

LATVIJAS  
ŪNIVERSITĀTES RAKSTI  
ACTA UNIVERSITATIS LATVIENSIS

---

ĶĪMIJAS FAKULTĀTES SERIJA

II. SĒJUMS  
TOMUS

№ 9—12

---

R I G Ā, 1 9 3 4

PLU  
144k

8

L'U ZINĀTNISKĀ  
BIBLIOTĒKA  
93-3376

## Über die Reaktionsweise zwischen magnesiumorganischen Verbindungen und Oxy-azokörpern.

Ein Beitrag zur Konstitutionsaufklärung der Grignardschen Verbindungen.

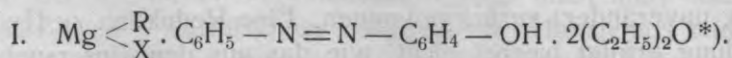
Von A. Taurinsch.

### Theoretischer Teil.

In den Oxy-azokörpern, speziell dem Benzol-azo-phenol, fanden W. M. Fischer und A. Taurinsch Stoffe, welche mit organischen Säurechloriden und auch sehr vielen anorganischen Chloriden recht stabile, in Äther unlösliche, Molekülverbindungen liefern<sup>1)</sup>.

Als ich die Einwirkung von Benzol-azo-phenol auf die Grignardschen Verbindungen untersuchte, ergaben sich ganz eigenartige Verhältnisse, welche hier dargelegt werden sollen und die ein neues Licht auf die Reaktionsweise, dieser so wichtigen Verbindungen, werfen.

Wird zu einer ätherischen, orangen Lösung von Benzol-azo-phenol eine, in der üblichen Weise hergestellte, ätherische Lösung von Organo-magnesiumhalogenid zugegeben, so wird das Gemisch dunkler und alsbald fällt ein gelber, kristallinischer Niederschlag einer Molekülverbindung der folgenden Zusammensetzung aus:



---

<sup>1)</sup> Ber. der Deutschen Chem. Ges. **64**. 236 (1931).

Zeitschr. für anorg. und allg. Chem. **205**. 309 (1932).

\*) R soll einen Alkyl oder Aryl, X ein Halogen, Chlor, Brom oder Jod, bedeuten.

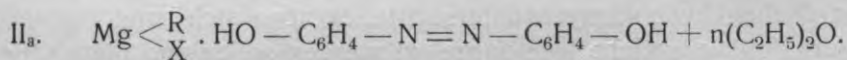
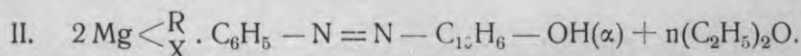
Molekülverbindungen der obigen Art wurden erhalten bei Anwendung der folgenden Grignardschen Lösungen:

- 1)  $C_6H_5-CH_2-Mg-Cl$ ,
- 2)  $C_2H_5-Mg-Br$ ,
- 3)  $C_6H_5-Mg-Br$ ,
- 4)  $CH_3-Mg-J$ ,
- 5)  $C_6H_5-Mg-J$ .

Die erhaltenen Molekülverbindungen der Bromide und Jodide sind kristallin, nur bei Verwendung von Benzyl-magnesium-chlorid fällt zuerst eine dunkelrote Masse aus, welche erst nach einigen Stunden gelb und kristallin wird. Im Vakuum, wie auch beim Erwärmen auf 50—60°, verlieren die Verbindungen ihren Äthergehalt und werden rotbraun.

Die Fällungen der Molekülverbindungen verlaufen quantitativ, d. h. nach dem Zusatz der Grignardschen Lösung zu einer äquivalenten Menge der Benzol-azo-phenollösung ist die Lösung praktisch Magnesiumfrei.

Mit anderen Oxy-azo-körpern entstehen Molekülverbindungen von etwas anderer Zusammensetzung, z. B. mit Benzol-azo- $\alpha$ -naphthol und p-Azophenol:



Die Bildungsgeschwindigkeit dieser Verbindungen ist ausserordentlich gross. So zeigten besondere Versuche, dass beim Vermischen einer 2% Lösung von Benzol-azo-phenol mit der äquivalenten Menge der Grignardschen Lösung, schon nach einer Minute die Molekülverbindung praktisch vollständig ausgefallen ist.

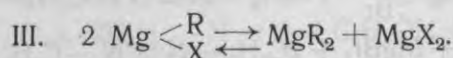
Wird die Molekülverbindung, z. B. von Benzol-azo-phenol und Magnesium-brom-äthyl mit Wasser zersetzt, so wird die Azoverbindung unverändert zurückgewonnen. Eine Reduktion zu Hydrazoverbindung erfolgt hierbei nicht, wie das aus den Untersuchungen von H. Franzen und W. Deibel<sup>2)</sup>, sowie H. Gilman und M. Pickens<sup>3)</sup> zu erwarten wäre, welche die Einwirkung von Magne-

<sup>2)</sup> Ber. d. Deutschen Chem. Ges. **38**, 2716 (1905).

