagatavoto preparātu aktivitāte mazāka par tikai sārmainā vidē pagatavoto preparātu aktivitāti.

Karsējot olbaltumvielas saturošas vielas ar Ca(OH)_2 autoklavā, iegūst ļoti aktīvus palēninātājus. To aktivitāte ievērojami pārsniedz 100° temperatūrā (uz ūdens vannas) iegūto preparātu aktivitāti (sk. 22. tabulu). Iegūto palēninātāju aktivitāte stipri atkarīga no iegūšanas režīma. Reiz noskaidrotais optimālais izgatavošanas režīms stingri jāievēro.

Izdarot salīdzinošus mēģinājumus ar dažādiem līmes un kazeīna preparātiem, praksē par piemērotākajiem ģipša saistīšanās ātruma palēninātājiem izrādījās 100° temperatūrā pagatavotie kazeīna-kaļķa preparāti. Tos arī plaši pielietoja pie mums apdedzināta ģipša saistīšanās laika pagarināšanai.

Darbs tiek turpināts.

О ЗАМЕДЛИТЕЛЯХ СХВАТЫВАНИЯ ШТУКАТУРНОГО ГИПСА

Ю. Эйдук и Н. Бракш

ВЫВОДЫ

Цель настоящей работы* — отыскать дешевые замедлители схватывания штукатурного гипса, которые и по своим свойствам соответствовали бы требованиям промышленности.

При испытании большого числа веществ оказалось, что из неорганических соединений настоящими замедлителями являются только немногие вещества, например: $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, Na_2CO_3 , суперфосфат, фосфаты калия и натрия и особенно дифосфат аммония. Из этих веществ наилучшим можно считать последний.

* Эта работа представляет часть обширной работы по исследованию замедлителей схватывания штукатурного гипса.

Это весьма активный замедлитель схватывания гипса, он дешев и легко доступен. Уже 0,2% примеси этого вещества к штукатурному гипсу замедляет время его схватывания, причем механическая прочность гипса не снижается, как это часто наблюдается при прибавлении многих других вышеупомянутых веществ, например, Na_2CO_3 .

Особенной активностью отличаются некоторые органические кислоты и их соли, например яблочная и лимонная кислоты. Введение даже несколько сотых процента этих веществ значительно удлиняет время схватывания штукатурного гипса, однако технически эти замедлители не применимы из-за высокой стоимости.

Для практических целей наиболее пригодными замедлителями схватывания штукатурного гипса оказались искусственные препараты, изготавливаемые из клея, казеина и других белковых веществ, при их обработке $\text{Ca}(\text{OH})_2$, смесью извести и соды, или NaOH .

Получаемые таким образом препараты легко изготавливаемы из местного сырья, дешевы и активны, притом их можно добавлять к горячему штукатурному гипсу.

Эти замедлители не ухудшают технической прочности гипса.

Недостатком клеевого-известкового-содового препарата является гигроскопичность, которую, однако, можно легко устранить, если эти препараты разбавить обожженным гипсом.

Известным преимуществом активации клея при помощи $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2$ является его экономия и меньшая затрата времени на изготовление препарата, ибо процесс активации клея при помощи смеси соды и извести происходит скорее, нежели с $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Препараты, изготавливаемые из клея или казеина и извести, хорошо измельчаются и негигроскопичны при достаточном количестве извести, что очень важно при практическом употреблении.

Клеевые и казеиновые препараты, изготавливаемые при одинаковых условиях, имеют приблизительно одинаковую активность, но замедлители, изготовленные из клея, имеют лучшую смачиваемость, чем из казеина.

Активация клея и казеина при помощи H_2SO_4 не дала положительных результатов. Активность клеевого и казеинового препаратов снижается при нейтрализации их кислотой.

Активность препарата, изготовленного в окислительной среде, меньше активности препарата, изготовленного в щелочной среде без окислителя.

Нагревая вещества, содержащие белки в присутствии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в автоклаве, можно получить очень активные замедлители. Их активность значительно превосходит активность препаратов, изготовленных при 100° (на водяной бане).

Активность полученных препаратов указана в таблице 22.

Активность полученных замедлителей зависит от режима их изго-

товления. Следует строго придерживаться установленного оптимального режима изготовления.

Производя сравнительные испытания с различными клеевыми и казенными препаратами, на практике выяснено, что наиболее подходящими замедлителями схватывания гипса являются препараты, изготовленные при 100°. Эти замедлители в свое время и были применены в местной гипсовой промышленности для замедления процесса схватывания штукатурного гипса.

Работа по исследованию замедлителей продолжается.

LITERATURA

1. Budnikoff P. P., Die Beschleuniger und Verzögerer der Abbindegeschwindigkeit des Stuckgipses, «Kolloid-Zeitschr.», 44, 3. 242—249, 1928.
2. Будников П. П., Гипс, — его исследование и применение, 1943.
3. Welch F. C., Effects of accelerators and retarders on calcined gypsum, «Journ. of the American Ceram. Soc.», 6, 1197—1207, 1923.
4. Буровцев Д. И. и Копелянский Г. Д., Замедление и ускорение схватывания полуводного гипса и гипсобетона, Сборник работы по местным материалам, II—III, 1949, Москва, стр. 47.
5. Булычев Г. Г. и Синявин М. П., Замедлитель схватывания гипса, «Бюллетен строительной техники», 1949, № 23, стр. 18—19.
6. Eīduks J. un Birzniece E., Apdedzināta ģipsa īpašību maiņa ilgākā uzglabāšanā dažādos apstākļos, Latvijas PSR Zinātņu akadēmijas Ģeoloģijas un ģeografijas institūta raksti, I, 1947.
7. Эйдук Ю., Вайвад А., Гофман Б. и Озолинь Я., Исследование некоторых замедлителей на сроки схватывания штукатурного гипса «Latv. PSR Zin. Akad. Vēstis», 1949, Nr. 12.
8. Schoch-Nitzsche, Die Mörtelbindestoffe, 1928.

DAŽĀDĀS TEMPERATURĀS REDUCĒJOŠĀ ATMOSFERĀ APDEDZINĀTU DAŽU LATVIJAS PSR MĀLU ĪPAŠĪBAS

J. Eiduks un J. Ozoliņš

Darba nolūks — noskaidrot dažų Latvijas PSR saķeņošu mālu noderību akmeņpreces un keramzita ražošanai reducējošā vidē.

Par akmeņpreces izstrādājumiem sauc izstrādājumus ar blīvu, cietu, skanošu, necaurspīdīgu un smalkgraudainu drumstalu. Akmeņpreces izstrādājumi ir skābju izturīgi, un tiem ir liela mehāniska stiprība.

Keramzīts — stipri poraina, viegla keramiska masa, ko nelielu graudu veidā lieto vieglo betonu pagatavošanai un citur.

Reducējošā vidē apdedzinātu Latvijas PSR mālu paraugu īpašības ir vēl samērā maz pētītas [1, 2].

Pētījumiem ņemti Tūjas sarkanie māli un Cēsu-Glūdas pelēkie, Al₂O₃ bagātie māli. No tiem ar piedevām sagatavoja masas. Šiem māliem vispirms tika noteikts ķīmiskais un granulometriskais sastāvs. Tad pēc plastiskā un pussausā paņēmiņa (ar 6% ūdens) izveidotos paraudziņus (10×10×30 mm) apdedzināja reducējošā atmosfērā kriptola cauruļu krāsnī, kur CO saturs bija 2,4—3,6%. Bez tam salīdzināšanas nolūkā dažus izveidotos paraudziņus apdedzināja arī oksidējošā atmosfērā un pēc tam noteica keramiskās pamatīpašības.

Iegūtie rezultāti sakopoti 1.—4. tabulā.

1. tabula

Mālu ķīmiskais sastāvs %

Sastāvdaļas	Tūjas sarkanais māls	Cēsu-Glūdas pelēkais māls
Karsēšanas zudums	4.83	6.1
Co ₂	0.4	0.2
SiO ₂	63.9	55.88
Fe ₂ O ₃	5.96	5.29
Al ₂ O ₃	17.64	23.14
TiO ₂	0.32	1.16
CaO	0.53	0.63
MgO	2.11	2.71
SO ₂	0.03	—
K ₂ O	4.24	4.21
Na ₂ O	0.17	0.72

2. tabula

Mālu granulometriskais sastāvs %

Daļiņu lielums Ø mm	Tūjas sarkanais māls	Cēsu Glūdas pelēkais māls
>0,2	1.0	1.0
0,2—0,09	2.75	3.8
0,09—0,06	6.75	9.7
<0,06	89.5	85.5
<0,005	57.1	—
<0,001	25.1	—

Mālu keramiskās īpašības %

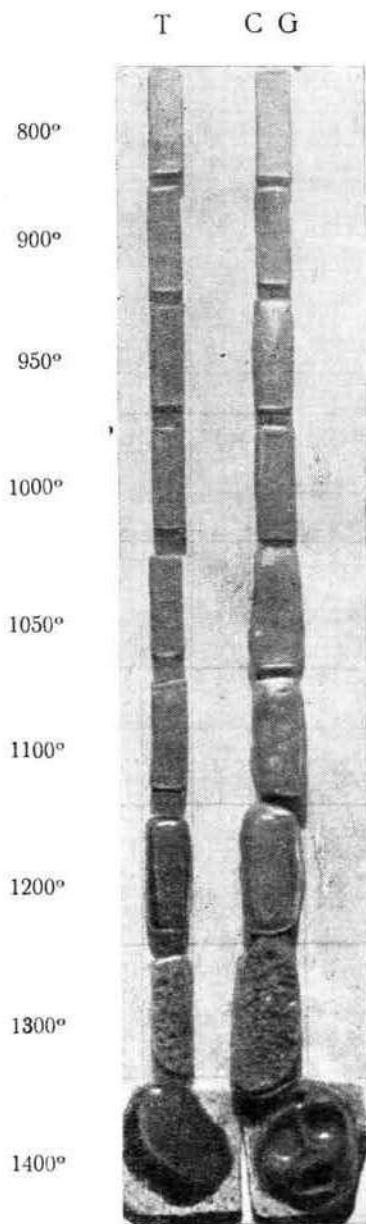
3. tabula

Īpašības	Tūjas sarkanais māls	Cēsu-Glūdas pelēkais māls
Iejaucamais ūdens	30.4	43.3
Zāvēšanas sarūkums	8.0	9.3

Dažādās temperatūrās reducējošā un oksidējošā atmosferā apdedzinātu dažāda sastāva pēc plastiskā* un pussausā paņēmiena veidotu paraugu īpašības

Īpašību apzīmējums	Temperatūra °C	Sastāvs							
		T*	T	C G				10% kv.	20% kv.
				*	*				
		Apdedzināšanas atmosfera							
red.	oks.	red.	oks.	red.	oks.	red.	oks.		
īpašības									
Krāsa	800	432/503	—	—	—	—	—	—	—
Apdedzināšanas sarukums %		1,3	—	—	—	—	—	—	—
Ūdens uzsūkšanas spēja %		13,5	—	16,6	—	—	—	—	—
Karsēšanas zudums %		4,4	—	6,4	—	—	—	—	—
Tilpuma svars		1,9	—	1,8	—	—	—	—	—
Krāsa	900	463	—	695	—	53	—	53	—
Apdedzināšanas sarukums %		3,0	—	6,3	—	6,8	—	4,0	—
Ūdens uzsūkšanas spēja %		10,2	—	0,6	—	5,9	—	6,2	—
Karsēšanas zudums %		5,0	—	7,1	—	5,7	—	5,5	—
Tilpuma svars		2,0	—	2,1	—	2,1	—	2,2	—
Krāsa	950	3,88	—	59	—	53	—	53	—
Apdedzināšanas sarukums %		3,0	2,4	sāk. uzp.	—	7,7	—	3,2	—
Ūdens uzsūkšanas spēja %		8,7	10,7	9,9	—	3,6	—	6,5	—
Karsēšanas zudums %		5,5	5,3	9,3	—	6,0	—	5,5	—
Tilpuma svars		2,1	2,1	1,3	—	2,2	—	2,2	—
Krāsa	1000	624	59	60	434	59	408	59	408
Apdedzināšanas sarukums %		4,8	5,2	uzpūt.	5,7	7,6	3,2	6,0	3,2
Ūdens uzsūkšanas spēja %		4,2	6,7	14,7	2,7	1,3	7,2	4,9	10,4
Karsēšanas zudums %		5,6	5,4	11,5	7,3	6,3	5,7	5,8	5,6
Tilpuma svars		2,3	2,25	1,2	2,2	2,3	2,3	2,2	2,3

Ipašību apzīmējums	Temperatūra °C	Sastāvs							
		T*	T	C G				10% kv.	20% kv.
				*	*				
		Apdedzināšanas atmosfēra							
		red.	oks.	red.	oks.	red.	oks.	red.	oks.
īpašības									
Krāsa	1050	—	91	—	359	23	383	23	383
Apdedzināšanas sarukums %		0,9	8,9	uzpūt.	4,4	sāk. uzp.	6,4	5,2	4,8
Ūdens uzsūkšanas spēja %		1,7	4,0	6,7	0	0,7	1,9	5,0	7,1
Karsēšanas zudums %		5,5	5,6	8,0	6,5	6,5	5,8	5,7	5,6
Tilpuma svars		1,9	2,32	0,8	2,0	1,9	2,4	2,0	2,3
Krāsa	1100	68 c	60	158 c	410	17	410	23	410
Apdedzināšanas sarukums %		uzpūt.	uzpūt.	uzpūt.	uzpūt.	uzpūt.		uzpūt.	7,3
Ūdens uzsūkšanas spēja %		1,4	4,1	3,3	10,0	0,7	1,2	1,1	1,8
Tilpuma svars		1,8	1,83	0,8	1,3	1,4	2,4	1,6	2,4
Krāsa	1200	624	—	44 b	—	—	—	—	—
Ūdens uzsūkšanas spēja %		2,3	—	3,0	—	—	—	—	—
Tilpuma svars		1,3	—	0,64	—	—	—	—	—
Krāsa	1300	504	—	689	—	—	—	—	—
Ūdens uzsūkšanas spēja %		5,0	—	10,9	—	—	—	—	—
Tilpuma svars		1,1	—	0,5	—	—	—	—	—
Klinkerēšanās temperatūra °C	1400	990	1030	850	—	920	—	1010	—
Saķepšanas temperatūra °C		—	—	880	1010	980	1040	—	1090
Uzpūšanās temperatūra °C		1050	1080	920	1040	1020	1100	1040	—
Temperatūra, kad tilpuma svars: 1,5		1150	—	940	1080	1090	—	1110	—
1,0		1320	—	1030	—	—	—	—	—
0,5		—	—	1300	—	—	—	—	—



1 att. Dažādās temperatūrās reducējošā atmosferā apdedzināti Tūjas un Cēsu- Glūdas mālu paraugi

Pētītās masas īsuma labad apzīmētaš šādi:

- 1) Tūjas sarkanais māls — T.
- 2) Cēsu-Glūdas pelēkais māls — CG.
- 3) Cēsu-Glūdas pelēkais māls + 10% smalka kvarca — CG + + 10% kv.
- 4) Cēsu-Glūdas pelēkais māls + 20% smalka kvarca — CG + + 20% kv.

Apdedzināto paraugu krāsa noteikta pēc Prazes-Baumaņa krāsu tabulas.

900—1400°C temperatūrā apdedzināto T un CG mālu paraugu izskats parādīts 1. attēlā.

Apskatot tabulās sakopotos rezultātus un 1. attēlu, redzams, ka:

izpētītiem T un CG māliem reducējošā atmosferā samērā īss klinkerēšanās intervāls, 60 un 70°; 10% smalka kvarca piedeva CG mālam pagarina klinkerēšanās intervalu;

CG māla saķepšana un uzpūšanās reducējošā atmosferā notiek apm. 120° zemākā temperatūrā nekā oksidējošā atmosferā;

paraugiem uzpūšoties, ievērojami pieaug tilpums un samazinās tilpuma svars līdz apm. 0,5—1,0. Mazākais tilpuma svars — 0,5 ir CG paraugam pēc apdedzināšanas 1300° temperatūrā.

Apdedzināto paraugu krāsa ir gaiši (CG) vai tumši pelēka (T).

1200°C temperatūrā apdedzināts CG paraugs ir vienmērīgi uzpūties un ar noslēgtām porām, uzsūc tikai 3% ūdens, bet T paraugs — 5% ūdens.

1400°C temperatūrā T māls pilnīgi sakūst tumši brūnā stiklā, bet CG paraugs vēl nav blīvs un uzrāda lielas tūlznas.

SECINĀJUMI

Nosakot 800—1400°C temperatūrā reducējošā atmosferā apdedzināto Tūjas sarkano un Cēsu-Glūdas mālu keramiskās īpašības, konstatēts, ka:

1) Tūjas sarkanie un Cēsu-Glūdas pelēkie māli bez piedevām grūti izmantojami akmeņpreces izstrādājumu iegūšanai reducējošā atmosferā diezgan īsā saķepšanas intervala (apm. 40°) dēļ. 10% smalka kvarca piedeva uzskatāma par vēlamu piedevu.

2) Tūjas sarkanie, bet it īpaši Cēsu-Glūdas pelēkie māli reducējošā atmosferā jau samērā zemās temperatūrās stipri uzpūšas, kāpēc no šiem māliem reducējošā atmosferā var iegūt labu keramzitu.

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ГЛИН ЛАТВИЙСКОЙ ССР
ПОСЛЕ ОБЖИГА В ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СРЕДЕ ПРИ
РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Ю. Эйдук, Я. Озолинь

ВЫВОДЫ

Определяя свойства красной туйской и серой глин, месторождения Цесис-Глуда, обожженных в восстановительной среде при 800—1400°, установлено, что:

- 1) вследствие узкого интервала спекания (40°) красная туйская и серая месторождения Цесис-Глуда глины, обожженные без добавок в восстановительной среде, непригодны для изготовления каменного товара. Желательна добавка 10% измельченного кварца,
- 2) красная туйская глина, а в особенности серая глина месторождения Цесис-Глуда, обожженные в восстановительной среде при сравнительно низкой температуре, сильно вспучиваются. Вследствие этого из упомянутых глин можно изготовить хороший керамзит.

L I T E R A T U R A

1. J. Eīduks, Latvijas māli kā izejviela klinkeru ražošanai, Latv. Univ. raksti, ķīm. fak. serija III 1, 1936.
2. J. Eīduks, Latvijas PSR mālu īpašības un to noderība klinkera izstrādājumu ražošanai, Disertācija, 1948.

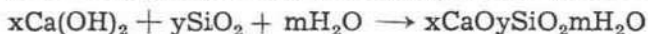
DOLOMITKAĻĶU PIELIETOŠANA SMILŠKAĻĶU ĶIEĢEĻU IZGATAVOŠANAI

J. Eiduks, J. Ozoliņš un A. Kaziņš

IEVADS

Par smilškaļķu jeb silikatu ķieģeļiem sauc izstrādājumus, ko iegūst no smilšu un kaļķu maisījumā ar apmēram 8% mitruma, saspiežot masu ap 200 kg/cm² un cietinot autoklavā apmēram 8 atm spiedienā.

Nosaukums — silikatu ķieģelis radies no tā, ka cementētāja viela, kas rodas cietināšanas procesā autoklavā, ir kalcijs hidrosilikats.



Smilškaļķu ķieģeļu ražošanai, salīdzinot ar parasto ķieģeļu ražošanu, ir šādas priekšrocības:

1) kompakta fabrikas tehniskā iekārta, kas nelielā teritorijā atļauj iekārtot lielas jaudas uzņēmumu,

2) ražošanas iekārtas mechanizācija,

3) ražošanas procesa ātrums un

4) atkrit ķieģeļu žāvēšana.

Ar minētajām priekšrocībām izskaidrojama šīs rūpniecības straujā attīstīšanās, un smilškaļķu ķieģelis kā būvmateriāls sienu būvēšanā pašlaik ieņem vienu no pirmajām vietām pasaulē. Līdz Lielajam Tēvijai šo ķieģeļu produkcija Padomju Savienībā sasniedza 35% no kopīgā ķieģeļu daudzuma.

Kā izejvielas smilškaļķu ķieģeļu ražošanai lieto ātri veldzējošos kaļķi, smiltis un ūdeni.

LITERATURAS APSKATS

Lai iegūtu labus smilškaļķu ķieģeļus, lietojot nelielu kaļķu piedevu, jāpievērš liela uzmanība smilšu izvēlei. Ja smiltīm ir nepiemērots granulometriskais sastāvs, tad samazinās izstrādājuma stiprība un palielinās kaļķu patēriņš.

Inž. D. Gorbunovs [4] mehāniskās stiprības samazināšanos, lietojot smiltis ar vienādu graudu lielumu, izskaidro tā, ka tad rodas vairāk poru, līdz ar to mazāk saistīšanās punktu starp smilšu graudiņiem, jo, kopējai virsmai samazinoties, rodas mazāk šķīstošā SiO₂,

kas, reaģējot ar kaļķiem, rada cementētāju vielu — kalcija hidrosilikātu.

Prof. N. Smirnovs [10] aizrāda, ka, lietojot smilškaļķu ķieģeļu ražošanai mālainas smiltis, samazinās ķieģeļu stiprība, jo mālainās vielas traucējošā hidrosilikata rašanos.

Inž. S. Rozenblits [9] savu pētījumu rezultātā konstatēja, ka līdz 30% māla piejaukums smiltīm nepazemina smilškaļķu ķieģeļu kvalitāti, bet gan to uzlabo, ja māla daļiņas vienmērīgi sadalītas starp smilšu graudiņiem.

Inž. K. Jakovļevs [16], turpinot Rozenblita pētījumus šai virzienā, apstiprina, ka māli, ievadīti smilškaļķu ķieģeļu masā, ne tikai palielina šo ķieģeļu stiprību kā dispersa viela, bet arī piedalās savienojumu radīšanā, kas palielina smilškaļķu ķieģeļu stiprību.

Otra izejviela smilškaļķu ķieģeļu ražošanā ir kaļķi. Kaļķiem jābūt tādiem, lai tie pēc iespējas vairāk saturētu CaO — ne mazāk par 75% — un ātri veldzētos. Var lietot kā veldzētus, tā neveldzētus kaļķus. Padomju Savienībā visas fabrikas strādā tikai ar neveldzētiem kaļķiem [15]. Neveldzētus kaļķus sadrupina akmeņu drupinātājā, pēc tam tos sasmalcina bumbu dzirnavās. A. Čerpaks [14] ieteic kaļķu maluma smalkuma uzlabošanai bumbu dzirnavās pielikt ap 15% smilšu.

Pēc inž. Careva [13] norādījumiem, ņemot mazāk par 5% aktīvā CaO, ķieģeļu stiprība strauji samazinās, jo mazā CaO koncentrācija pamazina kalcija hidrosilikata rašanos; pieliekot CaO vairāk par 8%, ķieģeļu stiprība samazinās, jo CaO tad kļūst par dispersu piedevu. Pēc prof. J. Ponomareva [7] norādījumiem, lietojot aktīvā CaO vairāk par 25%, smilškaļķu ķieģeļu stiprība samazinās. Inž. S. Rozenblits [8] ieteic aktīvā CaO ņemt 6—7%.

Trešā izejviela smilškaļķu ķieģeļu masā ir ūdens, kas nepieciešams ķieģeļu veidošanai un cementētājas vielas radīšanai autoklavā. Temperatūras un piesātināta tvaika iespaidā SiO₂ ūdens klātbūtnē ķīmiski iedarbojas ar kaļķiem, radot cementētāju vielu — kalcija hidrosilikātu, kas sasaista smilšu graudiņus, piešķirot ķieģelim vajadzīgo izturību. Fizikāli ķīmiskos procesus ķieģeļu cietināšanā A. Volženskis [2] izskaidro šādi: daļa no autoklavā ieklūstošā tvaika, saskaroties ar autoklava vēsajām sienām un ķieģeļiem, kondensējas un piepilda ķieģeļu poras. Porās esošais ūdens pamazām piesātinās ar Ca(OH)₂. Ķieģeļu masai sasilstot, SiO₂ reaģē ar Ca(OH)₂ un veido kalcija hidrosilikātu. Ķieģeļiem atdziestot, reakcijas ātrums samazinās, no ķieģeļiem iztvaiko ūdens, izdalot Ca(OH)₂, kas vēlāk gaisā karbonizējas.

Prof. N. Smirnova [11] pētījumi rāda, ka kalcija hidrosilikata molekularais sastāvs atkarībā no ķieģeļu ražošanas veida, izejvielām un ķieģeļu stāvēšanas ilguma pēc cietināšanas svārstās šādās robežās:



Prof. P. Grigorjeva [3] pētījumi rāda, ka smilškaļķu ķieģeļu karbonizēšanās saistīta ar mechaniskās stiprības samazināšanos.

J. Butis [1] aizrāda, ka autoklavā cietināšanas procesā bez kalcijs hidrosilikata rodas vēl kristalisks $\text{Ca}(\text{OH})_2$, kas jūtami palielina smilšu graudu un kaļķu saistīšanos. Gaisā CO_2 iespējams karbonizējas ne tikai $\text{Ca}(\text{OH})_2$, bet lēnām arī kalcijs hidrosilikats, pārejot kristāliskā CaCO_3 un amorfā SiO_2 .

Sevišķa vērība jāpiegriež arī smilškaļķu ķieģeļu cietināšanas režīmam.

Rozenblits norāda, ka, jo augstāks spiediens un ilgāks cietināšanas laiks, jo lielāka ķieģeļu stiprība. Tāpat, palielinot ķieģeļu veidošanas un cietināšanas spiedienu, pieaug to stiprība.

Tā kā dabā ne visur ir sastopams kaļķakmens, kas vajadzīgs smilškaļķu ķieģeļu ražošanai, tad ir radies jautājums par kaļķakmens atvietošanu ar dolomitu, kas sastopams daudz biežāk nekā kaļķakmens. Tikai jāatrisina dolomita apdedzināšanas un veldzēšanas jautājumi, lai šo izejvielu varētu lietot smilškaļķu ķieģeļu rūpniecībā.

E. Pevzners [6] norāda, ka 800° temperatūrā apdedzināts Oršanskas dolomīts parastos apstākļos veldzējas visātrāk, bet, 1100° temperatūrā apdedzināts, tas praktiski neveldzējas.

1931. g. prof. Juferovs [5], pamatojoties uz saviem pētījumiem, apgalvoja, ka dolomitkaļķi nav noderīgi smilškaļķu ķieģeļu ražošanai kaitīgā MgO iespējams dēļ. 1933. g. inž. Usiščeva [12] atrada, ka MgO kaitīgo iespējams novērst 2—4% trepela piedeva, bet tas samazina ķieģeļa spiedes pretestību. 1935. g. prof. Juferovs ieteica smilškaļķu ķieģeļu ražošanai lietot dolomitkaļķus, kas iepriekš veldzēti autoklavā 8 atm spiedienā 10 stundas.

No minētā literatūras apskata redzams, ka pētījumi par kaļķakmeņu aizstāšanu ar dolomitiem nav uzskatāmi par nobeigtiem un šē jāatrisina vēl vairākas problēmas.

Tā kā Bolderajā uzcelta liela smilškaļķu ķieģeļu fabrika un Rīgas apkārtnē nav kaļķakmeņu, tad šai darbā centāmi noskaidrot Rīgas apkārtnē esošā tīrākā dolomita pielietošanas iespējas smilškaļķu ķieģeļu izgatavošanā, kā arī ar dolomitkaļķiem izgatavoto paraugu kvalitāti, ķīmisko sastāvu un mikrostrukturu.

EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

Darbam ņemtas šādas izejvielas: 1) smiltis no Rīgas smilškaļķu ķieģeļu fabrikas smilšu karjera, 2) dolomīts no Saulkalnes kaļķu fabrikas lauztuvēm, 3) apdedzināts saldūdens kaļķis no Cēsīm, cehšteina kaļķis no Brocēniem un 4) dolomitkaļķis no Saulkalnes. Kā piedevas lietotas Kalnciema un Ozolnieku māli, portlandcementsa klinkera apdedzināšanas krāsns puteklis no Rīgas cementa fabrikas,

degakmens pelni no Rīgas ģipša fabrikas un smilškaļķu ķieģeļu lūžņi no Rīgas smilškaļķu ķieģeļu fabrikas.

1. tabula

Rīgas smilškaļķu ķieģeļu fabrikas karjera smilšu granulometriskais sastāvs, sijājot caur sietiem

Sietu acu caurmērs mm	Atlikums uz sietiem %	Izsijājies caur sietiem %
5.0	—	100
2.5	—	100
1.2	—	100
0.6	—	97.5
0.3	2.5	44.4
0.15	55.6	61.4
0.09	38.9	3.0

2. tabula

Smilškaļķu ķieģeļu rūpniecībā lietojamo smilšu granulometriskais sastāvs pēc OST 3328 noteikumiem. Smiltīm jāizbirst caur sietiem šādu svāra % robežās:

Sietu acu caurmērs mm	Acu skaits uz cm ²	No	Līdz
5.0	—	100	100
2.5	—	98	100
1.2	25	94	100
0.6	100	70	95
0.3	400	40	70
0.15	1600	5	40
0.09	4900	2	20

Kā redzams no 1. un 2. tabulas, Rīgas smilškaļķu ķieģeļu fabrikas karjera smiltis ir par smalkām. Dolomitkaļķu iegūšanai izvēlējamies tuvu satiksmes ceļiem atrodošos Saulkalnes dolomitu, kas pēc apdedzināšanas dod dolomitkaļķus ar mazu rupjo graudu saturu. Aktīva apdedzināta dolomita iegūšana rada grūtības, jo ir liels temperatūras intervāls starp CaCO_3 un MgCO_3 sadalīšanās temperatūrām. MgCO_3 praktiski sadalās ap 700° , turpretī CaCO_3 900° — 1100° temperatūrā. Pēc iespējas pilnīgāk jāsadala CaCO_3 un nav jāpārdedzina MgO , kas pēc tam ļoti grūti veldzējas.

Aktivitātes noteikšanai Saulkalnes dolomitu apdedzinājām elektriskā krāsnī 850 , 900 , 950 , 1000 un 1050° temperatūrā, izturot 4 stundas. Apdedzināmā dolomita gabaliņi bija $\phi 3$ — 4 cm.

Hidratizējot dažādās temperatūrās apdedzinātu Saulkalnes dolomitu, iegūti 3. tabulā uzrādītie dati.

3. tabula

Dolomita apdedzināšanas temperatūra °C	Sasniegtā maksim. hidratācijas temperatūra min.	Izdalītā siltuma daudzums kal/g
850	16	80,4
900	49	118,7
950	56	122,7
1000	62	128,5
1050	66	113,6

Gandrīz maksimālais siltuma daudzums izdalās jau 900° temperatūrā, apdedzināto dolomitu veldzējot, un, tā kā šai temperatūrā apdedzinātā dolomita termograma vairs neuzrādīja CaCO₃, tad, lai nevajadzīgi nepārdedzinātu MgO, tālākam darbam dolomitu apdedzinājām 900° temperatūrā.

Veldzējot šo dolomitkaļķi 8 atm spiedienā 4 vai 8 stundas un 4 atm spiedienā 1 stundu, ieguvām šādus rezultātus: 8 atm spiedienā, izturot 4 vai 8 stundas, veldzējas viss CaO un 80^o/o MgO, 4 atm spiedienā, izturot 1 stundu, veldzējas viss CaO un 55^o/o MgO.

Izejvielu ķīmiskais sastāvs parādīts 4. un 5. tabulā.

4. tabula

Smilšu, Ozolnieku un Kalnciema mālu ķīmiskais sastāvs

Sastāvdaļas	Smiltis %	Māli		Degakmens pelni %	Portlandcementsa apdedzināšanas krāsns putekļi %	
		Ozolnieku %	Kalnciema %			
SiO ₂	91,71	51,32	56,01	33,56	20,84	
Fe ₂ O ₃	1,39	6,11	3,05	5,06	8,38	
Al ₂ O ₃	3,32	13,76	8,93	10,10	5,54	
CaO	0,88	8,70	9,11	40,54	34,85	
MgO	0,29	5,32	5,75	2,55	1,60	
Na ₂ O+K ₂ O . . .	1,30	2,33	3,44	—	—	
SO ₃	—	0,18	0,29	5,25	6,28	
Karsēšanas zudums. . . .	1,11	12,25	13,75	—	17,36	
Kopā	100,0	99,97	100,29	97,06	94,91	
	HCl un Na ₂ CO ₃ nešķīstošā daļa				20,00	13,15
	Šķīstošais SiO ₂				9,33	7,70
	CO ₂ (pēc tilpuma metodes)				—	19,81

Apdedzinātu izejvielu ķīmiskais sastāvs

5. tabula

Sastāvdaļas	Saulkalnes apdedzināta dolomīts %	Kalkļa	
		Cēsu %	Brocēnu %
SiO ₂	4,73	0,24	5,05
R ₂ O ₃	2,26	0,30	2,42
CaO	56,11	98,80	91,20
MgO	36,90	0,62	1,40
Kopā	100,0	99,96	100,07

6. tabula

Mālu granulometriskais sastāvs, noteikts ar sietiem un ar areometra metodi

Graudu frakcijas Ø mm	Māli	
	Ozolnieku %	Kalnciema %
>0,07	2,1	10,9
0,05	20,0	19,3
0,05 — 0,005	23,8	48,8
0,005 — 0,001	33,1	21,0
<0,001	21,0	—

Paraugu sastāvs. Lai noskaidrotu dolomitkalkļu un dažādu piedevu ietekmi uz smilškalķu ķieģeļu īpašībām, izgatavojām šāda sastāva paraugus:

7. tabula

Nr. p. k.	Paraugu apzīmējums	Konstantam smilšu daudzumam pieliktais CaO un piedevas
1	C ₆	6% ar neveltzētiem Cēsu kalkļiem
2	C ₈	8% " " " "
3	C ₁₀	10% " " " "
4	C ₈ K ₆	C ₈ + 6% Kalnciema māla
5	C ₈ K ₁₂	C ₈ + 12% " "
6	C ₈ O ₆	C ₈ + 6% Ozolnieku māla
7	C ₈ O ₁₂	C ₈ + 12% " "
8	D ₆	6% ar Saulkalnes dolomitkalkļiem, veldzētiem 8 atm 4 st.
9	D ₈	8% ar Saulkalnes dolomitkalkļiem, veldzētiem 8 atm 4 st.
10	D ₁₀	10% ar Saulkalnes dolomitkalkļiem, veldzētiem 8 atm 4 st.
11	D ₆ K ₆	D ₆ + 6% Kalnciema māla
12	D ₆ K ₁₂	D ₆ + 12% " "
13	D ₈ K ₁₂	D ₈ + 12% " "
14	D ₈ OA ₄	D ₈ + 4% 700° t° apdedzināta Ozolnieku māla
15	D ₈ M ₂₀	8% ar Saulkalnes dolomitkalkļiem, veldzētiem masā 20 st.

Nr. p. k.	Paraugu apzīmējums	Konstantam smilšu daudzumam pieliktais CaO un pledevs
16	D ₈ M ₁₀	8 ^o / _o ar Saulkalnes dolomitkaļķiem, veldzētiem masā 10 st.
17	D ₈ M ₁₀ OA ₄	D ₈ M ₁₀ + 4 ^o / _o 700° t° apdedzin. Ozolnieku māla
18	D ₈ M ₁	8 ^o / _o ar Saulkalnes dolomitkaļķiem, veldzētiem masā 1 st.
19	D ₆ /A ₄	6 ^o / _o ar Saulkalnes dolomitkaļķiem, veldzētiem autoklavā 4 atm 1 st.
20	D ₈ /A ₄	8 ^o / _o ar Saulkalnes dolomitkaļķiem, veldzētiem autoklavā 4 atm. 1 st.
21	D ₁₀ A ₄	10 ^o / _o ar Saulkalnes dolomitkaļķiem, veldzētiem autoklavā 4 atm. 1 st.
22	B ₆	6 ^o / _o ar neveldzētiem Brocēnu kaļķiem
23	B ₈	8 ^o / _o " " " " " "
24	B ₆ K ₁₂	B ₆ + 12 ^o / _o Kalnciema māla
25	B ₈ K ₁₂	B ₈ + 12 ^o / _o " " " "
26	B ₈ Mg ₄	B ₈ + 4 ^o / _o MgO
27	B ₈ L ₁₀	B ₈ + 10 ^o / _o sasmalcinātu smilškaļķu ķieģeļu lūžņu
28	B ₈ L ₃₀	B ₈ + 30 ^o / _o " " " "
29	PP ₂	Portlandcimenta klinkera putekļi : smiltis (2 : 1)
30	DG ₂	Degakmens pelni : smiltis (2 : 1)
31	C ₄ DG	4 ^o / _o ar neveldz. Cēsu kaļķiem + degakmens pelni : smiltis (1 : 1)
32	C ₄ DG _{1/2}	4 ^o / _o ar neveldz. Cēsu kaļķiem + degakmens pelni : smiltis (1 : 2)
33	CD ₈ M ₂₀	8 ^o / _o ar Saulkalnes cepla dolomitkaļķiem, veldzētiem masā 20 st.
34	CD ₈ M ₂₀ OA ₄	CD ₈ M ₂₀ + 4 ^o / _o 700° t° apdedzināta Ozolnieku māla
35	CD ₈ M ₁	ar Saulkalnes cepla dolomitkaļķiem, veldzētiem masā 1 st.

Kopā sagatavoti 35 maisījumi, kas sastādās šādi:

no Cēsu kaļķiem 7 maisījumi

„ Brocēnu kaļķiem 7 maisījumi

„ Saulkalnes dolomitkaļķiem 17 maisījumu

„ portlandcimenta klinkera putekļiem 1 maisījums

„ degakmens pelniem 3 maisījumi.

Paraugu sagatavošana. Visas izejvielas, izņemot smiltis, tika sasmalcinātas un izsijātas caur sietu 900 acis/cm². Ar veldzētiem kaļķiem sastādītie maisījumi tika mitrināti ar 8^o/_o ūdens, bet maisījumi ar neveldzētiem kaļķiem mitrināti ar tādu ūdens daudzumu, lai CaO un MgO varētu pilnīgi veldzēties un pēc tam, veidojot kubus, masa saturētu ap 8^o/_o ūdens.

Kubu veidošanai 280 g masas ievietoja tērauda 53 × 53 × 53 mm formā un hidrauliskā spiedē saspieda 100 atm spiedienā. Pagatavotos kubus nekavējoties nogādāja Rīgas smilškaļķu ķieģeļu fabrikā cietināšanai.

Paraugu cietināšanas režīms. Sākumā autoklavā tvaiku ievada no tā autoklava, kur cietināšanas process jau beidzies.

Vienā stundā tvaika spiedienu paceļ vienmērīgi līdz 2 atm. Nākošo 2 stundu laikā spiedienu paceļ līdz 8 atm, ko iztur 8 stundas. Pēc tam tvaiku pārļaiž otrā autoklavā, līdz tvaika spiediens abos autoklavos izlīdzinās (1,8—2,0 atm). Atlikušo tvaiku fabrika izlaiž gaisā, to tālāk neizmantojot.

Cietināto paraugu īpašības. Pēc cietināšanas kubus nosvēra un izmērija. Tilpuma svars noteikts, dalot kuba svaru ar tilpumu, kas noteikts pēc ārējiem izmēriem.

Ūdens uzsūkšanas spēja noteikta, vārot kubus 4 stundas ūdenī un otrā dienā tos nosverot.

Īpatnējais svars noteikts ar piknometru ksilolā.

Spiedes pretestība kubiem noteikta nākošajā dienā pēc cietināšanas ZA Ģeoloģijas un ģeografijas institūtā ar Amslera spiedi.

Ķīmiskai analīzei ņemti kubi, kuriem bija noteikta spiedes pretestība. Noteikts: mitrums, karsēšanas zudums, CO₂, sālsskābē un 5% sodas šķīdumā nešķīstošā daļa un šķīstošais SiO₂ pēc parastām metodēm; brīvais CaO noteikts, lietojot etilenglikolu.

Mikrostrukturā noteikšanai izgatavoti plānslīpējumi 0,03 mm biežumā 3 raksturīgākiem paraugiem:

1) ar 8% aktīvā CaO saturu no Cēsu kaļķiem,

2) ar 8% aktīvā CaO saturu no Saulkalnes dolomitkaļķiem, vel dzētiem autoklavā 4 atm spiedienā 1 stundu, un

3) ar 8% aktīvā CaO saturu no Cēsu kaļķiem + 12% Kalciema māla piedeva.

Apskatot preparātus mikroskopā, redzams, ka kvarca graudiņu ϕ svārstās no 100 līdz 300 μ . Konstatēts, ka uz kvarca graudiņu virsmas, kā arī vietām apkārt graudiņiem, cementētājas vielas sastāvā ir optiski aktīvas adatiņas un plāksnītes.

Dažādo pārbaudes rezultātu dati sakopoti 8. un 9. tabulā:

8. tabula

Ar Cēsu neveldzētiem kaļķiem un piedevām pagatavoto paraugu īpašības

Paraugu apzīmējums	Tilpuma svars g/cm ³	Ūdens uzsūkšanas spēja %	Īpatnējais svars	Spiedes pretest. kg/cm ²	CO ₂ %	Ķīmiski salīstais ūdens %	Šķīstošais SiO ₂ %	Brīvais CaO %	HCl un 5% Na ₂ CO ₃ nešķīstošā daļa %
C ₆	1,65	21,4	2,6	70 ⁺⁵ / ₋₁	0,1	2,32	5,14	—	86,0
C ₈	1,68	16,0	2,6	100 ⁺¹ / ₋₀	0,1	2,53	5,40	1,23	83,5
C ₈ K ₆	1,8	14,5	2,7	148 ⁺² / ₋₁	0,53	2,66	5,65	—	82,0
C ₈ K ₁₂	1,83	14,0	2,7	165 ⁺⁵ / ₋₅	1,05	2,43	6,20	1,18	81,1
C ₈ O ₈	1,78	13,3	2,6	104 ⁺¹⁰ / ₋₈	0,57	2,37	4,96	—	82,49
C ₈ O ₁₂	1,80	13,0	2,6	106 ⁺¹⁰ / ₋₁₁	0,82	2,04	4,73	—	83,34

9. tabula

Ar autoklavā veldzētiem Saulkalnes dolomitkaļķiem un piedevām izgatavoto paraugu īpašības

Parauga apzīmējums	Tilpuma svars g/cm ³	Ūdens uzsūkšanas spēja %	Ipatnējais svars	Spiedes pretestība kg/cm ²	CO ₂ %	Ķīmiski saistītais ūdens %	Šķīstošais SiO ₂ %	Brīvā CaO %	HCl un 5% Na ₂ CO ₃ nešķīstošā daļa %
D ₆	1,7	14,3	2,7	128 ⁺¹¹ ₋₁₀	0,76	3,36	5,25	—	71,7
D ₈	1,8	13,1	2,7	206 ⁺³	0,65	4,37	8,10	—	69,5
D ₁₀	1,8	12,7	2,7	214 ⁺⁷ ₋₄	0,62	4,42	8,70	—	67,2
D ₆ K ₆	1,8	14,0	2,7	123 ⁺¹³ ₋₁₃	1,63	3,54	5,27	—	71,8
D ₆ K ₁₂	1,83	12,3	2,7	123 ⁺⁹ ₋₆	1,87	3,66	6,82	—	72,0
D ₆ OA	1,87	11,5	2,7	203 ⁺² ₋₇	—	—	—	—	—
D ₆ /A ₄	—	17,0	—	103 ⁺⁰ ₋₃	—	—	—	—	—
D ₈ /A ₄	—	16,0	—	170 ⁺⁰ ₋₃	0,70	3,06	6,90	0,95	76,00
D ₁₀ /A ₄	—	15,1	—	200 ⁺⁴ ₋₀	—	—	—	—	—

Pēc 9. un 10. tabulā norādītajiem ķīmiskās analīzes datiem aprēķināta kalcija hidrosilikāta formula. Rezultāti parādīti 10. tabulā.

Kalcija hidrosilikāta sastāvs

10. tabula

Parauga apzīmējums	Formula
C ₈	1,3 CaO · SiO ₂ · 1,6H ₂ O
C ₈ K ₁₂	1,2 CaO · SiO ₂ · 1,4H ₂ O
D ₈ /A ₄	1,2 CaO · SiO ₂ · 1,4H ₂ O

11. tabula

No neveldzētiem Brocēnu kaļķiem, degakmens pelniem, portlandcements klinķera apdedzināšanas krāsns putekļiem un sasmalcinātiem smilšakmeņu ķieģeļu lūžņiem iegūto paraugu īpašības

Paraugu apzīmējums	Spiedes pretestība kg/cm ²	Ūdens uzsūkšanas spēja %
B ₆	65 ⁺³ ₋₄	22,6
B ₈	88 ⁺² ₋₂	21,7
B ₈ Mg ₄	104	17,0
B ₈ K ₁₂	85 ⁺³ ₋₆	18,9
B ₈ K ₁₂	110	17,2
B ₈ L ₁₀	75 ⁺¹¹ ₋₁₁	21,2
B ₈ L ₂₀	98 ⁺⁰ ₋₁	23,4

11. tabulas turpinājums

Paraugu apzīmējums	Spiedes pretestība kg/cm ²	Udens uzstūkšanas spēja %
PP ₂	40 ⁺³ ₋₁	} paraugi saplaisājuši
DG	63 ⁺⁴ ₋₃	
C ₄ DG	83 ⁺⁴ ₋₁₁	
C ₄ DG ^{1/2}	87 ⁺¹ ₋₁	

Pēc prof. Dr. A. Ieviņa asimetriskās metodes tika uzņemtas pulveru rentgenogramas 3 raksturīgākiem cietinātiem paraugiem:

1. C₈.
2. C₈K₁₂.
3. D₈/A₄.

12. tabula

Rentgenografiski pētīto paraugu un tajos iespējamo mineralu interferences

C ₇ K ₁₂		D ₈ /A ₄		C ₈		2CaOSiO ₂ ·H ₂ O		Kvarcs	
ϕ	Int.	ϕ	Int.	ϕ	Int.	ϕ	Int.	ϕ	Int.
12,30	vi	12,14	v	12,24	v	12,60	s	12,01	vi
13,55	ls	13,51	ls	13,62	ls	13,57	ls	13,34	ls
—	—	14,88	vi	14,96	v	—	—	—	—
18,06	v	—	—	—	—	—	—	—	—
18,49	vi	18,41	vi	18,55	vi	18,54	s	18,29	v'
21,46	vi	21,45	v	21,51	vi	21,83	s	21,25	vi
23,66	—	—	—	23,86	vi	23,63	v:	—	—
25,33	s	25,23	s	25,37	s	25,47	s	25,12	ls
27,74	vi	27,59	vi	27,80	v	27,80	s	27,51	vi
28,80	v	—	—	—	—	—	—	—	—
30,28	s	30,18	s	30,29	s	29,93	v:	30,05	s
34,31	s	34,25	s	34,33	s	34,76	vi	34,08	lv
42,35	v	—	—	42,12	lv	42,46	vi	—	—
45,63	vi	45,34	vi	45,60	vi	—	—	45,47	s
49,48	lv	—	—	49,72	vi	—	—	49,42	vi
53,26	lv	—	—	53,23	vi	—	—	53,39	vi

Rentgenografiskie uzņēmumi rāda, ka cementētājā vielā ir arī kristaliskais kalcijs hidrosilikats.

IEGŪTO REZULTATU IZTIRZĀJUMS

Literatūrā ir dažādi uzskati par nepieciešamo CaO koncentrāciju smilškalnā ķieģeļu ražošanā.

Lai noteiktu optimālo CaO daudzumu, kas vajadzīgs labas kvali-

tates smilškalķu ķieģeļu ražošanai, pagatavoti un pārbaudīti paraugi ar dažādu CaO daudzumu.