<sup>3)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 2406 (1925).

sium-brom-äthyl auf Azobenzol untersuchten und hierbei Hydrazobenzol erhielten. Hieraus kann der Schluss gezogen werden, dass die genannten Molekülverbindungen nicht als Zwischenverbindungen bei der Synthese der Hydrazoverbindungen aufgefasst werden können, sondern rein Nebenvalenzchemische Verbindungen darstellen.

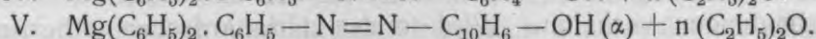
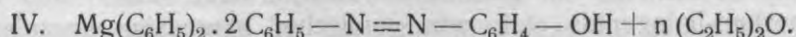
Nach den neuesten Untersuchungen von W. Schlenk und Wilh. Schlenk jun.<sup>4)</sup> stellt sich in der Grignardschen Lösung ein Gleichgewicht zwischen den folgenden Stoffen ein:



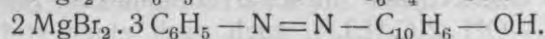
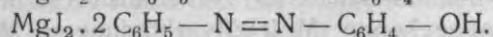
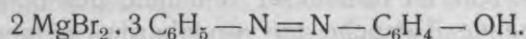
Das Gleichgewicht ist unabhängig von der Konzentration und nur abhängig von der Natur von R und X<sup>5)</sup>.

Die Magnesium-dialkyle und -diaryle sind nach der Arbeit der obigen Forscher leicht zugängliche Stoffe geworden, denn sie verbleiben in der ätherischen Lösung beim Fällen einer entsprechenden Grignardschen Lösung mit Dioxan, da die beiden anderen am Gleichgewicht beteiligten Stoffe als Kristallverbindungen mit Dioxan ausfallen.

Die ätherischen Lösungen des Magnesium-diphenyls geben mit den ätherischen Lösungen von Benzol-azo-phenol und Benzol-azo- $\alpha$ -naphthol momentan Niederschläge der Zusammensetzung:



Ganz ähnlich verhalten sich gegenüber den Oxy-azokörpern das Magnesium-bromid und Magnesium-jodid\*), welche gleichfalls Molekülverbindungen der folgenden Zusammensetzung ergeben:



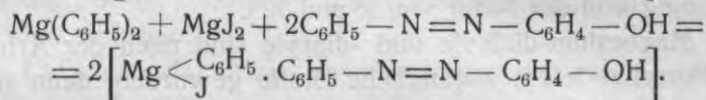
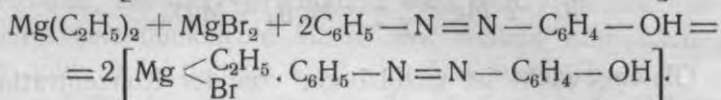
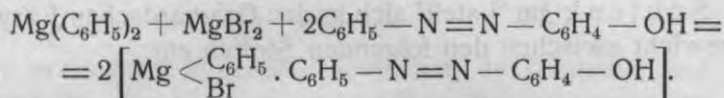
Die Bildung dieser Verbindungen erfolgt auch hier, nach der Farbänderung der vermischten Lösungen des Halogenids und Oxy-azokörpers zu urteilen, momentan, nur die Kristallisation aus der übersättigten Lösung erfolgt langsamer.

<sup>4)</sup> Ber. d. Deutschen Chem. Ges. **62**, 920 (1929).

<sup>5)</sup> W. Schlenk jun., Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **64**, 734 (1931).

\*) Das  $\text{MgCl}_2$  ist in Äther zu wenig löslich um untersucht zu werden.

Eine Molekülverbindung der Zusammensetzung (I) erhält man, nunmehr auch, wenn man die ätherische Lösung eines Magnesiumdialkyls oder -aryls mit der äquivalenten Lösung von Magnesiumbromid oder -jodid versetzt und nun sofort nach dem Vermischen mit Benzol-azo-phenol fällt. Auf diese Weise wurden erhalten (unter Nichtberücksichtigung des Äthergehaltes):



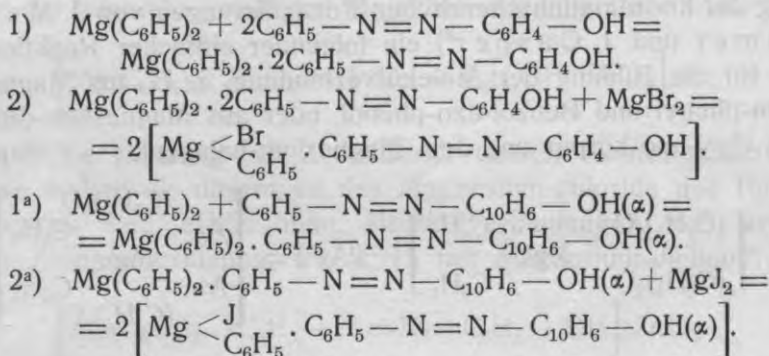
Die hier erhaltenen Molekülverbindungen sind, ihrer Zusammensetzung nach, vollständig identisch mit denjenigen, welche aus den Grignardschen Lösungen von Magnesium-brom-phenyl, Magnesiumbrom-äthyl und Magnesium-jod-phenyl mit Benzol-azo-phenol erhalten worden sind und bestätigen die bereits von P. Jolibois<sup>6)</sup>, sowie W. Schlenk jun.<sup>5)</sup> festgestellte Tatsache, dass äquimolekulare Mischungen von Magnesiumdialkyl, oder -diaryl und des Magnesiumhalogenids sich wie gemischte magnesiumorganische Verbindungen verhalten. Wird in der Grignardschen ätherischen Lösung das von W. Schlenk und W. Schlenk jun. festgestellte Gleichgewicht (III) angenommen, so ist es auffallend, dass sich dasselbe momentan einstellt, wie eine Ionenreaktion.

Viel schwieriger ist mit dieser Annahme des obigen Gleichgewichts die folgende Tatsache zu vereinbaren, nämlich, dass die oben bereits angegebenen Molekülverbindungen  $\text{Mg}(\text{R})\text{X} \cdot \text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ , auch nach einer stufenweise verlaufenden Reaktion, erhalten werden können. Wird nämlich zu der ätherischen Lösung von Magnesiumdiphenyl eine Lösung von Benzol-azo-phenol zugegeben, so fällt, wie oben angegeben, die Molekülverbindung (IV) aus. Gibt man jetzt, ohne den Niederschlag abzufiltrieren, weiter eine Lösung von Magnesiumbromid oder -jodid in Äther hinzu, so verschwindet das Halogenid fast momentan aus

<sup>6)</sup> Comptes rendues de l'Academ. de Science **155**, 353 (1912); **183**, 971 (1926).

der Lösung und der Niederschlag verwandelt sich, ohne merkliche äussere Veränderungen, in einen solchen der Zusammensetzung (I)\*). Ebenso vereinigt sich Magnesium-bromid, oder -jodid, mit der Molekülverbindung von Benzol-azo- $\alpha$ -naphtol und Magnesium-diphenyl (V) zu einer Molekülverbindung (II).

Wir können somit folgenden stufenweisen Verlauf feststellen:



Es müsste jedoch, zum mindestens, sehr gewagt sein, den Reaktionsverlauf 2) hier anzunehmen, wo die Umwandlung unter Beteiligung einer festen Phase ebenso schnell wie in Lösung verläuft.

Eine viel ungezwungenere Erklärung für die hier dargelegten Tatsachen erhält man bei der Annahme, dass die gemischten magnesium-organischen Verbindungen eigentlich dimolekular als  $[\text{MgR}_2 \cdot \text{MgX}_2]$  aufzufassen sind, wie das erstmalig von P. Jolibois<sup>6)</sup> angegeben und von anderen Autoren verfochten worden ist<sup>7)</sup>. Dieselben werden in letzter Zeit, wohl hauptsächlich dank den Molekulargewichtsbestimmungen von J. Meisenheimer und W. Schlichenmaier<sup>8)</sup> und den oben angegebenen Arbeiten von W. Schlenk und Wilh. Schlenk jun. kaum weiter diskutiert.

\*) Die hier erhaltenen Molekülverbindungen sind ihrer Zusammensetzung und sonstigen Eigenschaften nach mit (I) gleich. Es wird interessant sein, die auf so verschiedene Wege erhaltene Verbindungen auf die Identität ihres kristallinen Aufbaues röntgenographisch zu untersuchen.

<sup>7)</sup> Terentjew, Zeitschr. f. anorg. allg. Chem. **156**. 73 (1926).

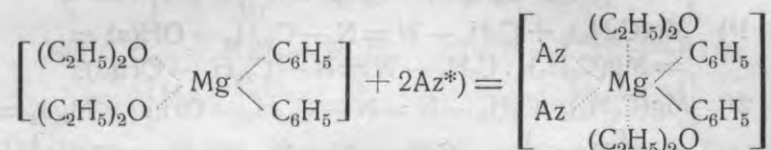
Iwanow, Compt. rend. de l'Acad. de Science **185**. 505 (1927).

Kierzek, Bull. Soc. Chim. de France [4]. **41**. 1299 (1927).