Paraugi, kas izgatavoti ar 6% aktivā CaO no Cēsu kalķiem, satur masā maz šķīstošā SiO₂, līdz ar ko tiem maza spiedes pretestība — 75 kg/cm². Paraugiem ar 8% aktivā CaO palielinās šķīstošā SiO₂ daudzums, pieaugot spiedes pretestībai uz 100 kg/cm², bet paraugiem, kas izgatavoti ar 8% aktīva CaO saturu no Cēsu kalķiem ar 6% sasmalcināta Kalnciema māla piedevu, spiedes pretestība pieaug līdz 148 kg/cm², 12% šo mālu piedeva palielina spiedes pretestību līdz 165 kg/cm².

Jāsecina, ka Kalnciema māli, kuru sastāvā ir daudz SiO₂ smalkā veidā, ņem dalību cementētājas vielas veidošanā, ko pierāda cietinātos paraugos palielinātais šķīstošā SiO₂ daudzums un paraugu sablīvēšanās.

6 un 12% sasmalcināta Ozolnieku māla piedeva neuzlabo paraugu īpašības, kas izskaidrojams ar to, ka Ozolnieku mālos ļoti smalkās māla daļiņas, aplīpot kalķu daļiņām, traucē cementētājas vielas rašanos, ko pierāda arī cietinātos paraugos atrastais mazais šķīstošā SiO₂ daudzums.

Apskatot paraugus ar 900° temperatūrā apdedzinātiem Saulkalnes dolomītkalķiem, kas veldzēti autoklavā 4 stundas 8 atm spiedienā, redzam, ka paraugi, kas izgatavoti ar 6% aktivā CaO daudzumu, satur samērā maz šķīstošā SiO₂.

Spiedes pretestība šiem paraugiem ir 128 kg/cm². Palielinot aktīvā CaO daudzumu līdz 8%, šķīstošā SiO₂ daudzums palielinās un spiedes pretestība sasniedz 206 kg/cm². Ievadot 10% aktivā CaO masā, stiprības pieaugums nav liels — 214 kg/cm².

900° temperatūrā apdedzinātus Saulkalnes dolomītkalķus veldzējot autoklavā 4 atm spiedienā 1 stundu, cietināto paraugu stiprība ir zemāka nekā 8 atm spiedienā 4 stundas veldzētiem līdzīga sastāva paraugiem.

Izgatavotie paraugi ar Saulkalnes dolomītkalķiem, kas veldzēti masā 20, 10 un 1 stundu, cietinot plaisas neuzrādīja, pie kam ar kalķu veldzēšanas laika samazināšanos cietinātiem paraugiem pieauga stiprība.

Ar 1100° temperatūrā kalķu ceplī apdedzinātiem Saulkalnes dolomītkalķiem, veldzētiem masā, izgatavotie paraugi cietinot saplaisāja, 700° temperatūrā apdedzināta sasmalcināta Ozolnieku māla 4% piedeva nenovērsa paraugu plaisāšanu.

Salīdzinot 900° temperatūrā elektriskā krāsnī apdedzinātos Saulkalnes dolomītkalķus ar Saulkalnes kalķu ceplī apdedzinātiem dolomītkalķiem, redzam, ka elektriskā krāsnī apdedzinātos dolomītkalķos nav vērojams CaCO₃, turpretī ceplī apdedzinātos dolomītkalķos vēl ir CaCO₃. 1100° temperatūrā apdedzinātais MgO ir pārdedzis un masā praktiski neveldzējas, bet, cietinot kubus autoklavā, veldzējas un kubos rada plaisas.

Salīdzinot Saulkalnes dolomītkalkūsus ar Cēsu kalkūsiem, redzams, ka, ievadot vienādu aktīvā CaO daudzumu masā, ar Saulkalnes dolomītkalkūsiem pagatavotie paraugi uzrāda daudz lielāku spiedes pretestību, tilpuma svaru un šķīstošā SiO₂ daudzumu. Kāda loma cietināšanas procesā ir MgO, tas netika noskaidrots. Pētījumus turpina.

KOPSAVILKUMS

1. Lietojot apdedzinātus neveltzētus cechšteina vai saldūdens kalkūsus labas kvalitātes smilškalķu ķieģeļu iegūšanai, optimālais aktīvā CaO daudzums ir 8%.

Sasmalcināta Kalnciema māla piedeva palielina paraugu spiedes pretestību un blīvumu. Ozolnieku māla piedeva palielina blīvumu, bet neuzlabo mehānisko stiprību.

2. Mikroskopā apskatīto cietināto paraugu plānslīpējumos novērotā optiski aktīvā cementētāja viela satur kalcija hidrosilikātu, ko pierāda arī rentģenogrāfiskā analīze. Sastāvs:

1,0—1,3 CaO . SiO₂ 1,4—1,6 H₂O.

3. Šķīstošā SiO₂ daudzumi cietinātos paraugos ir 4,7—8,7% — atkarībā no pieliktā aktīvā CaO daudzuma vai kalkūsu veldzēšanas paņēmiena.

4. Ar 30% sasmalcinātu smilškalķu ķieģeļu lūžņu piedevu pieaug ķieģeļu spiedes pretestība.

5. Lietotie degakmens izdedži un portlandcimenta klinkera apdedzināšanas krāsns puteklis nebija noderīgi smilškalķu ķieģeļu ražošanai.

6. Saulkalnes dolomītkalkūsus iespējams lietot smilškalķu ķieģeļu ražošanai. Tos apdedzinot 900° temperatūrā, iespējams strādāt pēc silosa metodes, nepagarinot pat ražošanas procesu.

ПРИМЕНЕНИЕ ДОЛОМИТОВОЙ ИЗВЕСТИ ДЛЯ
ИЗГОТОВЛЕНИЯ СИЛИКАТНОГО КИРПИЧА

Ю. Эйдук, Я. Озолинь, А. Казинь

ВЫВОДЫ

1. Применяя кипелку для изготовления силикатного кирпича, оптимальное количество активного CaO составляет 8%.

Добавка измельченной калциемской глины увеличивает сопротивление сжатию и объемный вес кирпича, а добавка озолнической глины увеличивает объемный вес его, но не улучшает механическую прочность.

2. Микроскопическим исследованием шлифов образцов установлено, что активным цементирующим веществом является гидрат силиката, что доказано также и рентгенографическим анализом. Состав:



3. В зависимости от количества добавляемого активного CaO или от способа гашения извести количество растворимого SiO₂ в пропаренных кирпичах составляет 4,7—8,7%.

4. Добавка 30% измельченного боя силикатного кирпича увеличивает его сопротивление сжатию.

5. Примененные в настоящем исследовании сланцевые шлаки, а также пыль ротационной печи для обжига портландцементного клинкера не дали положительных результатов.

6. Доломитовая известь, месторождения Саулкалне, пригодна для изготовления силикатного кирпича. Применяя доломитовую известь, обожженную при температуре 900°, можно изготовлять силикатный кирпич даже силосным способом, не удлинняя процесса производства.

L I T E R A T U R A

1. Бутт Ю. М., Матвеев М. А., Общий курс технологии силикатов, 1948.
2. Волженский А. В., Физико-химические явления в процессе запаривания известково-силикатных строительных материалов, «Строительные материалы», 1932.
3. Григорьев П. Х., Значение карбонизации в производстве силикатного кирпича, «Строительные материалы», 1938, № 4.
4. Горбунов Д. И., Разработка песчаных карьеров в зимнее время и работа прессовых отделений силикатных заводов, «Местные строительные материалы», 1948, № 8.
5. Кульметов В. М., Применение магнезиальной извести в производстве силикатного кирпича, «Местные строительные материалы», 1948, № 4.

6. Певзнер Э. Д., Применение магнезиальной извести в производстве известково-песчаных изделий, «Строительные материалы», 1936, № 8—9.
7. Пономарев И. П., Силикатный кирпич, «Строительные материалы», 1930, № 9.
8. Розенблит С. М., Производство силикатного кирпича, 1938.
9. Розенблит С. М., Добавка глины в сырьевую смесь для производства силикатного кирпича, «Местные строительные материалы», 1947, № 8.
10. Смирнов Н. Н., Пески для силикатного кирпича, 1947.
11. Смирнов Н. Н., К микроструктуре силикатного кирпича, 1926.
12. Усищева, Применение магнезиальной извести для производства силикатного кирпича, «Строительные материалы», 1933, № 5.
13. Царев С. М., Приготовление массы для производства силикатного кирпича, «Местные строительные материалы», 1948, № 8.
14. Черпак А. Г., Улучшение технологии силикатного кирпича, «Местные строительные материалы», 1948, № 2.
15. Технология вяжущих веществ под редакцией проф. В. Н. Юнга, 1947.
16. Яковлев К. Ф., Автоклавный стеновой материал из известково-глиняных масс, «Местные строительные материалы», 1948, № 8.

СЕЛЕНОЦИАНОМЕРКУРИАТ ИОН КАК РЕАГЕНТ

В. Штал и А. Зизум

Одним из наиболее ценных реагентов для микрохимического открытия Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и Cd^{2+} является тиоцианомеркуриат ион $\text{Hg}(\text{CNS})_4^{2-}$ [1].

Указания новейшей литературы, что реагент тем лучше, чем тяжелее его молекула [2], побудили в комплексе $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ заменить S родственным, более тяжелым элементом Se и определить, будет ли $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CNSe})_4]$ как реагент лучше $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$.

Из $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и KCNSe был синтезирован кристаллический $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CNSe})_4]$ — бесцветные кристаллы с характерным для Se запахом.

Сравнивались результаты, которые получаются, применяя для открытия Co^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} : 1) реагент $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$, приготовляемый растворением в возможно меньшем количестве воды равных весовых количеств NH_4CNS и HgCl_2 ; 2) кристаллический $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$; 3) кристаллический $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CNSe})_4]$.

Критерием сравнения взято время, по истечении которого можно заметить первые кристаллики.

Чтобы при этих опытах нивелировать различие зрения экспериментатора, наблюдения появления осадка производились с помощью лупы (8-кратное увеличение). Реакции производились с 1 мл раствора соответствующего иона, а время наблюдения было ограничено 5 минутами.

Для реакций были приготовлены растворы сульфатов Co , Cu , Zn и Cd , в которых было определено количество соответствующего катиона. В результате разбавления этих основных растворов, были получены растворы желаемой концентрации.

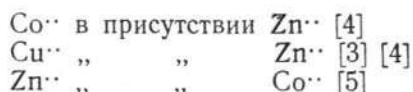
Произведенные опыты показывают, что чувствительность кристаллического $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ значительно превосходит чувствительность раствора реагента из HgCl_2 и NH_4CNS ; факт этот до сих пор не был отмечен в литературе.

В свою очередь чувствительность кристаллического $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CNSe})_4]$ больше чувствительности кристаллического $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$.

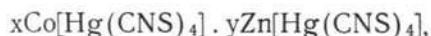
Так, например, если на 1 мл 0,002 М раствора CoSO_4 действовать 0,05 мл реагента из HgCl_2 и NH_4CNS , то первые синие кристаллики появляются через 7—10 минут, кристаллик же $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ дает осадок через $1/2$ минуты, а кристаллик $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CNSe})_4]$ — тотчас же.

При больших разбавлениях Co разница в скоростях реакций проявляется резче.

Чувствительность реакций Co^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} с $\text{Hg}(\text{CNS})_4^{2-}$ значительно повышается в присутствии соответственного соосадителя, на пример:



вследствие образования смешанных кристаллов, например для Co и Zn :



которые менее растворимы, чем $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ и $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ в отдельности [6].

Аналогично этому произведенные опыты показывают, что чувствительность реакций на Co^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} с $\text{Hg}(\text{CNSe})_4^{2-}$ повышается также в присутствии соответствующего катиона как соосадителя. Повышение чувствительности у Co^{2+} вдвое (см. табл.) может улучшить специальное микроколориметрическое определение Co^{2+} .

Что касается цвета осадков, то особенности проявляются у Cu^{2+} в присутствии Zn^{2+} : $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CNSe})_4]$ дает с Cu^{2+} осадок коричнево-желтого цвета, с Zn^{2+} — осадок белого цвета, но разные количества Cu^{2+} дают в присутствии Zn^{2+} осадки, цвет которых — от желтого и светлозеленого до темнозеленого.

Сводка результатов

	Реагент из HgCl_2 и NH_4CNS	Крист. $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$	Крист. $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CNSe})_4]$
Открываемый минимум Co	200 γ Co в 1 мл	65 γ Co в 1 мл	39 γ Co в 1 мл
Предельное разбавление	1 : 5000	1 : 15400	1 : 26000
Открываемый минимум Co в присутствии Zn как соосадителя	0,62 γ Co в 1 мл		0,29 γ Co в 1 мл
Предельное разбавление	1 : 1600000		1 : 3400000
Открываемый минимум Cu	62 γ Cu в 1 мл	16 γ Cu в 1 мл	2,1 γ Cu в 1 мл
Предельное разбавление	1 : 16000	1 : 60000	1 : 50000
Открываемый минимум Cu в присутствии Zn как соосадителя	0,5 γ Cu в 1 мл		0,4 γ Cu в 1 мл
Предельное разбавление	1 : 2000000		1 : 2500000
Открываемый минимум Zn	30 γ Zn в 1 мл	3 γ Zn в 1 мл	0,2 γ Zn в 1 мл
Предельное разбавление	1 : 30000	1 : 300000	1 : 5000000
Открываемый минимум Zn в присутствии Co как соосадителя	2 γ Zn в 1 мл		0,09 γ Zn в 1 мл
Предельное разбавление	1 : 500000		1 : 11000000

Как реагент на Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CNSe})_4]$ чувствительнее $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$, и чувствительность его сильно увеличивается в присутствии соосадителя.

SELENOCIANOMERKURIATIONS KĀ REAĢENTS

V. Štāls un A. Zizuma

KOPSAVILKUMS

1. $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CNSe})_4]$ kā reaģents uz Co^{2+} , Cu^{2+} un Zn^{2+} ir jutīgāks par $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$.
2. $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CNSe})_4]$ jutību palielina paligreāģentu klātbūtne:
jonam Co^{2+} — jons Zn^{2+} ,
„ Cu^{2+} — „ Zn^{2+} ,
„ Zn^{2+} — „ Co^{2+}

ЛИТЕРАТУРА

1. Коренман И. М., Краткое пособие по качественному микрохимическому анализу, 1931, 42, 56, 39, 58.
2. Behrens-Kley, Mikrochem. Analyse, 1920, 65, 69, 74, 75.
3. Файгель Ф., Капельный анализ, 1937, стр. 23.
3. Там же, стр. 96.
4. Коренман И. М., Заводская лаборатория 8, 713, 1934.
5. Кульберг Л., «Украин. хим. журн.», 8, 190, 1933.
6. Пономарев В. Д., «Журн. Общ. хим.», 15, 154, 1945.

PĒTĪJUMI PAR C VITAMINA BIOSINTEZI AUGOS

Ķīm. zin. kand. V. Grīnšteins

Askorbinskābi spēj sintetēt visi autotropie augi, vairāki dzīvnieki un daudzi mikroorganismi. Bet arī vēl tagad nav izdevies rast drošu, pilnīgi eksaktu atbildi uz jautājumu: no kādām vielām tieši rodas askorbinskābe dzīvos organismos?

Rejs [1] secina, ka dīgstošos zirņos askorbinskābe var rasties no manozes, fruktozes, glikozes un galaktozes. Pēc citu pētnieku datiem, arī dīgstošu mungopupu fermenti un žurku organu ekstrakti spēj pārvērst manozī askorbinskābē [2]. Vēlākie pētījumi minētos datus tomēr neapstiprināja [3], [4].

Rubins ar līdzstrādniekiem [5] novērojuši, ka glikozes un fruktozes infiltrācija kviešu dīglīšos ievērojami paaugstina dīglīšu askorbinskābes saturu.

Pēc citu autoru pētījumiem, *Aspergillus niger* spēj sintetēt askorbinskābi no glikozes, manozes, galaktozes, fruktozes, sorbita, glicerīna un vairākiem citiem ogļhidrātiem un to tuvākajiem atvasinājumiem. *Bac. Prodigiosus* turpretim askorbinskābi rada no l-kislozes. Arī etiķskābes bakterijas simbiozē ar rauga sēnītēm, pēc dažu pētnieku datiem, spēj sintetēt askorbinskābi no glikozes.

Askorbinskābes biosintēzes norise nav vēl dziļāk izpētīta. Pagaidām šajā laukā iegūtas tikai dažas vispārīga rakstura atziņas. Biosintēze neapšaubāmi ir fermentatīvas dabas process. Tās fermentatīvās sistēmas, kas katalizē askorbinskābes sadalīšanos organismā, ir daļēji pazīstamas. Tāda tipa sistēmas ir askorbinoksīdāze, polifenoloksīdāze. (B. A. Энгельгардт, Б. Н. Букин [6]) un peroksīdāze (A. Szent-György [7]).

Fermentatīvās sistēmas, kas katalizē askorbinskābes biosintēzi, nav vēl pazīstamas. Literatūrā gan ir parādījušies atsevišķi ziņojumi par šādu fermentatīvu sistēmu izolēšanu, kas it kā spētu katalizēt askorbinskābes biosintēzi *in vitro*, bet šie novērojumi nav vēlāk apstiprināti.

Par pierādītu, šķiet, gan var uzskatīt vairākkārt izteikto domu, ka askorbinskābes biosintēze ir oksidatīvs process, kas ir atkarīgs no skābekļa klātbienes. Slāpekļa vai ogļskābās gāzes atmosfērā askorbinskābes biosintēze tiek nobremzēta (B. A. Рубин [5], A. A. Шмидт и З. П. Карманова [8], С. Прокошев и Е. Дончева [9]).

Šajā darbā pētīta askorbinskābes biosinteze dīgstošās dārza pupās (*Phaseolus*) un gladiolās (*Gladiolus*). Nedīgušas pupas askorbinskābi nesatur, bet, tām dīgstot, iesākas strauja askorbinskābes biosinteze. Arī gladiolu augstais askorbinskābes saturs ļauj labi izsekot askorbinskābes daudzuma svārstībām un biosintēzes norisei.

1. ASKORBINSKĀBES NOTEIKŠANAS METODIKA

Askorbinskābes noteikšanu visbiežāk izdara pēc uzlabotās Tilmansa metodes skābā vidē metafosforskābes klātienē (R. Musulin, C. King [10]). Šī metode ar labām sekmēm bieži pielietota askorbinskābes noteikšanai LVU Ķīmijas fakultātes biokīmijas laboratorijā (E. Zariņš, C. Putniņa [10]). Originalā ieteiktā metafosforskābes un trichloreitīkskābes maisījuma vietā ņemts tikai 2% metafosforskābes un 2% sērskābes šķīdums.

Noteikšanas gaita ir šāda.

Analizējamo materiālu ātri sasmalcina ar nerūsēju tērauda nazi un atkarībā no askorbinskābes satura iesver 1—5 g, aplej ar 5—10 cm³ 2% H₂SO₄+2% HPO₃, pieliek sasmalcinātu stiklu un ātri smalki saberž. Visu pēc tam ieskalo 50 cm³ mērkolbā, uzpilda līdz zīmei un centrifugē. No dzidrā centrifugatā ņem 2—5 cm³, atšķaida ar skābju maisījumu līdz apm. 15 cm³ un pie pH 2—2,5 titrē ar 0,0005—0,002 n 2,6-dichlorfenolindofenola šķīdumu, kura titrs iestādīts ar 0,01 n Mora sāls šķīdumu nātrija oksalāta klātienē.

Kopējais askorbinskābes un dehidroaskorbinskābes daudzums gladiolu lapās vispirms ir noteikts pēc pazīstamās Emerija un Ekelena metodes [11] metafosforskābes un trichloreitīkskābes šķīdumā (E. Zariņš, C. Putniņa [10]).

Sasmalcinātu pētījamo vielu saberž ar rupju stikla pulveri un 2% metafosforskābes un 8% trichloreitīkskābes maisījumu. Visu pēc tam ieskalo 50 cm³ mērkolbā, uzpilda ar skābju maisījumu līdz zīmei un centrifugē. No dzidrā centrifugatā ar pipeti ņem noteiktu šķīduma daudzumu, lieko skābi neitralizē ar bazisko magnēzija karbonātu un pēc tam atkal centrifugē. Traucējošās vielas dzidrā centrifugatā izgulsnē ar vāji etiķskābu 20% dzīvsudraba-2-acetāta šķīdumu, izvairoties no liela izgulsnētāja pārākuma. Optimālais dzīvsudraba acetāta daudzums jānoskaidro atsevišķos iepriekšējos mēģinājumos, tāpat arī jānoskaidro optimālais, iepriekš minētajai neitralizēšanai vajadzīgais baziskā magnija karbonāta daudzums. Pēdējais jāņem tāds, lai izgulsnēšana ar dzīvsudraba acetātu notiktu intervālā no pH 5 līdz 5,5.

Dzīvsudraba acetāta radītās nogulsnes ātri nocentrifugē un dzīvsudraba acetāta pārākumu tūlīt izgulsnē ar H₂S. Pēc dzīvsudraba acetāta pielikšanas līdz tā pārākuma izgulsnēšanai jāstrādā iespējami ātri (operācijas jāizdara 5—10 minūtēs), jo dzīvsudraba acetāts visu askorbinskābi oksidē par dehidroaskorbinskābi, kas strauji sadalās. Kad dzīvsudraba acetāta pārākums ar H₂S izgulsnēts, dzīvsudraba sulfīdu nofiltrē, filtrāta reakciju ar bazisko magnija karbonātu iestāda uz pH 6 un centrifugatā pēc tam platā stobrā piesātina ar H₂S. Stobru tad noslēdz ar aizbāzni un šķīdumu 24 stundas atstāj tumšā. Šai laikā visu dehidroaskorbinskābi, kā primāri augā esošo, tā arī sekundāri dzīvsudraba acetāta radīto, sērūdeņradis reducē atpakaļ par

askorbinskābi. Reakcija kvantitatīvi noris tikai pie pH 6, skābākā vidē reducēšanās mēģētajā laikā norit nepilnīgi.

Nākošajā dienā sērūdeņradi ūdzen ar ogļskābās gāzes straumi (kontrolē ar svina acetāta papīriņu), šķīduma reakciju ar metafosforskābes un trichloretiķskābes maisījumu iestāda uz pH 2,5 un kopējo C vitamīna saturu nosaka parastā kārtā, titrējot ar 2,6-dichlorfenolindofenolu. Neoksidētās askorbinskābes daudzumu paraugā nosaka tieši, titrējot skābo izvilkumu parastā kārtā. Pēc šīs metodes atrasto diferenci starp kopējo C vitamīnu un neoksidētās askorbinskābes daudzumu apzīmē par dehidroaskorbinskābi.

Darba pēdējā posmā askorbinskābes un dehidroaskorbinskābes daudzums gladiolās ir noteikts arī pēc jaunās Roes metodes (J. H. Roe [12]). Roe oksidē askorbinskābi noritā klātienē ar gaisa skābekli par dehidroaskorbinskābi. Pēdējā ar 2,4-dinitrofenilhidrazīnu sērskābā vidē rada sarkanu krāsojumu, kura intensitāte ir proporcionāla dehidroaskorbinskābes saturam. Roes metode ir specifiskāka par Tilmansa metodi un atļauj arī tieši noteikt dehidroaskorbinskābi.

Savā darbā askorbinskābi oksidēju par dehidroaskorbinskābi ar 2,6-dichlorfenolindofenolu; pārējā noteikšanas gaita atbilst Roes metodei. Ar 2,4-dinitrofenilhidrazīnu apstrādātā dehidroaskorbinskābes šķīduma ekstinkciju noteic Pulfricha fotometrā un pēc iepriekš konstruētas fotometra kalibrēšanas liknes atrod dehidroaskorbinskābes resp. askorbinskābes daudzumu analizē.

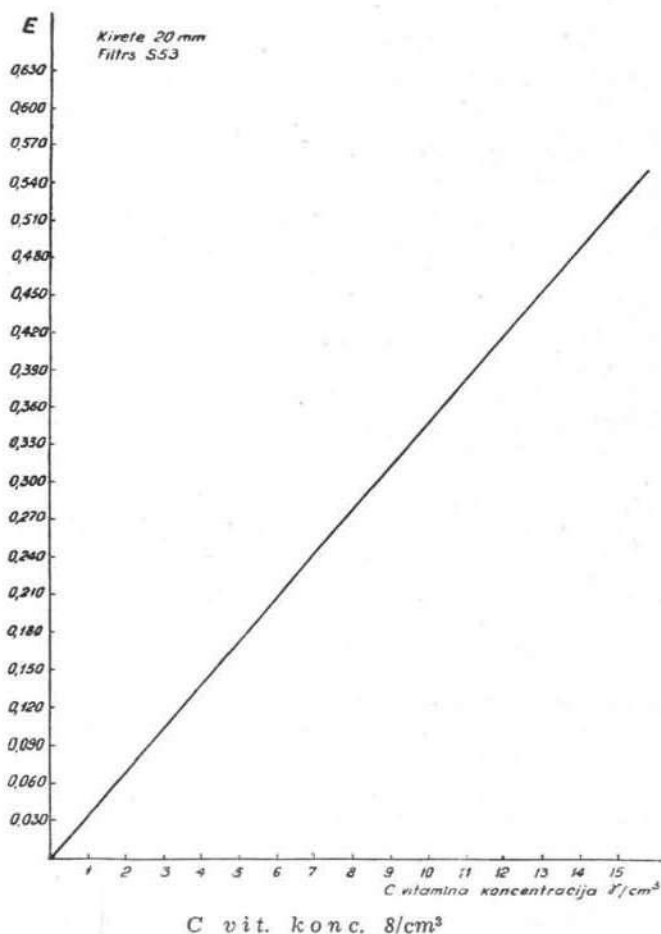
Fotometra kalibrēšana. Vispirms pagatavo šķīdumu, kas satur 25 mg C vitamīna 25 cm³ 5% metafosforskābes un 2% sērskābes maisījumā. 2 cm³ mēģētā šķīduma tad atšķaida ar desmitkārtīgu daudzumu 5% metafosforskābes un 2% sērskābes un nooksidē askorbinskābi par dehidroaskorbinskābi, titrējot ar 2,6-dichlorfenolindofenolu. Iegūto šķīdumu uzpilda ar skābju maisījumu līdz 100 cm³ un pieļiek 1 g tiourinvielas. Šķīdumu pēc tam attiecīgi atšķaidot ar 5% metafosforskābes + 2% sērskābes + 1% tiourinvielas šķīdumu, pagatavo seriju paraugu, kas satur 0,25—15 γ/cm³ askorbinskābes.

Ek 4 cm³ no attiecīgajiem paraugiem ielej kivetēs (20 mm), vienu kivetī paredzot kontrolei. Pēc tam katrai kivetī, izņemot kontrolei nozīmēto, pieļiek 1 cm³ 2% 2,4-dinitrofenilhidrazīna šķīduma 9 n H₂SO₄ un visus paraugus novieto 3 stundas termostatā 37° C temperatūrā. Tad visus paraugus kopā ar kontroli atdzesē ledus ūdenī un no bīretes katram paraugam pa pilienam piepildina 5 cm³ 85% sērskābes un beidzot 1 cm³ 2,4-dinitrofenilhidrazīna reaktīva arī kontroles kivetī. Kivetes ledus ūdenī ļabi samaisa, tad izņem ārā, noslauka sausas un pēc 30—45 minūtēm nolasa fotometra rādījumus, viena fotometra staru kūļa ceļā ieslēdzot kivetī ar attiecīgu paraugu, bet otra ceļā ieslēdzot kontroles kivetī un lietojot filtru 540 m^μ. No iegūtajiem datiem konstruē fotometra kalibrēšanas likni (1. zīm.).

Askorbinskābes noteikšana pēc Roes metodes. Iesver ap 2 g rupji sasmalcinātu augu materiāla, rūpīgi sabērž ar sasmalcinātu stiklu un 2% metafosforskābes un 8% trichloretiķskābes maisījumu. Masu pēc tam pārskalo 50 cm³ mērkolbā un uzpilda līdz zīmei. Šķīdumu centrifugē, no centrifugāta ņem 2 cm³, atšķaida ar mēģētā skābju maisījumu līdz 10 cm³ un titrē ar 0,001 n 2,6-dichlorfenolindofenolu līdz bāli rožainai krāsai. Notitrēto šķīdumu tūlīt atšķaida ar skābju maisījumu tik tālu, lai 1 cm³ šķīduma saturētu 0,25—15 γ/cm³ dehidroaskorbinskābes, tad pieļiek tiourinvielu, 1% no

šķīduma svāra, un tālāk strādā tāpat, kā kalibrējot fotometru. No nolāsītās ekstinkcijas pēc fotometra kalibrēšanas līknes atrod askorbinskābes daudzumu analizē.

Pagatavojot zināmas koncentrācijas askorbinskābes šķīdumus un nosakot tajos askorbinskābi pēc aprakstītās metodes, redzams, ka iegūtie rezultāti saskan ar faktiskajiem.



1. zīm. Fotometra kalibrēšanas līkne askorbinskābes noteikšanai pēc Roes metodes

Tālākie mēģinājumi rādīja, ka ar Roes metodi var noteikt tieši dehidroaskorbinskābi askorbinskābes klātienē tikai tad, ja askorbinskābes koncentrācija nav pārāk augsta, pretējā gadījumā atrastie dehidroaskorbinskābes daudzumi stipri pārsniedz faktiskos (1. tabula).

1. tabula

Dehidroaskorbinskābes noteikšana pēc Roes metodes askorbinskābes klātienē
Определение дегидроаскорбиновой кислоты по методу Рое в присутствии аскорбиновой кислоты

Dots analizē		Atrasts dehidroaskorbinskābes
dehidroaskorbinskābe γ/cm^3	askorbinskābe γ/cm^3	γ/cm^3
4,0	4,0	4,4
2,5	5,0	2,7
5,0	20,0	5,0
3,0	50,0	3,9
3,0	50,0	3,6
4,0	100	4,4
5,0	100	5—5,2
6,0	300	7,2
5,0	250	7,0
6,0	500	7,7
5,0	500	9,3
6,0	1000	11,3

2. PĒTĪJUMI PAR ASKORBINSKĀBES BIOSINTEZI DĪGSTOŠĀS DĀRZA PUPĀS (*PHASEOLUS VULGARIS*)

Pētījumiem ir izlietota viena vietējā dārza pupu šķirne «Melnā Valentine». Nedīgušās pupās C vitamīna nav, turpretim pupām dīgstot, tajās iesākas straujš C vitamīna biosintēzes process.

Diedzēšanas mēģinājumi ir izdarīti kā parasti, noliekot pupiņas uz saslapēta filtrpapīra Petri bļodiņās. Petri bļodiņas ir novietotas pilnīgā tumsā termostatā.

C vitamīns neattīstās visās dīgstošās pupas daļās vienādos daudzumos. Visvairāk tā rodas epikotilā, mazāk dīgļlapās un vēl mazāk hipokotilā (2. tabula). 2. tabulā minētās pupas diedzētas Knopa barības sāļu šķīdumā.

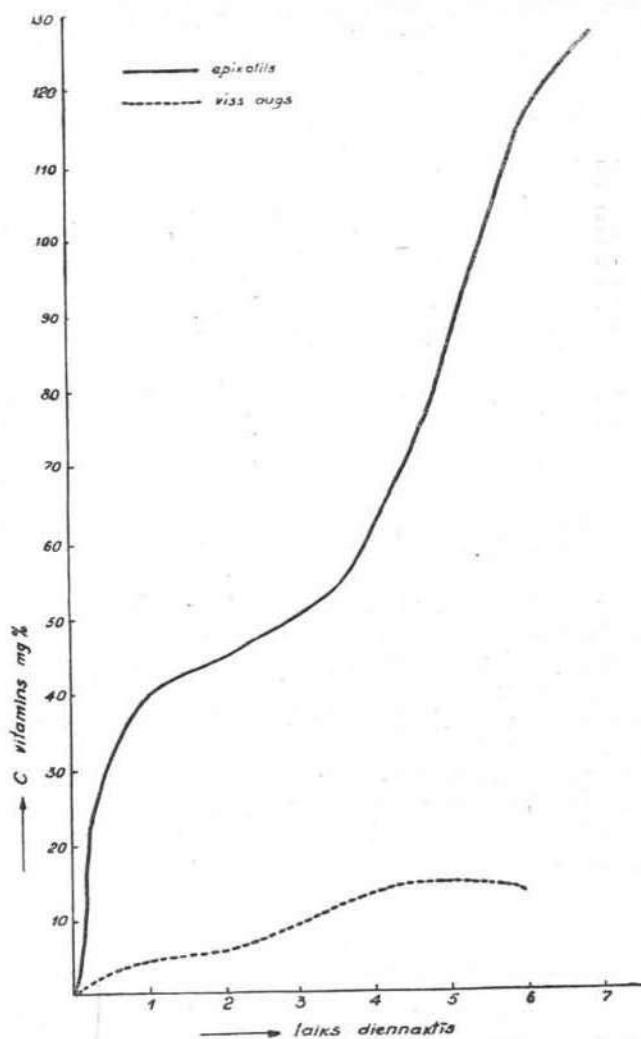
2. tabula

Askorbinskābes sadalījums dīgstošās dārza pupās

Распределение аскорбиновой кислоты в прорастающей фасоли

Dīgsta vecums; temperatura	Auga daļas raksturojums	Askorbinskābe mg %
6 dienas 27°—30° C	epikotils	115,4
	dīgļlapas	17,14
	hipokotils	13,49

C vitamīna vidējā saturs maiņa dīgšanas gaitā kā visā pupā, tā epikotilā ir parādīta 3. tabulā un grafiski attēlota 2. zīm.



2. zīm. C vitamīna saturs maiņa dīgstošās pupās (*Phaseolus vulgaris*)

3. tabula

Dīgstošu dārza pupu vidējā askorbinskābes saturs maiņa dīšanas gaitā
*Среднее колебание содержания аскорбиновой кислоты в фасоле
 в период прорастания*

Temperatūra C°	Dīgšanas ilgums dienās	1 epikotila svars g	Askorbinskābes daudzums epikotilā mg %	Askorbinskābes daudzums visā augā mg %
27—30°	0	apm. 0.0006	—	0
27—30°	1	0,002	39,8	4,56
27—30°	2	0,003	44,0	5,34
27—30°	3	0,009	57,5	9,80
27—30°	4	0,014	51,4	12,9
27—30°	5	0,030	84,1	14,2
27—30°	6	0,080	114,6	12,8
27—30°	7	—	127,3	—

Kā no minētajiem datiem redzams, sevišķi strauja C vitamīna saturs palielināšanās noris epikotilā, kur jau pēc vienas dienas C vitamīna saturs sasniedz 40 mg^o%. Epikotilā visintensīvāk arī notiek augšanas procesi: tā svars 6 dienās palielinās 130 reizes. Kā epikotila svars, tā C vitamīna saturs tajā ir noteikts, ņemot lielāku skaitu epikotilu un pēc tam aprēķinot vidējo.

Ņemot vērā epikotila augsto C vitamīna saturu jau tikai vienu dienu vecos dīgstos, nebija izslēgta varbūtība, ka epikotilā zināms askorbinskābes daudzums ir konstatējams arī jau miera stāvoklī. Lai šo domu pārbaudītu, ņemti 300 nediedzētu pupu epikotili, kopsvarā 0,1895 g, un tajos noteica parastā veidā askorbinskābes saturu. Pēc titrēšanas datiem epikotila askorbinskābes saturs noteikšanas kļūdu robežās varēja būt 0—4 mg^o%. Jāatzīmē tomēr, ka pavisam lēna indofenola atkrāsošanās turpinās, pieļojot vēl vairāk indofenola; kopējais patērētā indofenola daudzums bija ekvivalents aptuveni 16 mg^o% C vitamīna. Visās šajā darbā izdarītajās noteikšanās par titrēšanas beigu punktu parasti pieņemts stāvoklis, kurā indofenola krāsa nepazūd pusminūtes laikā. Pagaidām nav vēl izdevies eksakti noskaidrot, vai lēnā indofenola atkrāsošanās atrodas kaut kādā saistībā ar askorbinskābi, un līdz ar to arī paliek atklāts jautājums par askorbinskābes atrašanās iespējām dārza pupu epikotilā miera stadijā. Jautājuma eksaktai noskaidrošanai nepieciešams apstrādāt daudz lielāku epikotilu skaitu.

Izdarītie diedzēšanas mēģinājumi tumsā tomēr skaidri pierāda, ka C vitamīna biosintēze pupās, vismaz sākuma stadijā, kamēr augs dzīvo no dīgļlapās uzkrātajām rezervēs vielām, nav saistīta ar fotosintēzes procesu.

Lai varētu gūt zināmu ieskatu par to vielu raksturu, kuras piedalās askorbinskābes biosintēzē, tad sākumā pupas diedzētas glikozes, fruktozes, galaktozes un citu organisku vielu šķīdumos un ir

izsekots askorbinskābes satura maiņai. Priekšmēģinājumi rādīja, ka glikoze, fruktoze un galaktoze paaugstina C vitamīna saturu tikai tad, ja pupas ir vispirms mērcētas attiecīgos šķīdumos 3—4 dienas (10—11°C temperatūrā) un pēc tam diedzētas termostatā (28—30°C). Ja pupas tūlīt tieši diedzē termostatā 28—30°C temperatūrā, askorbinskābes satura paaugstināšanos minētajos šķīdumos nenovēro.

Iegūtie rezultāti visumā tomēr bija svārstīgi un maz pārskatāmi, jo dīgļlapu rezerves vielu ietekme pārsedz ņemto šķīdumu ietekmi.

Lai izslēgtu rezerves vielu ietekmi, dīgļlapas iepriekš atdalīja no dīgstiem. Novietojot šādus no dīgļlapām atbrīvotus dīgstus Knopa barības šķīdumā, varēja konstatēt, ka askorbinskābes koncentrācija epikotilā (mg%) pāris dienas palika tāda pati, kāda tā bija dīgļlapu nogriešanas momentā, un tikai pēc 3 līdz 4 dienām sāka lēnām krist (4. tabula, Nr. 3—7). Tā kā epikotili šajā laikā turpina augt un to masa ievērojami palielinās, tad jāsecina, ka epikotilos palielinās arī absolūtais askorbinskābes daudzums. Tajā pašā laikā pakāpeniski samazinās relatīvais askorbinskābes saturs visā dīgstā (4. tabula, Nr. 1—2), bet sevišķi strauji hipokotilā (4. tabula, Nr. 6—7). Atsevišķi izdarīti aprēķini bez tam parādīja, ka augā lēnām krīt arī absolūtais askorbinskābes daudzums un askorbinskābes satura samazināšanās hipokotilā spēj pilnīgi segt askorbinskābes satura pieaugumu epikotilā. Visi šie fakti norāda, ka straujā askorbinskābes satura paaugstināšanās dīgstošu pupu epikotilā nav pirmajā kārtā izskaidrojama ar pastiprinātu askorbinskābes biosintēzi epikotilā, bet gan ar tās koncentrēšanos, epikotilam uzsūcot no dīgļlapām ne tikai barības vielas, bet arī dīgļlapās sintezēto askorbinskābi. Atdalīts no auga dīgļlapām, epikotils attiecīgo askorbinskābes daudzumu smel no hipokotila askorbinskābes rezervēm.

Apstrādājot šādus no dīgļlapām atbrīvotus dīgstus ar glikozes šķīdumu (5. tabula), varēja novērot, ka glikozes šķīdums un arī dīgstošu pupu ekstrakts gan paaugstina askorbinskābes relatīvo saturu epikotilā (5. tabula, Nr. 2), bet relatīvais un arī absolūtais askorbinskābes daudzums visā dīgstā turpina strauji krist (5. tabula, Nr. 1). Tas norāda, ka no dīgļlapām atbrīvoti pupu dīgsti nespēj tieši no glikozes sintezēt askorbinskābi un glikoze tikai veicina askorbinskābes koncentrēšanos epikotilā, šķiet, pastiprinot epikotila augšanu. Šo domu apstiprina arī fakts, ka epikotilos, kas atdalīti ne tikai no dīgļlapām, bet arī no hipokotila, strauji krīt askorbinskābes saturs arī glikozes šķīdumā (5. tabula, Nr. 3—5).

Apskatītie fakti rāda, ka dīgstošās pupās askorbinskābes biosintēze, šķiet, nenoris pirmajā kārtā epikotilā, bet gan dīgļlapās un ir saistīta ar dīgļlapu rezerves vielu metabolismu. Askorbinskābe, saistoties ar olbaltumvielām, stabilizējas un top pasargāta no pārāk straujas oksidācijas. Atsevišķi mēģinājumi rādīja, ka dīgstošu pupu ūdensizvilkums neatkrāso indofenolu; atkrāsošanās iesākas tikai pēc

Askorbinskābes saturs maiņas no dīgļlapām atbrīvotā *Phaseolus vulgaris* dīgstāКолебание содержания аскорбиновой кислоты в ростках *Phaseolus vulgaris* отделенных от семян

Nr. p. k.	Dīgsta vecums dīgļlapu atdalīšanas momentā; dīdztēšanas temperatūra C°	Barības vide	Askorbinskābes saturs no dīgļlapām atbrīvotā dīgstā mg %			Askorbinskābes saturs neatdalītā epikotilā mg %				Askorbinskābes saturs neatdalītā hipokotilā mg %				
			dīgļlapu atdalīšanas momentā	pēc 1 dienas	pēc 2 dienām	dīgļlapu atdalīšanas momentā	pēc 1 dienas	pēc 2 dienām	pēc 3 dienām	pēc 4 dienām	dīgļlapu atdalīšanas momentā	pēc 1 dienas	pēc 2 dienām	pēc 3 dienām
1	7 dienas, 27—30°	Knopa šķīd.	15,7	—	9,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	8 dienas, 27—30°	„	14,9	—	11,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	5 dienas, 27—30°	„	—	—	—	84,1	80,0	—	—	—	—	—	—	—
4	3 dienas, 27—30°	„	—	—	—	50,2	—	—	50,4	—	—	—	—	—
5	4 dienas, 27—30°	„	—	—	—	56,5	—	—	56,6	—	—	—	—	—
6	4 dienas, 27—30°	„	—	—	—	46,7	47,5	—	—	36,8	—	11,6	—	2,45
7	5 dienas, 27—30°	„	—	—	—	95,1	—	—	63,8	—	13	—	7,2	5,1

5. tabula

Glikozes ietekme uz askorbinskābes saturu maiņu no dīgļlapām atbrīvotā *Phaseolus vulgaris* dīgstā
 Влияние глюкозы на содержание аскорбиновой кислоты в ростках *Phaseolus vulgaris* отделенных от семядолей

Nr. p. k.	Dīgsta vecums dīgļlapu atdalīšanas momentā; dīdēšanas temperatūra C°	Barības vide	Askorbinskābes saturs no dīgļlapām atbrīvotā dīgstā mg %			Askorbinskābes saturs neatdalītā epikotilā mg %			Askorbinskābes saturs atdalītā epikotilā mg %	
			dīgļlapu atdalīšanas momentā	pēc 1 dienas	pēc 2 dienām	dīgļlapu atdalīšanas momentā	pēc 1 dienas	pēc 3 dienām	epikotilā atdalīšanas momentā	pēc 1 dienas
1	8 dienas, 27—30°	Knopa šķīd.	14.9	—	11.3	—	—	—	—	—
		↓ 1 tilp. Knopa šķīd. + 1 tilp. 3% glikozes	(pēc 1 dienas)	→	5.8					
2	4 dienas, 27—30°	Knopa šķīd.	—	—	—	56.5	—	56.6	—	—
		↓ 1 tilp. Knopa šķīd. + 1 tilp. 3% glikozes			(pēc 1 dienas)			64.3		
		↓ dīgstošu pupu ekstrakts			(pēc 1 dienas)			63.9		
		(4,3 g pupu + 40 cm ³ Knopa šķīd.)								
3	7 dienas, 27—30°	Knopa šķīd.	—	—	—	—	—	—	127.3	68.0
4	4 dienas, 27—30°	1 tilp. Knopa šķīd. + 1 tilp. 3% glikozes	—	—	—	—	—	—	127.3	77.4
5	5 dienas, 27—30°	Tas pats	—	—	—	—	—	—	84.1	45.9

skābes pieliešanas, kad pamazām sašķeļas olbaltumu un askorbinskābes komplekss.

Uzskatot askorbinskābes biosintēzi dīgstošās pupās par dīgļlapu rezerves vielu metabolismu, varēja sagaidīt, ka šo sintēzi izdosies atdalīt no auga dzīvības procesiem un reproducēt *in vitro*. Askorbinskābes biosintēze *in vitro* ir jau bijusi vairāku pētījumu objekts. Jau 1935. g. divi indiešu zinātnieki (B. C. Guha, A. R. Ghosh [2]) ziņoja ka, iedarbojoties ar dīgstošu mungpupu fermentiem uz manozī pie pH 5,3, viņiem izdevies iegūt askorbinskābi. Vēlāk citi pētnieki šos novērojumus nevarēja reproducēt. Padomju Savienības zinātnieki Šmits un Karmanova (A. A. Шмитт, З. П. Карманова [8]) pierādīja, ka askorbinskābe rodas zirņos arī tad, ja dīgļlīti no tiem ir atdalīti un zirņi sasmalcināti. Askorbinskābes šādos apstākļos attīstās pat vairāk nekā dabiskajā dīgšanas procesā, ko minētie autori izskaidro ar labāku aerāciju un labākām oksidācijas iespējām.

Šajā darbā izdarītie pētījumi visumā apstiprināja pēdējos novērojumus, bet reizē arī parādīja, ka sintēze ir atkarīga no daudziem faktoriem.

Vispirms noskaidrojās, ka sasmalcinātajā pupu masā, no kuras dīgļlīši atdalīti, askorbinskābes biosintēze noris tikai tad, ja pupas ir rupji sasmalcinātas un palikušas neskartas lielākas šūnu grupas (6 tabula, Nr. 1—2). Skaidri iezīmējās arī aerācijas efekts: sūcot cauri pupu masai gaisu, askorbinskābes iznākums paaugstinās (Nr. 1—2). Pilnīgi sasmalcinātā pupu masā askorbinskābes biosintēze praktiski izbeidzas (Nr. 3). Ja nestrādā sterilos apstākļos, tad paaugstinātā temperatūrā mikroorganismu ietekmē rodas indofenolu reducētājas vielas.

Vēlāk tomēr izdevās noskaidrot, ka arī sterilos apstākļos un pilnīgi sasmalcinātā pupu masā noris askorbinskābes biosintēze, ja klāt ir adsorbīvas virsmas, piem., filtrpapīrs (Nr. 6—8). Līdzīgos apstākļos uz stikla novietoti, smalki saberzti pupu milti dod daudz mazāk askorbinskābes (Nr. 4). Reakcijas iznākums lielā mērā atkarīgs arī no ūdens daudzuma; lielāku ūdens daudzumu klātienē, kad pupu masu pārklāj vairākus centimetrus biezs ūdens slānis, askorbinskābes iznākums arī filtrpapīra klātienē krīt līdz 0 (Nr. 5), kaut arī gaisu nepārtraukti sūc caur ūdeni.

Paaugstināta temperatūra un palielināts reakcijas laiks paaugstina askorbinskābes iznākumu (Nr. 7—8). Lai nodrošinātu sterilus apstākļus, biosintēzes sistēmai pieļauj nedaudz toluola vai anemonīna šķīduma (anemonīns izekstrahēts no *Ranunculus acer*).

Tālākie eksperimenti bija vērsti uz to, lai gūtu dziļāku ieskatu askorbinskābes biosintēzes sistēmas raksturā.

Karsējot saslapētus pupu miltus CO₂ atmosfērā 1 stundu 100°C temperatūrā un pēc tam mēģinot šo masu izlietot biosintēzei, novēro, ka askorbinskābe vairs nerodas (Nr. 9), tātad sistēmas aktīvās sastāvdaļas ir jutīgas pret temperatūru.

6. tabula

Askorbinskābes biosinteze *in vitro* sasmalcinātās dārzeņu pupās
dažādos apstākļos

Биосинтез аскорбиновой кислоты *in vitro* при различных обстоятельствах
в размельченных садовых бобях

Nr. p. k.	Sistēmas raksturojums	Gaisa pievadīša- nas veids	Reakcijas ilgums	Temperatūra C°	Askorbin- skābes iznākums mg %
1	Rupji sasmalcinātas (1—2 mm ϕ) pupas bez dīgļiņa, pārklātas ar plānu ūdens slāni	Paraugš	2 dienas	14°	2,4—2,5
2	Tas pats	Sūc cauri gaisu	"	14°	4,4—4,9
3	Ar stikla pulveri pilnīgi sasmalcinātas pupas, pārklātas ar plānu ūdens slāni	"	"	14°	0,0—0,2
4	Uz stiklā novietoti, saslapināti, smalki saberzti pupu milti	"	1 diena	14°	0,3
5	Uz filtrpapīra novietoti, smalki saberzti pupu milti, pārklāti ar 3—4 cm biezu ūdens slāni	"	"	14°	0,0
6	Uz filtrpapīra novietoti, saslapēti, smalki saberzti pupu milti	"	"	14°	1,6
7	Tas pats	"	4 dienas	14°	4,8
8	"	"	1 diena	29°	3,2
9	Uz filtrpapīra novietoti, 100°C temp. 1 stundu CO ₂ atmosferā karsēti, saslapēti pupu milti	"	"	13°	0,2
10	Kā iepriekš, bet masa karsēta kopā ar filtrpapīru	"	"	13°	apm. 1,8 (neass titrēšana: beigu punkts)
11	Uz filtrpapīra novietoti, ar ūdeni izekstrahēti, slapji pupu milti	"	"	15°	0,0
12	Filtrpapīrs saslapēts ar pupu miltu ūdens ekstraktu	"	"	15°	0,0—0,2
13	Kā Nr. 6	"	"	15°	1,8
14	Ar ūdeni izekstrahēti pupu milti, saslapēti ar miltu ūdens ekstraktu, kas denaturēts ar alkoholu (uz filtrpapīra)	"	"	15°	0,0—0,2
15	Ar ūdeni izekstrahēti pupu milti, saslapēti ar miltu ūdens ekstraktu, kas denaturēts ar metafosforskābi (uz filtrpapīra)	"	"	15°	0,0—0,2

Pupu milti pēc ekstrakcijas ar ūdeni parastajos mēģinājuma apstākļos vairs nedod askorbinskābi (Nr. 11), bet arī ūdenī izšķīdušās vielas filtrpapīra klātienē vienas pašas nedod askorbinskābi (Nr. 12). Tas pierāda, ka askorbinskābes biosintēze ir atkarīga no vienas ūdenī šķīstošas un vienas nešķīstošas vielu sistēmas.

Pupu miltu ūdens ekstrakts pēc apstrādāšanas ar alkoholu vai metafosforskābi zaudē spēju dot ar izekstrahētiem pupu miltiem filtrpapīra klātienē askorbinskābi (Nr. 14—15). Visi šie fakti neapšaubāmi liecina par askorbinskābes biosintēzes sistēmas fermentatīvo dabu. Minētā sistēma viegli denaturējas augstās temperatūrās, kā arī alkohola un metafosforskābes ietekmē.

Vismaz viena no sistēmas komponentēm ir adsorbētīvi saistīta ar šūnu struktūru līdzīgi Varburga fermentam. Saārdot šūnu struktūru, šīs sistēmas aktivitāte pakāpeniski krīt līdz nullei. Ienesot sistēmā jaunas adsorbētīvas virsmas, piem., filtrpapīru, sistēma daļēji atkal atgūst aktivitāti.

Askorbinskābes biosintēze ir oksidatīvs process. Askorbinskābe, šķiet, rodas sarežģītā šūnu iekšējās elpošanas procesā, piedaloties vairākām fermentu sistēmām. Paralelitate starp askorbinskābes saturu, oksidāzu aktivitāti un šūnas elpošanas intensitāti ir jau vairākkārt konstatēta (Б. А. Рубин [5]).

Ņemot vērā līdzšinējos pētījumus, jāpieņem, ka askorbinskābe rodas, oksidējoties ogļhidratu vai to tuvākajiem derivātiem. Ogļhidratu vai aldehydu saistoties ar olbaltumvielām vai aminoskābēm, to oksidācijas spējas stipri kāpinās, kā to jau ir rādījis arī Kuzins (А. Кузин [16]). Vairākos gadījumos novērots, ka, karsējot olbaltumvielas ar ogļhidratu, rodas indofenolu reducētājas vielas. Arī šajā darbā, karsējot pupu miltus kopā ar filtrpapīru, varēja novērot reducētāju vielu rašanos (6. tabula, Nr. 10). Līdzīgā kārtā specifisku fermentu ietekmē attiecīgie ogļhidrāti, šķiet, jau parastā temperatūrā oksidējas līdz askorbinskābei.

Šajā darbā mēģināts arī koncentrēt askorbinskābes biosintēzes sistēmas ūdenī šķīstošās komponentes. Pirmie mēģinājumi rādīja, ka šīs komponentes var adsorbēt uz attiecīgiem adsorbentiem, bet grūtības sagādāja vielu eluēšana. Labāk piemērota izrādījās šķīduma vienkārša ietvaicēšana vakuumā 40° temperatūrā. Lai gan sadalīšanos šajā temperatūrā nevarēja konstatēt, tomēr, palielinot ūdenī šķīstošo komponentu koncentrāciju, neizdevās askorbinskābes iznākumu palielināt, bet tas sāka pat krist. Šķiet, tas izskaidrojams ar to, ka dotā kompleksā sistēma satur ne tikai fermentus, kas katalizē askorbinskābes sintēzi, bet arī fermentus, kas katalizē tās sadalīšanos, pie tam askorbinskābes saturs dotajā sistēmā ir atkarīgs no līdzvara stāvokļa starp abām šīm reakcijām. Pie līdzīgiem slēdzieniem nonākuši arī Vinokurovs un Kaznačejs (С. И. Винокуров и Т. Я. Казначей [13]), pētījot askorbinskābes biosintēzi kartupeļos. Šādos apstākļos reakcijas iznākumu būtu iespējams kāpināt, no-

7. tabula

Dažādu vielu ietekme uz askorbinskābes biosintēzi *in vitro*
 Влияние различных веществ на биосинтез аскорбиновой кислоты *in vitro*

N.č. p. k	Viela	Iedarbības laiks	Temperatūra C°	Askorbinskābes daudzums mg %
1	Pupu milti bez citām vielām . . .	1 diena	30°	3.1
2	1% glikozes šķ.	„	30°	2.2
3	1% sacharozes šķ.	„	30°	2.1
4	1% glicerīna šķ.	„	27°	1.7
5	1% d-galaktonskābes laktons . . .	„	27°	3.8
6	1% glicerīnskābais kalcijs	„	26°	1.0
7	1% pirovīnogskābe	„	26°	0.4
8	1% sorboze	„	26°	0.8
9	1% galaktoze	„	26°	3.1
10	1% pirovīnogskābais kalcijs	„	26°	1.8
11	1% glikonskābais kalcijs	„	26°	0.2
12	1% manīts	„	26°	3.3
13	1% maltoze	„	26°	1.4
14	0,1 g pektīna + 0,1 g pektīnāzes + + 15 cm ³ H ₂ O	„	26°	5.0
15	0,1 g pektīna + 15 cm ³ H ₂ O	„	23°	1.8
16	0,1 g pektīnāzes + 15 cm ³ H ₂ O . . .	„	23°	1.6
17	1% cisteīnhidrochlorīds	„	23°	2.0
18	1% glutamīnskābe	„	23°	2.2
19	1% Ca(NO ₃) ₂	„	23°	1.2
20	1% KH ₂ PO ₄	„	23°	2.8
21	0,01% MnSO ₄	„	23°	2.7
22	0,01% FeCl ₃	„	23°	2.4
23	0,01% H ₃ BO ₃	„	23°	3.7
24	2% H ₂ C ₂ O ₄	„	23°	0.6
25	4% KHCO ₃	„	23°	1.4
26	2% MgSO ₄	„	23°	1.4
27	0,01% CuSO ₄	„	23°	2.2

bremzējot tās fermentatīvās sistēmas, kas katalizē askorbinskābes sadalīšanos.

Lai sīkāk iepazītos ar tiem faktoriem, no kuriem atkarīga askorbinskābes biosintēze *in vitro*, un lai gūtu zināmus norādījumus par vielām, kas šajā sintēzē piedalās, ir pētīta dažādu vielu ietekme uz reakcijas iznākumu. Rezultāti sakopoti 7. tabulā.

Kā no datiem redzams, lielākā daļa izmēģināto vielu samazina reakcijas iznākumu; iznākumu palielina tikai pektīns + pektināze, d-galaktonskābes laktons un borskābe. Pirmais gadījums ir interesants tajā ziņā, ka pektinā kā sastāvdaļa ietil galakturonskābe, kas pēc savas struktūras jau stāv tuvu C vitamīnam.

3. PĒTĪJUMI PAR ASKORBINSKĀBES BIOSINTEZI GLADIOLĀS (GLADIOLUS)

Gladiolas ar savu augsto askorbinskābes saturu ir ļoti piemērots objekts askorbinskābes biosintēzes pētījumiem. Gladiolu lapās askorbinskābes saturs svārstās plašās robežās no 400 līdz 2000 mg^o%, atkarībā no šķirnes. Autora izdarītie precīzie salīdzinošie pētījumi (V. Grinšteins [14]) rādīja, ka, nosakot askorbinskābes saturu pēc modificētas Tilmansa metodes metafosforskābes klātienē (R. Musulin, C. King [10]), arī vienas un tās pašas šķirnes gladiolās askorbinskābes saturs pakļauts ievērojamām periodiskām svārstībām. Diennaktis gaitā askorbinskābes satura maiņa lapās periodiski iet cauri vienam vai vairākiem maksimumiem vai minimumiem. Piem., askorbinskābes saturs gladiolu «*J. S. Bach*» lapās dienas gaitā periodiski svārstās no 643 līdz 930 mg^o%, gladiolu «*Picardy*» lapās no 640 līdz 920 mg^o% siltās, saulainās dienās un no 660 līdz 830 mg^o% vēsās, apmākušās dienās. Svārstību intervāls ir atkarīgs no klimatiskiem faktoriem un augu attīstības stadijas.

Nosakot kopējo askorbinskābes saturu (askorbinskābe + dehidroaskorbinskābe) pēc Emerija-Ekelena metodes, pēdējais turpretim nereti ir gandrīz konstants un nav pakļauts lielākām periodiskām dienas svārstībām (8. tab.).

Diference: kopējā askorbinskābe minus askorbinskābe kā parasti ir apzīmēta par dehidroaskorbinskābi. No minētajiem datiem izriet, ka gladiolu lapas it kā satur lielākus, mainīgus dehidroaskorbinskābes daudzumus. Vairāki autori, piem., Szent-György, apstrīd lielāku dehidroaskorbinskābes daudzumu atrašanās iespējamību augos. Arī Roe (H. J. Roe [15]) ar savu furfurola metodi atrod augos tikai askorbinskābi. Tādēļ bija svarīgi pēc Emerija-Ekelena metodes atņemt dehidroaskorbinskābes daudzumus pārbaudīt, nosakot dehidroaskorbinskābi pēc jaunās Roes metodes (Roe [12]) ar 2,4-dinitrofenilhidrazonu.

Rezultāti bija pārsteidzoši; izrādījās, ka ar šo metodi augos var konstatēt pavisam mazus dehidroaskorbinskābes daudzumus. Faktiskie dehidroaskorbinskābes daudzumi, ņemot vērā metodiskajā

8. tabula

Kopējās askorbinskābes, dehidroaskorbinskābes un askorbinskābes svārstības gladiolu «Picardy» lapās

Дневные колебания аскорбиновой и дегидроаскорбиновой кислот и их общего количества в листьях гладиолуса «Picardy»

Laiks (plkst.)	Askorbinskābe mg %	Dehidroaskorbinskābe mg %	Kopējā askorbinskābe mg %
7.15	861	277	1138
10.45	880	232	1112
14.30	988	150	1138
16.00	1092	20	1112

PS. Analīzes izdarītas 8. IX saulainā dienā, temperatūra laikā no plkst. 7.00 līdz 16.00 pieaug no 9 līdz 17°C.

daļā aprakstīto lielāku askorbinskābes daudzumu ietekmi uz dehidroaskorbinskābes noteikšanu, šķiet, ir vēl mazāki, nekā tas redzams 9. tabulā.

9. tabula

Gladiolu lapu dehidroaskorbinskābes saturs

Содержание дегидроаскорбиновой кислоты в листьях гладиолусов

Gladiolu šķirne	Datums	Laiks (plkst.)	Gladiolu attīstības stadija	Dehidroaskorbinskābe (pēc Roes) mg %
660	47. 30. VIII	7.00	zied	8,0
700	47. 30. VIII	9.00	zaļi, vēl neatvērušies	8,8
514 («Picardy»)	47. 30. VIII	9.30	zied	5,0
668	47. 15. VIII	10.00	„	15,0

Pēc Roes metodes noteiktais askorbinskābes daudzums gladiolu lapās pa lielākai daļai ir vai nu ievērojami zemāks nekā pēc modificētās Tilmansa metodes atrastais (10. un 11. tabula), vai arī ar to aptuveni saskan.

No 8., 10. un 11. tabulā sakopotajiem datiem izriet, ka gladiolu lapas bez askorbinskābes vēl bieži satur lielākus daudzumus kādas citas indofenolu reducētājas vielas un šķietamo dehidroaskorbinskābi, kas, strādājot pēc Emerija-Ekelena metodes, dzīvsudraba acetāta un sērūdeņraža iedarbības rezultātā arī pārvēršas indofenolu reducētājās vielās un tiek notitrēta kā askorbinskābe.

Salīdzinot datus 8., 10. un 11. tabulā, ir arī redzams, ka ap dienas vidu, kad gladiolās pēc Tilmansa noteiktais askorbinskābes saturs parasti sasniedz maksimumu, visbiežāk arī novēro vislielāko atšķirību attiecībā uz rezultātiem, kas iegūti pēc Roes metodes.

10. tabula
Pēc Roes un Tilmansa metodes noteiktais gladiolu lapu askorbīnskābes saturs
Содержание аскорбиновой кислоты в листьях гладиолусов по методам
Рое и Тильманса

Gladiolu šķirne	Datums	Laiks (pikst.)	Temperatūra C°	Askorbīnskābes saturs mg % pēc Tilmansa	Askorbīnskābes saturs mg % pēc Roes
136	47. 6. IX	7.30	4°	600	620
1021 A	47. 6. IX	7.30	4°	488	579
132	47. 6. IX	12.15	19°	848	684
131	47. 6. IX	12.15	19°	807	617
514 «Picardy»	47. 12. IX	13.00	26°	1578	1340
514	47. 16. IX	8.00	18°	1089	1112
514	47. 19. IX	7.30	5,5°	900	965
514	47. 19. IX	14.00	20°	1059	1012

11. tabula
Pēc Roes un Emerija-Ekelena metodes noteiktais askorbīnskābes un kopējās askorbīnskābes saturs gladiolu lapās
Количество аскорбиновой кислоты и общей аскорбиновой кислоты в листьях гладиолусов, определенного по методам Эмери-Экелена и Рое

Gladiolu šķirne	Datums	Laiks (pikst.)	Temperatūra C°	Askorbīnskābes saturs mg % noteikts pirms apstrādāšanas ar $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ un H_2S		Askorbīnskābes saturs mg % noteikts pēc apstrādāšanas ar $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ un H_2S	
				tieši titrējot ar 2,6-dichlorfenolindofenolu	pēc Roes	tieši titrējot ar 2,6-dichlorfenolindofenolu	pēc Roes
514; zied	47. 29. IX	9.30	13°	918,9	650	1110	1225
514; nezied	47. 30. IX	11.00	13°	832,1	847	787,2	980
514; „	47. 3. X	8.00	4°	816,8	812	787,0	960
514; „	47. 3. X	13.00	11°	791,3	664	804,5	1021
514; zied	47. 15. X	15.30	15°	867,8	706	809,7	959

Iespējams, ka starp nepazīstamajām reducētājām vielām, «dehidroaskorbinskābi» un askorbinskābi pastāv kaut kāda dziļāka saistība. Minētās vielas var, piem., kopēji piedalīties auga redokssistemu uzbūvē. Uz to daļēji var norādīt tas apstāklis, ka «kopējās askorbinskābes daudzums» dienas gaitā nereti ir gandrīz konstants vai mainās stipri mazāk, salīdzinot ar atsevišķām sistēmas komponentēm. No šī viedokļa minētajām vielām var būt svarīga nozīme augu elpošanas sistemu sīkākā izpētīšanā.

Askorbinskābes biosinteze dīgstošās pupās sakarā ar augstāk aprakstītajiem pētījumiem ir pirmajā kārtā jāuzskata par dīgļlapu rezerves vielu oksidatīvu metabolismu. Iepriekšējā darbā iegūtie rezultāti (V. Grīnšteins [14] norāda, ka šāds izskaidrojums ir varbūtīgs arī attiecībā uz askorbinskābes biosintēzi gladiolās. Gladiolu redokssistemu izveidošanās atkarīga no bumbulšīpolu rezerves vielu maiņas.

Attiecībā uz askorbinskābes noteikšanas metodiku jāsecina, ka Emerija-Ekelena metode dehidroaskorbinskābes noteikšanai nav piemērota, un rūpīgi jāpārbauda visi tie gadījumi, kuros pēc minētās metodes konstatēti lielāki dehidroaskorbinskābes daudzumi. No pašreizējām metodēm dehidroaskorbinskābes noteikšanai vispiemērotākā ir Roes metode, pēdējā, šķiet, ir arī vispār specifiskāka par Emerija-Ekelena un Tilmansa metodēm.

Eksperimentālajā darbā piedalījās D. Krūze un E. Erksķe.

KOPSAVILKUMS

Darbā pētīta C vitamīna biosinteze dīgstošās dārza pupās (*Phaseolus vulgaris*) un gladiolās.

Askorbinskābes biosinteze dīgstošās dārza pupās noris pirmajā kārtā dīgļlapās un saistīta ar dīgļlapu rezerves vielu oksidatīvu metabolismu. Dīgļlapās radusies askorbinskābe pēc tam koncentrējas epikotilā. Ar fotosintēzes procesu C vitamīna biosinteze pupās nav saistīta. Izdarītie pētījumi neapstiprina bieži izteikto uzskatu, ka askorbinskābe augos rodas tieši no glikozes.

Vitamīna C sintēze noris arī *in vitro* pilnīgi sasmalcinātā pupu masā gaisa skābekļa klātienē uz adsorbītvām virsmām (filtrpapīrs), un to regulē ūdenī šķīstošās un nešķīstošās komponentu sistēmas (sintezētājas un noārdītājas fermentatīvas sistēmas), kuras inaktīvē augsta temperatūra un olbaltumvielas izgulsnētāji reaktīvi. Šīs sistēmas atsevišķās komponentes izolēt neizdevās.

Izdarītie eksperimenti norāda, ka askorbinskābe rodas fermentatīvā šūnu iekšējās elpošanas procesā, pie kam viena daļa reakciju katalizētāju fermentu saistīta ar šūnas strukturu līdzīgi Varburga fermentam. Tieši uz šūnas strukturas adsorbētie fermenti saskaņā ar Oparina teoriju, šķiet, pirmajā kārtā nosaka askorbinskābes biosintēzi.

Noskaidrojot dažādu vielu ietekmi uz askorbinskābes biosintēzi

in vitro, konstatēts, ka no pārbaudītajām vielām tikai pektīns + pektināze, d-galaktonskābes laktons un borskābe paaugstina reakcijas iznākumu.

Pētījot askorbīnskābes biosintēzi gladiolās, noskaidrots, ka gladiolu lapās kopējais askorbīnskābes un dehidroaskorbīnskābes daudzums, kas noteikts pēc Emerija-Ekelena metodes, diennakts gaitā nereti ir konstants, kamēr askorbīnskābes daudzums tajā pašā laikā periodiski mainās. Dehidroaskorbīnskābes daudzums, aprēķināts pēc starpības, diennaktī svārstās no 0 līdz 25% no kopējā C vitamīna daudzuma. Noteicot dehidroaskorbīnskābes daudzumu pēc Roes metodes, turpretim izrādās, ka gladiolu lapas satur ļoti maz dehidroaskorbīnskābes, bet gan lielākus daudzumus citu vielu, kuras, iespējams, izveido redokssistēmu augā un kuras, strādājot pēc Emerija-Ekelena metodes, parasti notitrē kā askorbīnskābi. Iegūti norādījumi, ka šī redokssistēma rodas gladiolu bumbuļsīpolos rezerves vielu maiņas procesā.

Izdarītie pētījumi pierāda, ka Emerija-Ekelena metode nav lietojama dehidroaskorbīnskābes noteikšanai. Faktiskie dehidroaskorbīnskābes daudzumi ir ievērojami zemāki par tiem, kādus atrod pēc šīs metodes.

No pašreizējām dehidroaskorbīnskābes noteikšanas metodēm vislabākos rezultātus dod Roes metode.

БИОСИНТЕЗ ВИТАМИНА С В РАСТЕНИЯХ

В. Гринштейн

ВЫВОДЫ

Процесс биосинтеза витамина С наблюдался в гладиолусах и в прорастающих семенах бобов.

Биосинтез аскорбиновой кислоты в прорастающих семенах бобов в первую очередь происходит в семядолях и связан с окислительным метаболизмом резервных веществ семядолей; образовавшаяся в семядолях аскорбиновая кислота концентрируется в эпикотиле. С процессом фотосинтеза биосинтез витамина С в прорастающих семенах бобов не связан. Произведенными исследованиями не установлено, что аскорбиновая кислота в растениях синтезируется непосредственно из глюкозы.

Синтез витамина С происходит также в размельченной бобовой массе в присутствии кислорода воздуха. Синтез связан с активной поверхностью (фильтровальная бумага) и катализируется системой водорастворимых и нерастворимых веществ (синтезирующей и разлагающей ферментной системой), которая инактивируется повышенной температурой и реакциями осаждения белков. Отдельные компоненты этой системы изолировать не удалось.

Экспериментально полученные данные указывают, что аскорбиновая кислота образуется в ферментативном процессе внутриклеточ-

ного дыхания; при этом часть фермента, катализирующего реакцию, связана с структурой клетки, подобно ферменту Варбурга.

При исследовании влияния различных веществ на биосинтез аскорбиновой кислоты *in vitro* найдено, что из числа взятых для испытания веществ только пектин + пектиназа, лактон д-галактоновой кислоты и борная кислота повышают результат реакции.

При исследовании биосинтеза аскорбиновой кислоты в гладиолусах найдено, что в листьях гладиолуса общее количество аскорбиновой и дегидроаскорбиновой кислот, определенное методом Эммери-Экелен, в течение суток большей частью не меняется, между тем как количество аскорбиновой кислоты в тот же промежуток времени подвергается периодическим изменениям. Количество вычисленной по разности дегидроаскорбиновой кислоты колеблется в течение суток от 0 до 25%. В противоположность этому, определения дегидроаскорбиновой кислоты по Роэ показывают, что количество этой кислоты в гладиолусе сравнительно ничтожно и что листья гладиолуса имеют окислительно-восстановительную систему веществ, которые после осаждения ртутными солями и восстановления сероводородом по методу Эммери-Экелен титруются, как аскорбиновая кислота. Имеются указания, что упомянутая система образуется в клубнях гладиолуса в результате обмена резервных веществ.

Проведенные исследования доказывают, что метод Эммери-Экелен не пригоден для определения дегидроаскорбиновой кислоты.

Из всех известных методов определения дегидроаскорбиновой кислоты лучшим методом следует признать метод Роэ.

L I T E R A T U R A

1. Ray S. N., «Biochem. J.» **28**, 996, 1934.
2. Guha B. C., Ghosh A. R., «Nature», **135**, 234, 1935.
3. Фолин С. В., «Журнал физиологии», **22**, 519, 1937.
4. Тулчинская К. С., Витамины в теории и практике, Пищепром. изд-во, 189, 1941.
5. Рубин Б. А., Арциховская Е. Б., Спиридонова Н. С., Лутикова О. П., «Биохимия», **4**, 260, 268, 1939.
6. Энгельгардт В. А., Букин В. А., «Биохимия», **2**, 275, 1938.
7. Szent-György A., «Успехи соврем. биологии», **9**, 370, 1938.
8. Шмидт А. А., Карманова З. П., Витаминные концентраты. Труды ВНИВИ, стр. 151, 1935.
9. Прокошев С. и Дончева Е., «Биохимия», **11**, 481, 1946.
10. Zariņš E., Putniņa S., «Latvijas Farmaceitu Žurnāls», 1939.
11. Emmerie A., Eekelen M., «Biochem. J.», **30**, 25, 1936.
12. Roe J. H., Hall J. M., «J. Biol. Chemistry», **128**, 329, 1939.
13. Roe J. H., Kuether C. A., «Science» (New York) (N. S.), **95**, 77, 1942; «J. Biol. Chemistry», **147**, 399, 1943; «J. Biol. Chem.», **152**, 511, 1944.
14. Винокуров С. И., Казначей Т. Я., «Биохимия», **12**, 350, 1947.
15. Grīnšteins V., C vitamīna saturs un dinamika dažādās gladiolu šķirnēs. (Manuskripts.)
16. Roe H. J., «J. Biol. Chem.», **116**, 690, 1936.
17. Кузин А. и сопр., «Биохимия», **3**, 48, 1938; **4**, 142, 449, 1939; **6**, 113, 261, 1941.

LIMBAŽU DZIEDNIECĪBAS DŪŅAS

V. Šķilters

Pētījot Limbažu dūņas, mans nodoms bija noskaidrot, vai tās noderīgas balneoloģiskiem mērķiem. Limbažu dūņas līdz šim vēl nebija pētītas.

Ja dūņu dziednieciskās spējas noteiktu tikai to plastiskā konsistence un vājā siltuma vadāmība, tad atkristu dūņu ķīmiskā analīze.

Šādam uzskatam varēja rasties savs pamatojums, un tas nav pilnīgi atmetams, bet gan papildināms ar dominējošo un pareizo uzskatu, ka galvenā nozīme tomēr ir dūņu ķīmiskajam sastāvam.

Ka Limbažu dūņas ir noderīgas dziedniecībā un palīdz dažādu galvenokārt reimatiskas dabas locītavu iekaisumu ārstēšanai, pārliecinājos jau pirms gadiem desmit, kad vienam otram vasaras mēnešos ieteicu lietot dūņas kompresu veidā, un, jāsaka, ar labiem panākumiem. Ja Limbažu slimnīca izveidotu savu dūņu dziedniecības nodaļu kompresēm, būtu jau daudz kas panākts.

Limbažus ieskauj trīs ezeri: Lielezers, Dūņezers un Mazezeriņš. Dūņezers garumā pārsniedz Lielezeru (5 km garš). Tagad tas sācis aizaugt un tā krasti kļuvuši staigā un nepieejami, gandrīz mežonīgi. Dūņezera otrā krastā guļ mežu biežoknis. Tur atrodas arī kūdras purvs, kuru izmanto kurināmā sagādei.

Dūņu terapeitisko efektu noteic to īpatnējās fizikalās un ķīmiskās īpašības. Salīdzinot ar ūdeni, dūņām ir mazāka siltuma vadīšanas spēja. Sevišķi maza ir siltuma konvekcija (siltuma atdošanas spēja), kas ļoti svarīga dūņu dziedniecībā. Ņemot vērā vēl dūņu plastisko masu, iespējams panākt visai ilgstošu un vienmērīgu siltuma iedarbību uz attiecīgu ķermeņa daļu. Dūņas savu siltumu atdod vienmērīgi un lēni, kas labvēlīgi iedarbojas uz slimu vietu un aktivizē visus vielu maiņas procesus.

Svarīgs ir arī mehāniskais faktors, jo dūņas ar savu īpatnējo svaru un viskozitāti aizstāj pa daļai arī ķermeņa masāžu. Izdarot dūņu vannā dažādas kustības, nejaušas vai nepieciešamas, piemēram, elpošanu, ķermenis sajūt 70 reižu lielāku pretestību nekā ūdens vannā. Ja ieliekam korķi dubļu vannas dibenā, tas uzpeld augšā tikai pēc apmēram 24 stundām.

Tāpat diatomeju kramskābes adatiņas, kas atrodas dūņās, var kairināt ādu.

Analizējot dūņas, ir svarīgi noteikt ne vien to ķīmisko sastāvu, bet arī to vielu saturu, kas noderīgas balneoloģijā. Ķīmiskā ziņā svarīgs ir sērs un tā savienojumi, chlorīdi, dzelzs un alumīnija savienojumi, organiskās skābes, amini, humusvielas, bakteriju vielu maiņas produkti, estrogenās vielas u. c.

Amini, humusskābes, dzelzs un alumīnija sāļi veicina vielu maiņu, jo tiem piemīt savelkošas īpašības.

Daudzas koloidālas sastāvdaļas piešķir dūņām plastiskas īpašības, no kā savukārt atkarīga termiskā efekta sasniegšana. Pēc Golubova pētījumiem, paraleli dūņu vannu temperatūras pieaugšanai pastiprinās slāpekļa vielu maiņa, tātad pastiprinās mīzālviešu izdalīšanās. Pēc Uskova novērojumiem, paātrinās sirdsdarbība, palielinās asins spiediens un perifēriskie asins trauki izplešas. Bez mums zināmām ķīmiskām vielām katrās dūņās atrodas arī kādas citas — vēl nezināmas vielas kaut kādā savienojumā, kas savu iedarbību uz cilvēka organismu izpauž tikai varbūt *in statu nascendi*.

Dūņu izmantošana dziedniecībā ir vēl pa daļai tīri empiriska. Dūņās mēs parasti nosakām dažādas konstantes, salīdzinām tās ar citām dūņām, kuru dziednieciskā iedarbība jau zināma un pārbaudīta, un tad uz salīdzinājuma pamata ierindojam mūsu izmeklētās dūņas kādā noteiktā dūņu grupā.

Dūņu praktisko izmantošanu un lietošanu tātad nenoteic vienīgi ķīmiskā analīze, bet lielā mērā arī empiriski pamatojumi: ārstēšanai lieto vairākkārt pie slimniekiem izmēģinātās un par iedarbīgām atrastās dūņas. Tā kā dūņu peldes termiskā iedarbībā parādās visas tās īpatnības, ko rada dūņu ķīmiskais sastāvs, to fizikalās īpašības (ņemot vērā dūņu izcelšanos un vecumu), arī koloidu un ūdens daudzums un īpašības dūņās, tad šādu termisko analīzi var lietot kā kritēriju dūņu praktiskajai izmantošanai jeb terapeitiskās vērtības noteikšanai.

Latvijas PSR atrodas kūdras jeb sliksnāju dūņas, piemēram, Ķemeru, Baldonē u. c. Kūdras dūņas rodas aizaugušos vai citos stāvošā ūdens baseinos. Galvenā nozīme ir apakšējām sliksnāju dūņām.

Šos slāņus rada *Carex* pasugas, *Phragmitis*, *Scirpus*, *Equisetum*, *Nymphae lutea* u. c. Šie augi ūdenī daļēji iznīkst un daļēji nogrimst; no pēdējiem pavasarī vilņi labu tiesu izskalo malā. Visai šai masai cauri izaug dažādi ūdens augi, izveidodami blīvu režģi. No ezera līgojošā krasta aug pretim kalmas, *Phragmitis communis*, *Scirpus lacustris*, un šādā veidā gadu no gada ezera malā rodas dažādi bioķīmiski procesi. Šis iepriekšējais dūņu rašanās process velkas desmitiem, pat simtiem gadu. Ja, apakšslāņos norisinoties humifikācijas procesiem, tuvumā atrodas sāļiem bagāti ūdens krājumi, tad rodas dažādi humāti, piemēram, kalcija humāts. Pie mums šīs vērtīgās dūņas atrodas Ķemeru, Kandavā, Baldonē, Judāžos un citur.

Arī Limbažu dūņas pieskaitāmas tām.

Kūdras lauks atrodas blakus Dūņezeram. Ezerā aug niedres, ašķi, ūdensrozes un citi augi. Ezera mala apaugusi ar kārkliem, alkšņiem, paegliem. Visa ezera mala līgojas, cietas vietas nav.



1. att. Limbažu Dūņezers



2. att. Noteku grāvis apm. 300 m no ezera. Redzami nogulumu slāņi

Dūņu izmeklēšanai ņemti 5 dūņu paraugi šādā kārtībā: paraugi ievākti 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 un 2,5 m dziļumā, apmēram 100 m no ezera uz 400 m² liela laukuma. Laukuma vidū atradās viens punkts, bet laukuma stūros — pārējie 4 punkti. No visām piecām vietām (punktiem) pēc kārtas ņemti paraugi 0,5, 1,0 utt. metru dziļumā (5 × 5 paraugi). Viens paraugs ņemts no visām vietām 0,5 m dziļumā, apmēram 12 litru no katra (5 × 12 l). Tie sabērti kopā, labi sajaukti, un tad no šā maisījuma ņemts vidējais paraugs.

No pārējiem dziļumiem tādā pašā kārtībā ņemti nākošie paraugi. Dūņas laboratorijā attiecīgi sagatavoja un analizēja.

Dabisko svaigo dūņu saturs procentos

1. tabula

Sastāvs	Dziļums					
	0,5 m	1,0 m	1,5 m	2,0 m	2,5 m	
Ūdens (150° C)	78,99	80,70	84,38	85,41	88,11	
Kopsausne	21,01	19,30	15,62	14,59	11,89	
Kopā	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	

2. tabula

Ķīmiskais sastāvs kopsausnē un svaigo dūņu ūdens izvilkumā 1:20

Vispārīgais sastāvs	Dziļums	100 daļās sausnē (105°C) %				
	0,5 m	1,0 m	1,5 m	2,0 m	2,5 m	
Mineralvielas (pelni)	17,04	16,87	18,01	16,99	17,91	
Organiskās vielas	82,96	83,13	81,99	83,01	82,09	
Kopā	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	

Vispārējais mineralvielu sastāvs

Sālskābē nešķīstošas mineralvielas (galv. kārtā smiltis un māls)	4,46	3,45	3,30	2,62	1,50
Smalkpelni (šķīst. v.)	12,58	13,42	14,71	14,37	16,41
Kopā	17,04	16,87	18,01	16,99	17,91
Bitumenvielas (vasks, sveķi, taukvielas un tām līdzīgas vielas)	3,03	2,65	2,80	2,94	2,44

Ūdenī šķīstošas vielas (izvilkumā 1:20)

Ūdenī šķīstošas vielas	0,27	0,57	1,85	2,54	2,98
no tām:					
pēc dedzināšanas	0,23	0,41	0,79	1,44	1,92
organiskas vielas	0,04	0,16	1,06	1,10	1,06
Kopā	0,27	0,57	1,85	2,54	2,93

3. tabula

Sastāvs	Dzījums	100 daļās saussnē (105°C) %				
		0,5 m	1,0 m	1,5 m	2,0 m	2,5 m
Neorganiskās vielas						
aprēķināti kā oksīdi:						
Dzelzs oksīds (Fe ₂ O ₃)		2,440	2,900	2,700	3,000	3,300
Aluminijs oksīds (Al ₂ O ₃)		0,082	0,065	0,074	0,093	0,089
Kalcija oksīds (CaO)		5,090	4,980	6,124	4,840	4,970
Magnija oksīds (MgO)		0,790	1,020	1,104	1,300	0,880
Kalija + natrija oksīds (K ₂ O + Na ₂ O)		0,068	0,078	0,053	0,037	0,056
Forforskābes oksīds (P ₂ O ₅)		0,098	0,066	0,074	0,062	0,070
Kopējais sērs (aprēķināts kā SO ₃)		2,710	3,395	3,521	4,321	6,600
Kramskābe (SiO ₂)		4,460	3,450	3,300	2,620	1,501
Chlorjons (Cl)		0,018	0,012	0,009	0,010	0,016
Jodjons (J)		pazīmes	pazīmes	pazīmes	pazīmes	pazīmes
Kopā		15,756	15,966	16,959	16,283	17,482
Nenoteiktas mineralvielas (no diferences)						
		1,284	0,904	1,051	0,707	0,428
Aprēķināti kā elementi:						
		17,040	16,870	18,010	16,990	17,910
Dzelzs (Fe)		1,705	2,027	1,887	2,097	2,306
Aluminijs (Al)		0,043	0,034	0,039	0,049	0,047
Kalcijs (Ca)		3,634	3,555	4,372	3,455	3,548
Magnijs (Mg)		0,476	0,615	0,666	0,784	0,530
Kalijijs + natrijs (K + Na)		0,054	0,062	0,042	0,049	0,056
Fosfors (P)		0,043	0,029	0,032	0,027	0,030
Kopējais sērs (S)		1,085	1,360	1,408	1,731	2,640
Brīvais sērs (S)		0,021	0,017	0,019	0,021	0,014
Chlors (Cl)		0,018	0,012	0,009	0,010	0,016
Jods (J)		pazīmes	pazīmes	pazīmes	pazīmes	pazīmes

Dūgu paraugi	0,5 m		1,0 m		1,5 m		2,0 m		2,5 m	
	1:20 ūdens izvilkums 1 litrā	Ūdens izvilk. parrēk. uz 100 d. sausnes (105 °C) %	1:20 ūdens izvilkums 1 litrā	Ūdens izvilk. parrēk. uz 100 d. sausnes (105 °C) %	1:20 ūdens izvilkums 1 litrā	Ūdens izvilk. parrēk. uz 100 d. sausnes (105 °C) %	1:20 ūdens izvilkums 1 litrā	Ūdens izvilk. parrēk. uz 100 d. sausnes (105 °C) %	1:20 ūdens izvilkums 1 litrā	Ūdens izvilk. parrēk. uz 100 d. sausnes (105 °C) %
Svaigas dūnas, kas atbilst 100,0 pie 105°C zvētu dūgu										
Dzelzs (Fe) . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Aluminijs (Al) .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kalcijs (Ca)	0,023	0,046	0,040	0,080	0,045	0,090	0,098	0,196	0,108	0,216
Magnijs (Mg) .	0,008	0,016	0,007	0,014	0,008	0,016	0,010	0,020	0,009	0,018
Kalijs + natrijs (K + Na) . . .	0,002	0,004	0,002	0,004	0,004	0,008	0,011	0,022	0,009	0,018
Fosfors (P) .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kop. sērskābe (SO ₃)	0,140	0,280	0,260	0,520	0,637	1,274	1,234	2,468	1,749	3,498
Brīvais sērs (S)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kramskābe (SiO ₂)	0,670	0,140	0,050	0,100	0,090	0,180	0,040	0,080	0,011	0,022
Chlorjons (Cl) .	0,009	0,018	0,006	0,012	0,004	0,008	0,005	0,010	0,008	0,016

Termiskās īpašības
(Novērotā temperatūra pēc Celsija) 5. tabula

Laiks minūtēs	Svaigas dūņas + apm. 10% H ₂ O		Diference	Svaigas dūņas 1 d. dūņu + 1 d. H ₂ O		Diference	H ₂ O		Diference
	t ^o trauka vidū	t ^o trauka malā		t ^o trauka vidū	t ^o trauka malā		t ^o trauka vidū	t ^o trauka malā	
0	60.0	57.5	2.5	60.0	54.4	5.6	60.0	60.0	0
10	60.0	56.3	3.7	59.0	50.2	8.8	54.8	54.8	0
20	59.8	55.5	4.3	53.4	48.3	10.1	53.4	52.8	0.6
30	59.4	55.0	4.4	56.1	44.0	12.1	52.0	51.4	0.6
40	58.5	54.0	4.5	54.3	41.7	12.6	50.6	49.0	1.6
50	57.0	53.0	4.0	51.8	39.4	12.4	48.9	48.2	0.7
60	55.4	52.0	3.4	49.5	37.3	12.2	46.2	46.2	0
70	54.2	50.9	3.3	47.5	35.6	11.9	45.2	45.0	0.2
80	53.0	49.9	3.1	45.4	33.9	11.5	44.4	44.2	0.2
90	52.0	49.0	3.0	43.4	32.2	11.2	43.1	43.0	0.1
100	50.9	48.0	2.9	41.7	30.7	11.0	42.2	42.2	0
110	49.9	47.0	2.9	39.2	29.0	10.2	41.3	41.3	0
120	48.8	46.0	2.8	36.0	26.8	9.2	40.2	40.2	0
130	47.5	45.0	2.5	34.5	25.7	8.8	39.6	39.6	0
140	46.7	44.3	2.4	33.5	24.7	8.8	38.8	38.8	0
150	45.8	43.7	2.1	32.3	23.7	8.6	38.0	38.0	0
160	45.0	42.9	2.1	30.2	22.1	8.1	37.2	37.2	0
170	44.0	42.0	2.0	29.1	21.3	7.8	36.5	36.5	0
180	43.1	41.2	1.9	28.2	20.8	7.4	36.0	36.0	0

6. tabula

Limbažu Dūņezera ūdens analīze

Ūdens paraugs ņēvāts 1948. gada 15. augustā no ezera vidus (sausā laikā).
Izskats — bezkrāsains, caurspīdīgs. Smakas — nav.
Reakcija — pH 7,5.

1 litrs ūdens satur		mg
Amonija jona (NH ₄ ⁺)		nav
Nātrijs (Na ⁺)		7,0
Kalcijs (Ca ⁺⁺)		29,0=56,0 CaO
Magnijs (Mg ⁺⁺)		10,0=16,0 MgO
Dzelzs (Fe ⁺⁺)		zīmes
Chlora (Cl ⁻)		11,0
Nītrīts (NO ₂ ⁻)		nav
Nītrāts (NO ₃ ⁻)		nav
Sulfāts (SO ₄ ⁺⁺)		9,0
Bikarbonāts (HCO ₃ ⁻)		157,0
Kramskābes (SiO ₂)		233,0
		1,0
		234,0

Sausne 110°C temperatūrā — 200,0
Kopējais cietums vācu grados — 7,8
Organisko vielu oksidēšanai izlietots
KMnO₄ (skābā vidē) 21,2 mg.

7. tabula

Baldones dūņu analīze, ko izdarījis Dr. J. Ruments 1938. gadā Dūņas ievāk-
tas 1 m dziļumā

Svaigas dūņas saturs:

Ūdens (105°C)	81,14%
Kopsausne	18,86%

Vispārīgais sastāvs:

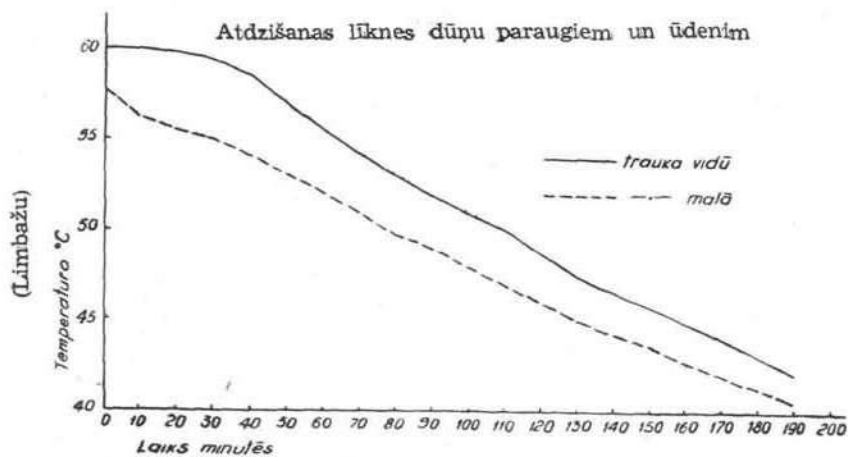
Mineralvielas (pelni)	9,39%
Organiskās vielas	90,61%

Vispārīgais mineralvielu sastāvs: Sālsskābē nešķīstošas mineralvielas (galve-
nā kārtā smilts un māls) 0,89%
Smalkpelni (šķīst. v.) 8,50%

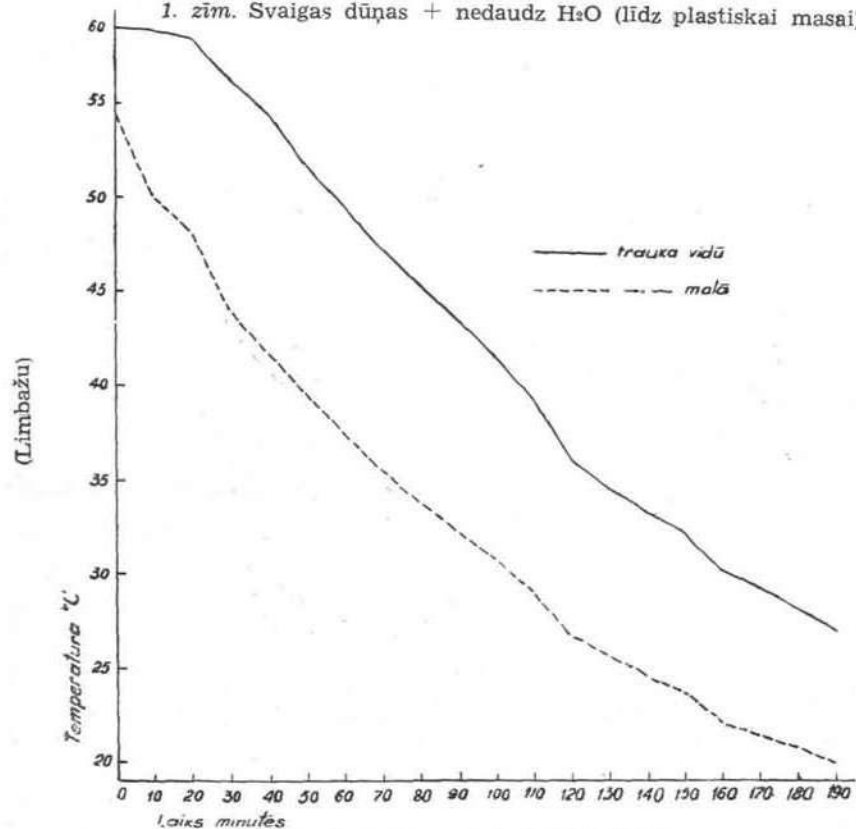
Kopā 9,39%

Ūdenī šķīstošas vielas (1:50) 0,29%

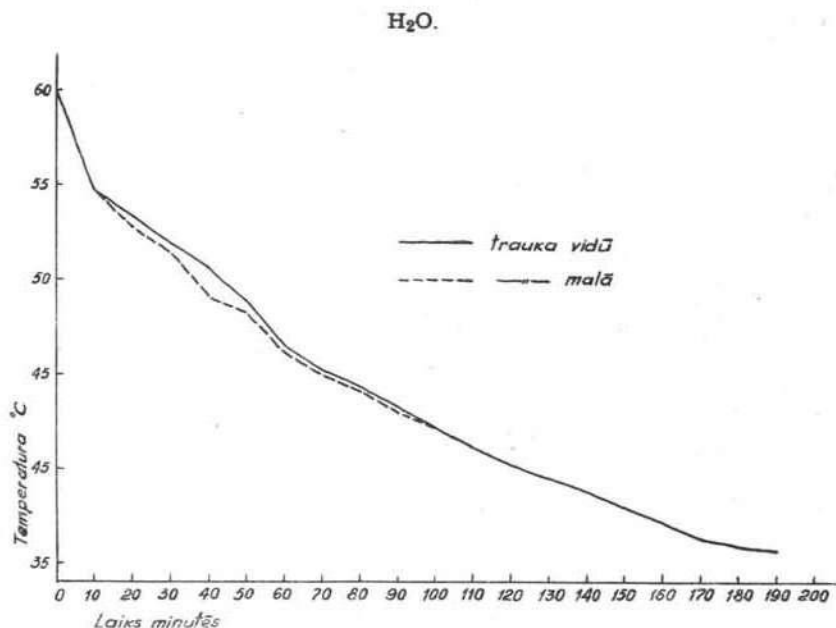
Neorganiskās vielas.	100 daļās sausnes (105°C) %
Aprēķināti kā oksīdi:	
Dzelzs oksīds (Fe ₂ O ₃)	2,656
Alumīnija oksīds (Al ₂ O ₃)	0,020
Kalcija oksīds (CaO)	3,037
Magnija oksīds (MgO)	0,529
Kalija + nātrija oksīds (K ₂ O + Na ₂ O)	0,054
Fosforskābes anhidrīds (P ₂ O ₅)	0,064
Kopējais sērs (aprēķin. kā SO ₃)	2,819
Kramskābe (SiO ₂)	0,891
Chlorjons (Cl')	0,049
Jodjons (J)	0,0005
Kopā	10,119
(Diference)	0,729
	9,390
Aprēķināti kā elementi:	
Dzelzs (Fe)	1,857
Alumīnijs (Al)	0,011
Kalcijs (Ca)	2,171
Magnijs (Mg)	0,319
Kalijijs + nātrijs (K+Na)	0,043
Fosfors (P)	0,028
Kopējais sērs (S)	0,129
Brīvais sērs (S)	0,030
Chlors (Cl)	0,049
Jods (J)	0,0005



1. zīm. Svaigas dūņas + nedaudz H₂O (līdz plastiskai masai)



2. zīm. 1 d. dūņu + 1 d. N₂O (1+1)



3. zīm.

Dūņu ķīmiskā izmeklēšanā, noteicot ūdens un citu gaistošo vielu saturu, dūņas žāvēja 105°C temperatūrā līdz pastāvīgam svaram. No 1. tabulā minētiem datiem redzams, ka ūdens daudzums paraugos svārstās starp 78,99 un 88,11%.

Paraugos mineralvielu ir 16,87—18,01% no kopējās sausnes.

Dzelzs, alumīnija, mangana, kalcija, magnija un alkalijs noteikšanai ņemti sausu dūņu paraugi 5,0 apmērā. Lietoja parastās dūņu analizēšanas metodes. No mineralvielām pārsvarā kalcija sulfāts (pārrēķinot CaO un SO_3) un diezgan daudz arī dzelzs sāļu, kas aprēķināti kā Fe (no 1,7 līdz 2,3%).

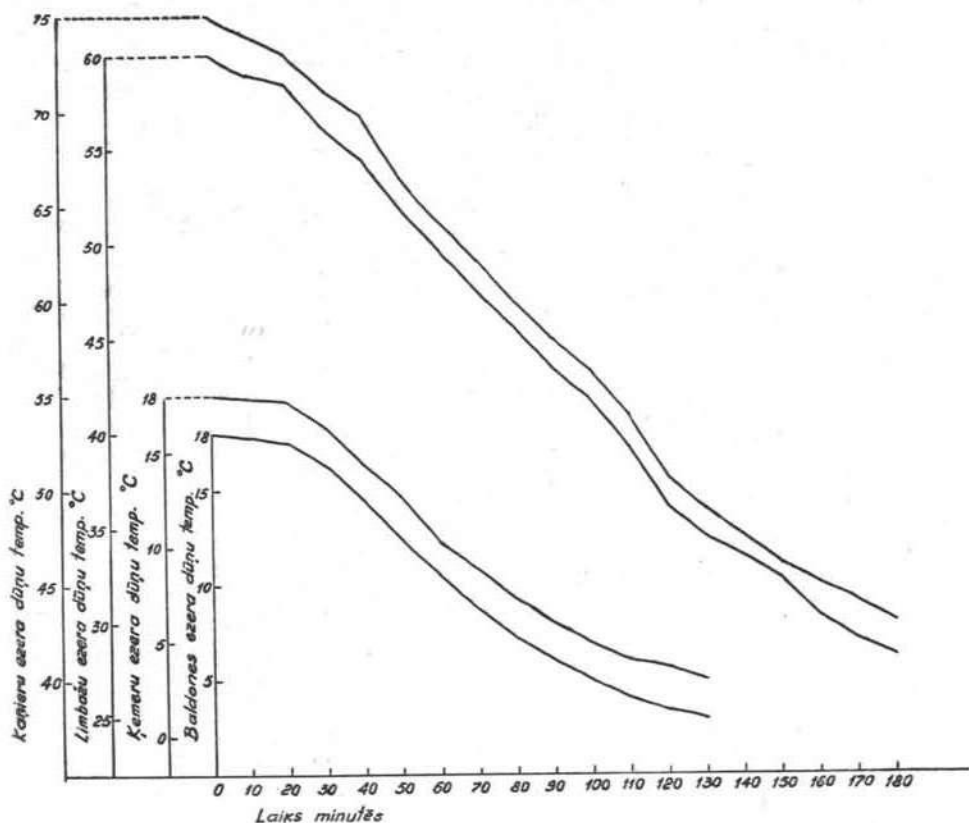
Lai dzelzs sāļi vairāk pārietu šķīdumā, dūņas vajag dažas nedēļas atstāt gaisa iespaidam zem jumta. Tad šķīdumā pāries arī vairāk organisko vielu, līdz ar to dūņu sastāvs uzlabosies.

Ūdenī šķīstošais daudzums ir niecīgs un sastāda nelielu daļu no sausnes, galvenokārt sērskābi (SO_3).

Dūņu reakciju (pH) noteica elektrometriskā ceļā izspiestā svaigā dūņu šķīdumā. Viena metra dziļumā ņemtas svaigas dūņas uzrāda pH 2,31. Tās pašas dūņas, pastāvējušas pāra mēnešus traukā, uzrādīja pH 5,01. Dūņas no piecu metru dziļuma uzrādīja pH, mazāku par 1,00.

Dūņu skābo reakciju rada galvenokārt sērskābe un arī vēl dažas organiskās skābes, kā skudrskābe, etiķskābe u. c. Siltuma vadišanas spēju noteica pēc Kionka metodes. Dūņas no viena metra dziļuma

Kaņieru Limbažu, Baldones, Ķemeru dūņu paraugu atdzišanas līknes.



4. zīm.

sasildīju emaljētā traukā līdz 68°C un ievietoju stikla traukā, kuram diametrs bija 14 cm un augstums 24 cm. Šo trauku aptinu ar papīru un drānu. Siltuma novērošanai lietoju divus termometrus, kurus ieliku dūņās 6 cm dziļumā. Vienu termometru ievietoju trauka vidū, otru 6 cm tālāk un 1 cm no trauka malas. Ik 10 minūtes nolasiņu temperatūru ar precizitāti līdz $0,1^{\circ}$. Iegūtos rezultātus ar diferenci sakopāju tabulā. Katras 10 minūtes novēroju arī ūdens atdzišanu. Tādā veidā katrai noteikšanai dabūju divas skaitļu rindas.

No šiem datiem redzams, ka dūņas (+ neliels daudzums H_2O) no $60,0$ līdz $50,0^{\circ}\text{C}$ atdziest 1 stundā 50 minūtēs. Diference starp ārējo un iekšējo temperatūru ir $2,5$ — $4,5^{\circ}\text{C}$. Temperatūras atdzišanai no $50,0$ līdz $43,0^{\circ}\text{C}$ vajadzīga 1 stunda 10 minūtes. Diference svārstās starp $1,9$ līdz $2,9^{\circ}\text{C}$. Dūņas atšķaidījumā 1:1 no $60,0$ līdz $40,0^{\circ}\text{C}$ var atdziest

1 stundā 50 minūtēs, un difference starp vidus un ārējo temperatūru ir 5,6—12,6°C.

Temperatūras krišanai no 40,0 līdz 28,0°C vajadzīga 1 stunda 10 minutes; difference — 7,4—9,2°.

Ūdens temperatūra, kas sasniegta tādos apstākļos kā pie dūņām, uzrāda gandrīz vienādu atdzišanu kā trauka vidū, tā trauka malā.

Jo labāk kāds šķidrums vai gāze vada siltumu, jo mazāka būs siltuma starpība starp attiecīgo vielu daļiņām.

Ārstējoties ar dūņu kompresēm un vannām, ir labāk, ja slimnieks pakļauts vienmērīgam un ilgākam dūņu siltuma iespaidam, — tādēļ dūņas, kas slikti vada siltumu, ir labākas.

No tabulas un dūņu atdzišanas liknēm redzam, ka Limbažu dūņu siltuma konstante ir liela, dūņas slikti vada siltumu un atdziest pamazām un vienmērīgi, bez lielām svārstībām.

No 1 hektara liela lauka ar 4 m biezu dūņu kārtu var iegūt $10\,000 \cdot 4 = 40\,000\text{ m}^3$ dūņu, kas atbilst apmēram 180 000 vannām.

Izmeklētais ezera ūdens ir mīksts, caurspīdīgs un ar vāji sārmainu reakciju. Ezera ūdens pašiztīrīšanās spējas ir lielas, jo tas cauru gadu ir dzidrs, — ūdens «nezied».

Vasaras peldēm brīvā dabā ūdens ir ieteicams, un to varētu lietot arī dūņu atšķaidīšanai. Rezumējot iepriekš teikto, mēs redzam, ka:

- 1) Dūņezers pamazām aizaug un veido jaunus dūņu laukus;
- 2) Limbažu dūņas ir vienmērīgas, plastiskas un pieskaitāmas pie ezera dūņu tipa — sliksnāju dūņām;
- 3) dūņās atrodas kalcija sulfats, dzelzs sāļi un sēra savienojumi;
- 4) plastiskā dūņu konsistence, vājā siltuma vadīšanas spēja, kalcija sulfats, dzelzs sāļi, sēra savienojumi, lēnā un vienmērīgā atdzišana un praktiskā izmēģinājumā gūtie rezultāti liecina, ka dūņām piemīt terapeitiskas īpašības;
- 5) izpētītās dūņas pēc sava ķīmiskā sastāva, konsistences un fizikālām īpašībām nav sliktākas par pazīstamajām Baldones dūņām;
- 6) ņemot vērā, ka Limbažu dūņu krājums ļoti bagāts, būtu jāvēlas, lai tās plašāk izmantotu dziedniecībā.

ЦЕЛЕБНЫЕ ГРЯЗИ ЛИМБАЖИ

В. Шкилтер

ВЫВОДЫ

Исследованиями установлено, что целебные грязи Лимбажи однородны, пластичны и причисляются к типу озерных грязей. Эти грязи содержат сернистый кальций, соли железа и соединения серы.

Пластическая консистенция грязей, плохая теплопроводность, содержание CaSO_4 , солей железа, соединений серы, медленное и равномерное остывание, а также результаты практического применения указывают на то, что грязи обладают терапевтическими свойствами.

Исследованные грязи Лимбажи по своему химическому составу, консистенции и физиологическим свойствам стоят не ниже, чем известные Балдонские грязи.

О МЕХАНИЗМЕ ХИНАЛЬДИНОВЫХ СИНТЕЗОВ

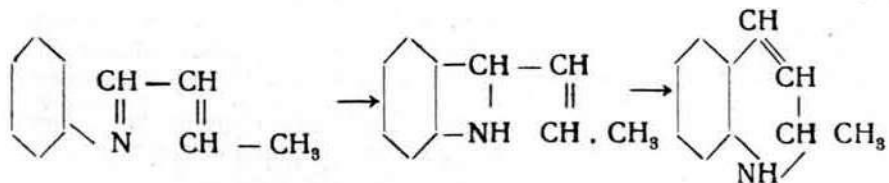
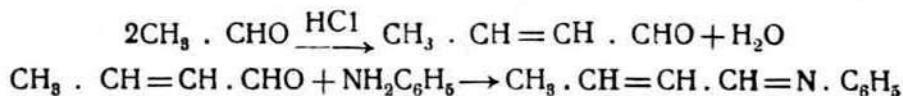
Л. Залукаев

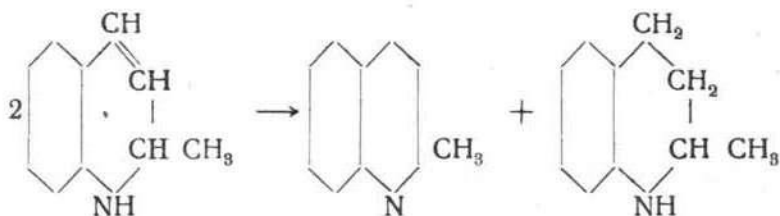
Хинальдиновый синтез — понятие уже установившееся в литературе. Оно равнозначно синтезу хинолинового производного из ароматического амина и монокарбонильного соединения в кислой среде.

Под это определение не подходит синтез хинолиновых производных, где кислота выступает в роли водудотнимающего средства, и поэтому, например, серную кислоту заменить соляной невозможно. Здесь же, в случае хинальдинового синтеза, такая замена не только возможна, но в большинстве случаев ведет даже к лучшим выходам, как, например, при получении хинальдина из паральдегида и анилина в присутствии соляной кислоты.

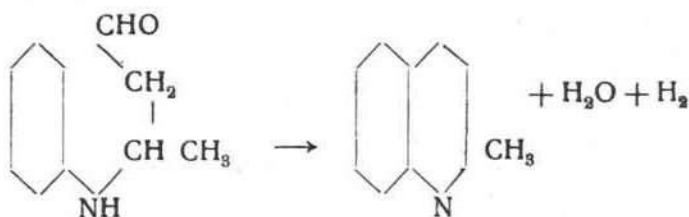
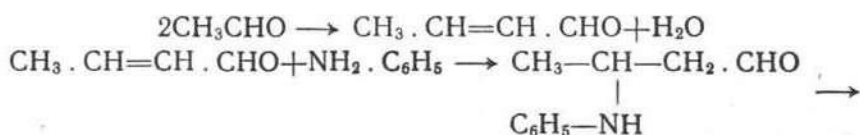
Несмотря на значительную важность хинальдинового синтеза, до настоящего времени нет сколько-нибудь удовлетворительного и приемлемого объяснения течения этого процесса. В литературе, даже специальной, можно встретить много работ в этом направлении, но они большей частью основаны на косвенных доказательствах.

Синтез хинальдина из паральдегида и анилина в сернокислой среде был осуществлён еще в 1881 году. Годом позже при нагревании анила коричневого альдегида при температуре 200° с концентрированной соляной кислотой был получен 2-фенилхинолин, и, наконец, в 1883 году был получен хинальдин с хорошим выходом, в результате замены серной кислоты соляной. Наряду с хинальдином, в качестве побочных продуктов при этой реакции, удалось выделить этиланилин и тетрагидрохинальдин. Для объяснения механизма синтеза хинальдина Миллер предложил схему образования[1]:

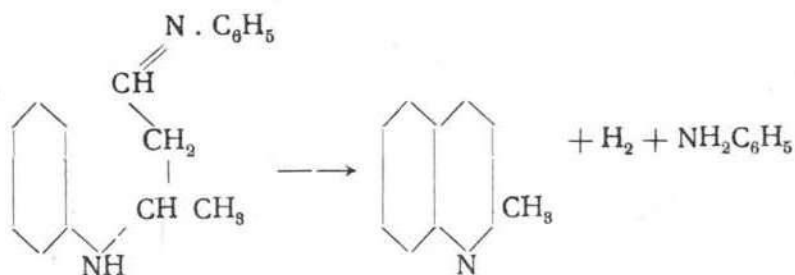




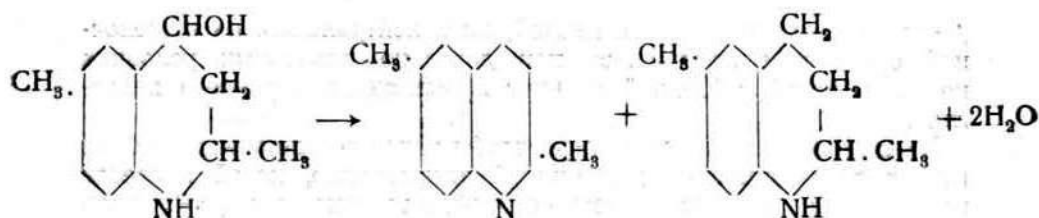
Бейер[2] на основании своих работ в 1886 году дал другую схему синтеза хинолиновых оснований, совпадающую в первой части со схемой Миллера:



которую дальше развили Блез и Мэр[3], пришедшие к выводу, что замыкание цикла идет с отщеплением анилина:



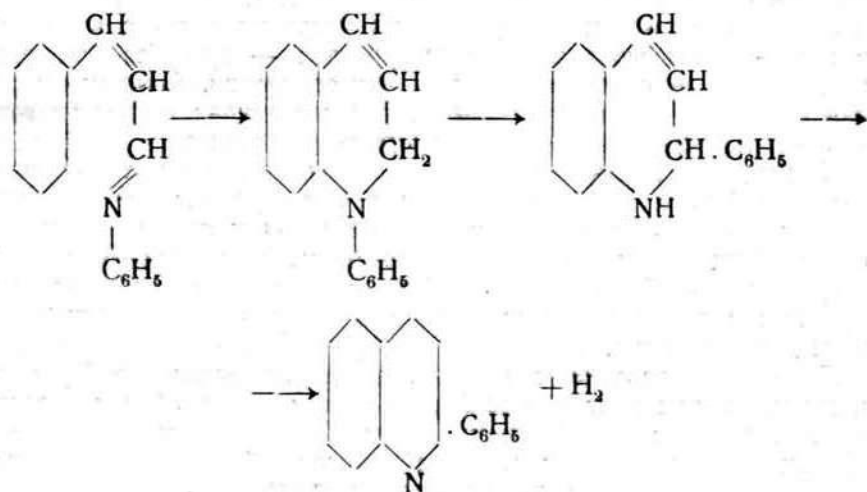
Наконец Джонс и Эванс[4] нашли, что тетрагидрооксихинальдины, полученные действием ацетальдегида в солянокислой среде, гладко диспропорционируются в хинальдин и тетрагидрохинальдин.



Так как образование этих тетрагидрооксихиальдиновых производных вышеуказанные авторы принимали по схеме Бейера, то таким образом их работа являлась как бы лишь экспериментальным подтверждением этой схемы.

Настоящая работа имела своей целью на примере синтеза 2-фенилхинолина из анила коричневого альдегида проверить ценность различных гипотез хинальдинового синтеза, исходящих из предварительного образования α, β непредельного карбонильного соединения или его анила.

Для анила коричневого альдегида в отличие от кротонового теоретически имелась еще одна возможность перехода в 2-фенилхинолин:

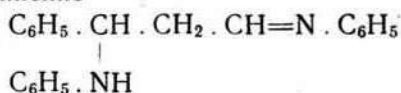


То, что анил коричневого альдегида не является исключением среди других α, β — непредельных альдегидов и реакция не идет по такой схеме, удалось доказать без труда. Были получены замещенные в бензольном ядре 2-фенилхинолины по реакции Дебнера — Миллера из соответствующих ароматических аминов и коричневого альдегида, так, *p*-толуидин дал 6-метил-2-фенилхинолин, *p*-анизидин — 6-метокси-2-фенилхинолин.

Равным образом отпадает схема Бейера, требующая образования

β -анилиноальдегида. Ни в кислой, ни в нейтральной, ни в щелочной среде нам не удалось при довольно различных условиях получить какой-либо иной продукт кроме анила коричневого альдегида.

Да и нельзя себе представить, чтобы такая реакционноспособная группа по отношению к первичной аминогруппе, какой является карбонильная, оставалась незатронутой, в то время как преобладало бы присоединение анилина по месту двойной связи в солянокислой среде при температуре выше 200° . Казалось бы, вариант, принимающий образование анила β -аминоальдегида, избегает недостатка схемы Бейера. Здесь существенно важно установить, способно ли существовать соединение

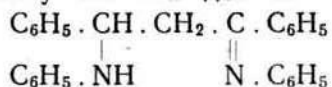


На этот вопрос нужно ответить отрицательно. Было сделано много попыток получить соединение, включающее на одну молекулу коричневого альдегида две молекулы анилина, но ни одна из них не привела к положительному результату. Ни продолжительное многодневное стояние анила с эквимолекулярным количеством анилина в нейтральной или кислой среде, ни нагревание его с анилином в низко- и высококипящих растворителях — или без растворителей — не дали такого продукта присоединения. Анил или оставался неизменным, или при высоких температурах при отсутствии кислоты переходил в хрупкий черного цвета полимер.

Нам удалось доказать невозможность существования такого типа соединений даже в нейтральной среде. Это означает, что неспособность удерживать анилин при двойной связи у анилов выражена еще сильнее, чем у соответствующих им карбонильных соединений.

При взаимодействии анилов бензальдегида и ацетофенона получается с хорошим выходом анил халкона и эквимолекулярное количество анилина.

Независимо от того, идет ли реакция по схеме, разбираемой нами ниже, или идет присоединение типа альдольной конденсации по месту азометиновой связи анила бензальдегида, в качестве предшествующего анилу халкона должен образоваться продукт



который и распадается на анил халкона и анилин, как конечные продукты реакции.

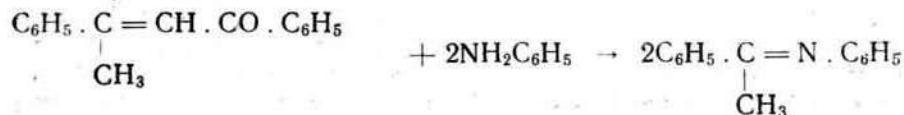
Образование этих веществ идет на холоду при простом сливании спиртовых растворов анилов с почти количественным выходом.

Таким образом, и этот вариант приходится оставить, как противоречащий экспериментальным данным.

Наконец, последняя возможность — схема, выдвинутая Миллером. Прежде всего необходимо заметить, что ни Миллеру, ни другим исследователям не удалось изолировать этот гипотетический продукт с четырехчленным циклом, так что предположение не имеет под собой никаких оснований. Наоборот, нам удалось доказать, что в условиях получения 2-фенилхинолина по реакции Дебнера — Миллера анил коричневого альдегида подвергается распаду по месту двойной связи на бензальдегид и уксусный альдегид, или анил уксусного альдегида. Образование 2-фенилхинолина идет не за счет внутримолекулярной перегруппировки анила коричневого альдегида, а за счет бензальдегида, уксусного альдегида и анилина, что доказано нами обратным синтезом 2-фенилхинолина из этих продуктов с таким же выходом, как и при реакции Дебнера—Миллера; но уже не при 200°, а при температуре кипящей водяной бани.

Распад C=C связи в большинстве случаев идет не легко. Окись мезитила в этом отношении особенно характерный пример. Как известно, это соединение очень легко распадается на две молекулы ацетона в присутствии серной кислоты по реакции, обратной его образованию.

Дипон при нагревании с анилином в присутствии небольшого количества $ZnCl_2 \cdot (C_6H_5NH_2)_2$ при 180—190° в течение получаса дает почти половину анила ацетофенона, т. е. происходит распад по месту двойной связи



Остальной продукт реакции — дипонанил.

Здесь уже распад идет за счет действия анилина.

Прежде чем изучить подобный распад анила коричневого альдегида, мы привели синтез 2-фенилхинолина из бензальдегида, уксусного альдегида и анилина, воспроизводя и в известной мере подтвердив опыты Н. Козлова[6]. Последний, нагревая на водяной бане в течение 5 часов 20 г бензальанилина, 10 г паральдегида и 1,5 мл соляной кислоты, получил 4 г 2-фенилхинолина, с выходом более 20% в пересчете на исходный бензальанилин. Это значительно превышает выход из коричневого альдегида анилина и соляной кислоты при 180—200°. Нам при этих условиях удалось получить примерно 12% выход. В качестве побочного продукта получено очень небольшое количество хиальдина.

Так как при прибавлении уксусного альдегида к солянокислому раствору бензальанилина на холоду оба вещества вступают в реакцию в эквимолекулярных количествах, мы отказались от попытки изолировать бензальдегид из реакционной смеси при получении 2-фенилхинолина по Дебнеру—Миллеру.

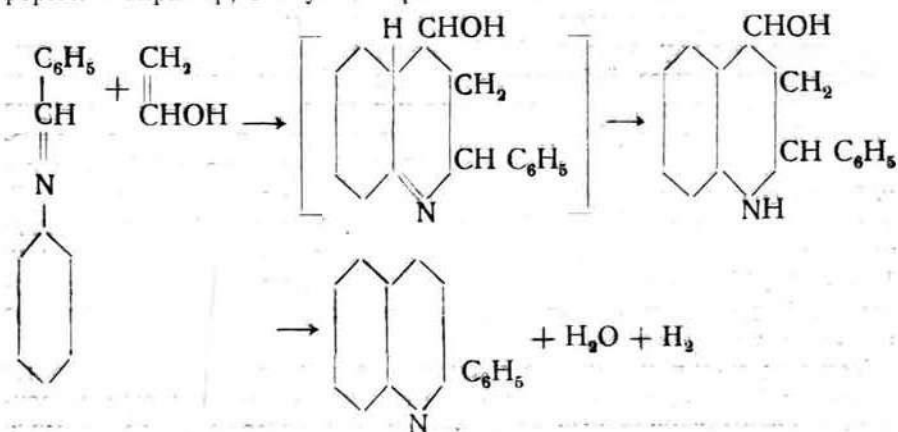
Для этой цели необходимо было найти ароматический амин, который не давал бы с коричневым альдегидом хинолинового производного. Таким оказался р-аминофенол. При взаимодействии его с коричневым альдегидом с количественным выходом получался р-оксианил коричневого альдегида, который при нагревании с соляной кислотой, даже до 220° , не давал хинолинового производного, но зато из реакционной смеси всякий раз удавалось выделить некоторое количество бензальдегида и большое количество продуктов осмоления.

Наилучшим способом выделения бензальдегида является нагревание реакционной массы с наклонным холодильником, при котором он отгоняется с парами соляной кислоты.

Таким образом, вытекает несомненный вывод о гидролизе анила коричневого альдегида и взаимодействии бензальдегида, уксусного альдегида и анилина по какой то особой схеме, отличной от всех предполагаемых и вышеизложенных. Высокая температура $180-200^{\circ}$ нужна не для образования хинолинового производного, а для гидролиза анила на эти исходные продукты, которые и дают 2-фенилхинолин при температуре водяной бани. Таким образом, синтез 2-фенилхинолина сводится к классической реакции образования хинальдина и не представляет собой исключения.

Вместе с тем, на примере получения 2-фенилхинолина можно видеть экспериментальное доказательство несостоятельности ни одной из предложенных схем хинальдинового синтеза.

Мы пришли к выводу, что хинальдиновый синтез — особая разновидность диенового синтеза, в котором в качестве диеновой компоненты выступает соединение, содержащее атом азота, а филодиеновой компонентой — карбонильное соединение в энольной форме. Например, в случае 2-фенилхинолина имеем:



По всей вероятности, и в других многочисленных синтезах реакция идет по такой же схеме.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. ПОВЕДЕНИЕ АНИЛА КОРИЧНОГО АЛЬДЕГИДА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

а) 2,07 г (0,01 моля) анила растворялось в 10 мл диоксана и нагревалось на водяной бане с обратным холодильником в течение 12 часов. После охлаждения и разбавления водой выпали кристаллы неизменившегося анила. После перекристаллизации т. пл. — 106—107°.

б) 2,07 г (0,01 моля) анила растворялось в 20 мл гликоля. Смесь выдерживалась на кипящей водяной бане в течение 16 часов. После разбавления смеси водой и перекристаллизации осадка из спирта он плавился при 106—107°. Весь анил, таким образом, остался неизменным.

в) 2,07 г анила нагревалось в парах нитробензола, т. е. при температуре 210°, в течение двух часов. Вскоре после начала нагревания анил плавился, превращаясь в черную жидкость. После охлаждения твердая смолистая масса растиралась в ступке с разбавленной соляной кислотой. Почти все вещество оказалось нерастворимым и представляло собой пекообразную массу.

г) 3 г анила растворялось в 15 мл 99% уксусной кислоты и нагревалось на кипящей водяной бане с обратным холодильником в течение 9 часов. При разбавлении водой выделился хлопьевидный осадок серого цвета. Часть его высушивалась на воздухе, после чего представляла темную смолообразную массу, не растворимую в уксусной кислоте.

Другая часть подвергалась действию 5% раствора NaOH. Выделившаяся смола перегонялась с водяным паром. В отгоне оставалось небольшое количество анилина (реакция на CaOCl_2 и ацетанилид). Смола, оставшаяся в колбе, весила 2 г. Анила коричневого альдегида не обнаружено, он целиком перешел в смолистый продукт.

2. ПОВЕДЕНИЕ АНИЛА КОРИЧНОГО АЛЬДЕГИДА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ В ПРИСУТСТВИИ АНИЛИНА

а) к 18,6 г анилина (0,2 моля), растворенных в 10 мл спирта, прибавлялось 13,2 г (0,1 моля) коричневого альдегида. Смесь нагревалась в течение 7 часов на кипящей водяной бане с наклонным холодильником. Кроме спирта, перешедшего в течение первых минут, в отгоне ничего не найдено.

Реакционная смесь — темнокрасная тягучая масса — при перегонке в вакууме дала только одну фракцию — анилин (8,5 г). Остальное вещество, с запахом того же анилина, при охлаждении застыло в пекоподобную, легко разламывающуюся массу. Кипячение в разбавленной соляной кислоте дало еще лишь незначитель-

ное количество анилина после действия щелочи на отфильтрованный раствор.

б) 9,3 г (0,1 моля) анилина смешивалось с 6,60 г (0,05 моля) коричневого альдегида. Смесь кипятилась на голом пламени в течение 15—20 минут. Прозрачно-красноватая жидкость уже в первую минуту стала черной.

После охлаждения смесь подщелачивалась и перегонялась с водяным паром. Отгон — мутная жидкость — после диазотирования и вторичной перегонки с водяным паром из щелочной среды дал дистиллат в виде мутной жидкости с довольно сильным запахом коричневого альдегида, которая при действии соляной кислоты выделила желтую соль анила коричневого альдегида.

в) 2,08 г анила коричневого альдегида с 0,93 г анилина нагревалось на водяной бане в течение 14 часов. Черный расплав обрабатывался разбавленной соляной кислотой. Подавляющая часть вещества не растворилась даже при продолжительном и энергичном кипячении в 25% соляной кислоте. В растворе удалось констатировать только анилин. Основной продукт — смола.

г) 6,51 г анилина (0,7 моля) и 5,28 г (0,4 моля) коричневого альдегида после двухсуточного стояния в 8 мл диоксана нагревалось на водяной бане в течение 10 часов. Черный расплав выливался в воду. При действии соляной кислоты часть вещества растворилась, другая часть, примерно половина, осталась в виде смолы. Солянокислый фильтрат при действии щелочи выделил осадок анила коричневого альдегида; т. пл. после перекристаллизации 106°.

д) 10,35 г (0,05 моля) анила коричневого альдегида и 4,65 г (0,05 моля) анилина нагревалось в 20 мл диоксана, к которому был добавлен предварительно 1 мл воды. После 7-часового нагревания на водяной бане образовывалась черная жидкость. После перегонки с водяным паром и диазотирования отгона с целью избавления от анилина и вторичной перегонки из щелочной среды получен слегка мутный дистиллат со слабым запахом коричневого альдегида; ни 2-фенилхинолина, ни другого хинолинового основания не найдено. Эфирная вытяжка после испарения эфира и действия раствором пикриновой кислоты в метиловом спирте не дала пикрата.

е) 2,07 г (0,01 моля) анила коричневого альдегида и 0,93 г (0,01 моля) анилина нагревалось в течение 3 часов в 10 мл кипящего гликоля на песчаной бане с обратным воздушным холодильником. После разбавления водой и перегонки с водяным паром в отгоне был получен анилин. После его диазотирования эффект такой же, как и в предыдущих опытах. В перегонной колбе образовывалась черная порошкообразная масса, размягчающаяся при нагревании. Вес ее 1,25 г.

ж) 15 г коричневого альдегида, 10 г анилина, 10 мл соляной кислоты (1,19) нагревалось на водяной бане в течение 4 часов. Дальнейшие операции велись точно по прописи получения 2-фенилхино-

лина, однако получить его не удалось. После отгонки эфира получен рыхлый осадок с сильным запахом анилина, при стоянии выделяющий типичный для анила коричневого альдегида изонитрильный запах.

3. ПОЛУЧЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ 2-ФЕНИЛХИНОЛИНА

а) Взаимодействие *p*-толуидина с коричневым альдегидом в солянокислой среде при 200°

К 3,35 г (0,05 моля) *p*-толуидина приливалась смесь 6,60 г (0,05 моля) коричневого альдегида и 7 мл соляной кислоты с уд. весом 1,19.

Реакционная смесь нагревалась на масляной бане в течение 2 часов при 190—200° с обратным воздушным холодильником. После охлаждения к ней добавлялась разбавленная соляная кислота с последующим 15-минутным нагреванием на водяной бане.

Раствор фильтровался, фильтрат после стояния дал кристаллическую массу. После очистки вещество при 154—156° плавилось в черную жидкость.

Анализ на азот 4,086 мг вещ., 0,181 мл N₂ (17°, 753 мм).

Найдено: % N — 5,17

C₁₆H₁₄NCI Рассчитано: %¹N — 5,46

Маточный раствор дает реакцию на *p*-толуидин с FeCl₃. Вещество с т. пл. 154—156° и фильтрат смешивались, смесь подщелачивалась, выделявшиеся основания экстрагировались эфиром. После сушки над NaOH эфир отгонялся, жидкий продукт растворялся в спирте. Через несколько дней выпали длинные, белые, шелковистые иглы с т. пл. 68°. Выход — 0,9 г.

Анализ на азот 3,671 мг вещ., 0,199 мл N₂ (16°, 779 мм).

Найдено: % N — 6,54

C₁₆H₁₃N Рассчитано: %¹N — 6,39

Определение молекулярного веса по Расту.

0,0142 г вещ., 0,1644 г камф. Δt = 16°

Найдено: M = 216

C₁₆H₁₃N Рассчитано: M = 219

Вещество, по всем данным, соответствует 6-метил-2-фенилхинолину. *p*-толила коричневого альдегида в продуктах реакции обнаружено не было.

б) Взаимодействие р-анизидина и коричневого альдегида
в солянокислой среде при 200°

К 6,15 г (0,05 моля) р-анизидина (т. пл. 57°) прибавлялось сразу 6,65 г (0,05 моля) коричневого альдегида и 10 мл соляной кислоты (1,19.) Смесь довольно сильно разогревалась, а при охлаждении застывала в темнооранжевую массу.

После нагревания на масляной бане с обратным воздушным холодильником в течение двух часов при 190—200° реакционная масса обрабатывалась разбавленным раствором соляной кислоты, нагревалась на кипящей водяной бане в течение 20 минут и фильтровалась в горячем состоянии. На фильтре оставалось около двух грамм тягучей смолистой массы, главной частью которой был коричневый альдегид (фенилгидразон, т. пл. 168°).

Фильтрат, представляющий жидкость кровавокрасного цвета, после суточного стояния выделил красные кристаллы, вес которых в воздушносухом состоянии равнялся 5 г, т. пл. — 156—158°.

Анализ на азот 3,629 мг вещ., 0,164 мл N₂ (19°, 768 мм).

Найдено: % N — 5,34

Рассчитано: % N — 5,12

Вещество при действии соляной кислоты дает основание — зеленатые пластинки с т. пл. 121° — после двукратной перекристаллизации из спирта. Оно совершенно идентично по своим свойствам р-анизилу коричневого альдегида. Смесь обоих веществ плавится без депрессии при 120—121°.

Маточный раствор, оставшийся от кристаллов, подщелачивался, экстрагировался эфиром, сушился над КОН. После отгонки эфира в перегонной колбе осталось темное масло, быстро закристаллизовавшееся в грязную массу. Двукратная перекристаллизация из спирта дала длинные белоснежные иглы с т. пл. 132°. Выход составлял около 0,4 г.

Анализ на азот 4,186 мг вещ., 0,198 мл N₂ (15°, 749 мм)

Найдено: % N — 5,83

Рассчитано: % N — 5,91

Из вещества получена соль, представляющая слегка зеленатые иглы с т. пл. 189—190°. Основание дает устойчивый бихромат с т. разлож. 150—152° и, по всем данным в литературе, соответствует 6-метокси-2-фенилхинолину.

в). Взаимодействие о-толуидина и коричневого альдегида в солянокислой среде при 200°

Методика этого эксперимента совершенно аналогична предшествующему. После кипячения расплава с разбавленной соляной кислотой, нейтрализации щелочью, экстрагирования эфиром, сушки над КОН и отгонки эфира получено темное, некристаллизующееся масло, которое дало ацетильное производное с т. пл. 109°, соответствующее о-толуидиду. Оно дает также все реакции о-толуидина с бихроматом и другими характерными реактивами. Хинолинового производного выделить диазотированием и перегонкой из щелочной среды не удалось.

4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ Р-АМИНОФЕНОЛА И КОРИЧНОГО АЛЬДЕГИДА В СОЛЯНОКИСЛОЙ СРЕДЕ ПРИ 200°

После попытки получить из р-аминофенола и коричневого альдегида соответствующий оксифенилхинолин стало ясно, что реакция не идет и даже четырехчасовое нагревание при 200—220° не дает сколько-нибудь уловимого количества оксифенилхинолинового производного.

5,7 г солянокислого р-аминофенола смешивалось с 5,8 г коричневого альдегида и 3 мл воды. Полученный солянокислый р-аминофенил коричневого альдегида нагревался с наклонным воздушным холодильником при 200—220°. В течение двух часов было отогнано две фракции: 2 мл до 180 и 1,5 мл до 220.

Первая фракция с кислой реакцией на конго дает белый осадок AgNO_3 и содержит кроме воды небольшое количество коричневого альдегида (фенилгидразон с т. пл. 167° получен после нейтрализации смеси, экстракции эфиром и испарения последнего).

Вторая фракция сильно пахнет бензальдегидом и имеет два слоя: бензальдегид и воду. Прибавление небольшого количества спирта делает ее однородной, а прибавка соответственного количества фенилгидразина вызывает обильную кристаллизацию. Полученный фенилгидразон плавится при 153—154°, что говорит о большой чистоте продукта, он не дает депрессии при плавлении со свежеприготовленным фенилгидразоном из бензальдегида и фенилгидразина.

Далее было исследовано содержимое реакционной колбы. Оно представляло собой темную массу, которая при охлаждении сильно растекалась. После 20-минутной обработки ее разбавленной соляной кислотой на кипящей водяной бане и фильтрования был получен фильтрат — жидкость соломенно-желтого цвета, имеющую тенденцию к кристаллизации, и остаток на фильтре — хрупкую смолу, размягчающуюся при нагревании. Вес ее 6,1 г.

Фильтрат при стоянии выделил немного маслообразного вещества.

Вся масса нейтрализовалась углекислым аммонием и обрабатывалась эфиром. Эфирный слой включал в себя красный кристаллический порошок, который был отделен фильтрованием и перекристаллизован из спирта, т. пл. 268—270° (в блоке). Кристаллический порошок нерастворим в эфире, воде, камфоре.

Анализ на азот. 3,686 мг вещ., 0,194 мл N₂ (16°, 742 мм),
3,543 мг вещ., 0,177 мл N₂ (16°, 755 мм).

Найдено: % N — 6,07; 5,86

Рассчитано: % N — 5,81.

Имея в виду, что бензальдегид в присутствии соляной кислоты с первичными ароматическими аминами и некоторыми их производными дает соответствующие производные трифенилметанового ряда, а также, принимая во внимание аналитические данные, веществу можно с уверенностью приписать формулу дибензилиден-2,2-диамино 4,4' диокси-трифенилметана.

Эфирный раствор при стоянии в течение суток выделил белые кристаллы р-аминофенола с т. пл. 183—184°. Водный слой также выделил р-аминофенол с т. пл. 174—176° (без очистки).

Анализ на азот вещ. т. пл. 183—184°; 3,500 мг вещ. 0,377 мл (16°, 755 мм).

Найдено: % N — 12,64

C₆H₇ON Рассчитано: % N — 12,84

Таким образом, гидролиз по месту этиленовой связи р-аминофенила коричневого альдегида в условиях реакции Дебнера—Миллера следует считать твердо установленным.

5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АНИЛОВ В НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЕ

а) Анил ацетофенона

Анил получается по видоизмененному и упрощенному нами методу Ределлина.

20 г ацетофенона, 25 г анилина и 1 г анилинцинка хлорида нагревалось на масляной бане до 160°, а затем в течение получаса температура поднималась до 180°. Смесь охлаждалась, к ней добавлялся хлороформ и она отделялась от выпавшей соли фильтрованием и затем нагревалась на масляной бане до 190°.

Остаток в колбе после суточного стояния закристаллизовывался в темную массу, которая уже после первой перекристаллизации из спирта давала чистый ацетофенонанил с т. пл. 39—41°.

Определение молекулярного веса по Расту:

0,0156 г вещ., 0,2470 г камф. $\Delta t = 14^\circ$

М найдено = 180

М вычислено = 195

Следовательно, вещество мономерно.

б) Взаимодействие анила ацетофенона с анилом
бензальдегида

10 г анила ацетофенона растворялось в 50 мл спирта. К раствору добавлялось 9,3 г бензальанилина, смесь взбалтывалась до полного растворения. После суточного стояния выделился обильный осадок желтоватого цвета. Вес воздушносухого порошка составлял около 10 г. Вещество плохо растворимо в спирте, нерастворимо в воде, растворимо в кислотах. После двукратной перекристаллизации из спирта т. пл. 169—170°.

Анализ на азот: 3,829 мг вещ., 0,159 мл N₂ (17°, 760 мм)

4,157 мг вещ., 0,109 мл N₂ (17°, 768 мм)

Найдено: % N — 4,89; 4,84

C₂₁H₁₇N Вычислено: % N — 4,94

По данным анализа и литературным данным, вещество соответствует анилу халкона.

Вещество это белого цвета, при растворении с концентрированной соляной кислотой дает соль с т. пл. 131—132°; при стоянии на воздухе окрашивается в зеленый цвет, довольно плохо растворимо в воде, откуда его можно перекристаллизовать, так как при кипячении с водой не изменяется.

ВЫВОДЫ

1. Показана несостоятельность существующих схем хинальдинового синтеза на примере получения 2-фенилхинолина из коричневого альдегида и анилина.

2. Выдвинута новая гипотеза хинальдинового синтеза, рассматривающая его как разновидность диенового синтеза.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Miller, Ber., 24, 1720 (1891).
2. C. Beyer, C. 1886, I, 578.
3. E. Blaise u. M. Maire, Bl., (4), 3, 671 (1908).
4. H. Jones u. P. Evans, Soc., 1911, 3341.
5. Козлов Н., ЖОХ, 8, 413, 1938.

SATURS — СОДЕРЖАНИЕ

Лpp.

<i>Prof. Dr. Arv. Kalniņš, Latvijas PSR ZA īstenais loceklis. Kokmateriālu antiseptizēšanas jautājums Latvijas PSR</i>	5
<i>Вопросы антисептирования древесины в Латвийской ССР</i>	12
<i>Prof. Dr. A. Kešāns. D. Mendeļejevs — klasiskās valences teorijas pamatlicējs</i>	13
<i>Д. И. Менделеев — основоположник классической теории валентности</i>	31
<i>G. Vanags un E. Vanags. Organiskās bāzes skābju nogulsnešanai</i>	33
<i>Органические основания для осаждения кислот</i>	36
<i>A. Ieviņš, F. Ošis un E. Mateuss. Par dažu kvantitatīvā analizē lietojamo kalcija, magnija, cinka, kadmija, svina, alvas un dzelzs nogulšņu apstrādāšanas metodēm</i>	37
<i>Методы обработки осадков при количественном определении кальция, магния, цинка, кадмия, свинца, олова и железа</i>	57
<i>Проф. д-р. А. Калниньш и В. Сергеева. Продукты конденсации еловой канифоли с малеиновым ангидридом</i>	59
<i>Egles kolofonija kondensācija ar maleinskābes anhidridu</i>	67
<i>J. Eiduks. Pētījumi par Latvijas PSR podniecības glazūrām un glazētiem traukiem</i>	69
<i>Исследование гончарных глазурей и гончарной посуды Латвийской ССР</i>	81
<i>J. Eiduks. Latvijas PSR balto smilšu uzlabošanas iespējas ar dažādām metodēm</i>	83
<i>Возможности обогащения белых песков Латвийской ССР различными методами</i>	156
<i>J. Eiduks un N. Brakšs. Par apdedzināta ģipša saistīšanās palēninātājiem</i>	161
<i>О замедлителях схватывания штукатурного гипса</i>	196
<i>J. Eiduks un J. Ozoliņš. Dažādās temperatūrās reducējošā atmosferā apdedzinātu dažu Latvijas PSR mālu īpašības</i>	199
<i>Свойства некоторых глин Латвийской ССР после обжига в восстановительной среде при разных температурах</i>	204
<i>J. Eiduks, J. Ozoliņš un A. Kaziņš. Dolomītkāļķu pielietošana smilš-kaļķu ķieģeļu izgatavošanai</i>	205
<i>Применение доломитовой извести для изготовления силикатного кирпича</i>	217
<i>V. Štal и А. Зизум. Селеницианомеркуриат ион как реагент</i>	219
<i>Selenocianomerkuriations kā reaģents</i>	221

<i>Kīm. zin. kand. V. Grīnšteins.</i> Pētījumi par C vitamīna biosintēzi augos	223
Биосинтез витамина C в растениях	241
<i>V. Šķilters.</i> Limbažu dziedniecības dūņas	243
Целебные грязи Лимбажи	255
<i>Л. Залукаев.</i> О механизме хинальдиновых синтезов	257
Par hinaldina sintežu mechanismu.	

Redaktors: R. Rozenberga un I. Juricina
Techn. redaktors A. Pētersons
Korektors M. Ezeriņa un A. Zemgare.
Nodots salkšanai 1952. g. 3. martā. Parakstīta iespiešanai 1952. g. 4. novembrī. Papīra formāts 60×92¹/₁₆ 8,5 papīra l., 17 iespiedl., 22,8 izdevn. l. Melniens 500 JT 44547. Tipogr. pasūt. Nr. 794. Iespiesta LPRRT 1. tipografijā «Cīņa» Rīgā, Blaumaņa ielā Nr. 38/40.
Maksā 12 rbļ. 90 kap.

KĻŪDU LABOJUMS — ОПЕЧАТКИ

L nīca	Rīnda Строка	Iespiests Напечатано	Jābūt Следует читать
	14 снизу	необходимя	необходимо
	1. tab. 2. no apakšas, 2. ailē	43,7	44,7
	1. tab. 2. no apakšas, 3. ailē	42,2	43,7
63	27 сверху	абитиновую	абиеитиновую
89.	23. no augšas	Poli piebidāmi cilind- riem...	Poli piebidāmi cilind- ram...
102.	2. no augšas	Latvijas PSR pētījumi par smilšu attīstīšanu	Latvijas PSR pētījumi par smilšu attīrīšanu.
163.	1. tab. 1. ailē 22. no augšas	КАē — alauns	КА1 — alauns
198	8 снизу	«Бюллетен строительной техники»	«Бюллетень...»
208.	7., 8. un 9. no apakšas	CaCO ₃ un MgCO ₃	CaCO ₃ un MgCO ₃
213.	pēc 9. tab.	Pēc 9. un 10. tabulā...	Pēc 8. un 9. tabulā...
251.	2. zīm.	1 d. dūņu + 1 d. N ₂ O (1+1)	1 d. dūņu + 1 d. H ₂ O (1+1)