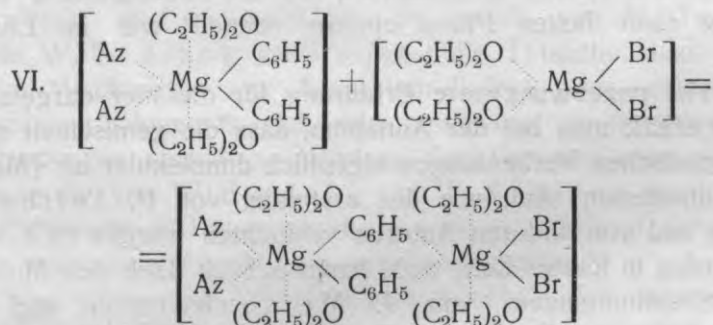
Noller, Journ. Amer. Chem. Soc. **53**. 635 (1931).

<sup>8)</sup> Berichte d. Deutschen Chem. Ges. **61**. 720 (1928).

Zieht man aber die neu gefundenen Molekülverbindungen und ihre Bildungsweise in Betracht und ferner die Tatsachen, dass sowohl die gemischten magnesium-organischen Verbindungen, wie auch die Magnesium-dialkyle und -aryle, sowie Magnesium-halogenide in der ätherischen Lösung als Ätherate vorliegen und in konzentrierten Lösungen assoziiert sind, so ergeben sich unter Anwendung der koordinationschemischen Formulierungen von J. Meisenheimer und J. Casper<sup>9)</sup> ein folgender einfacher Reaktionsverlauf für die Bildung der Molekülverbindung, z. B. aus Magnesiumbromphenyl und Benzol-azo-phenol, oder aus Magnesium-diphenyl, dem Oxy-azo-körper und dem Magnesium-halogenid:



In der zweiten Phase wird hieran das Magnesiumbromid-ätherat angelagert unter Bildung eines zweikernigen Komplexes:



Dieser Formulierung entspricht auch die Tatsache, dass in den Molekülverbindungen pro Atom Magnesium 2 Äthermoleküle gebunden werden.

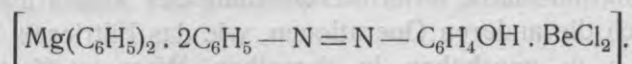
Für dieselbe spricht überzeugend auch die weitere Tatsache, dass man in den Molekülverbindungen (VI) das Magnesiumhalogenid durch andere Halogenide wie Beryllium-chlorid  $\text{BeCl}_2$ , welches diesel-

<sup>9)</sup> Ber. d. Deutschen Chem. Ges. 54. 1655 (1921).

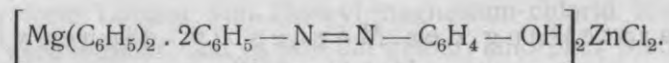
\*)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—N=N—C}_6\text{H}_4\text{OH=Az}$ .



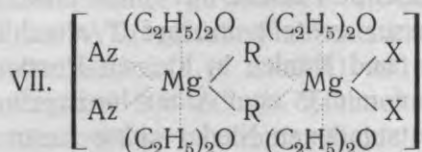
ben Koordinationsverhältnisse wie Magnesium-chlorid zeigt, ersetzen kann. Wird nämlich zu einer ätherischen Lösung von Benzol-azophenol zuerst eine Lösung von Magnesium-diphenyl zugegeben und nun nachdem die Molekülverbindung  $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{—N=N—C}_6\text{H}_4\text{—OH}$  ausgefallen ist, eine äquivalente ätherische Lösung von Beryllium-chlorid zugegeben, so ergibt die Analyse die Zusammensetzung der nunmehr gebildeten Molekülverbindung als



Unter Verwendung von Zinkchlorid, dessen Koordinationsverhältnisse andere als diejenigen des Magnesium-chlorids und Beryllium-chlorids sind, erhält man Molekülverbindungen von etwas anderer Zusammensetzung, wie z. B. mit Magnesium-diphenyl:



Die Molekülverbindungen (I) werden somit am besten als zweikernige Komplexverbindungen der Formel



gedeutet.

Durch die oben angegebenen neuen Tatsachen ist die Frage nach den mono- oder bimolekularen Natur der Grignardschen Verbindungen noch keineswegs endgültig entschieden. Dieselben zeigen nur abermals, wie ausserordentlich reaktionsfähig dieselben sind und wie vorsichtig Schlüsse, aus einem Reaktionsverlauf, gezogen werden müssen.

Ich hoffe etwas später weiteres erschöpfendes Material über diese wichtige Frage zu bringen.

Herrn Prof. Dr. W. M. Fischer bin ich für sein reges Interesse, das er dieser Arbeit widmete, sowie für seine mannigfachen Ratschläge und Unterstützungen zu grossem Dank verpflichtet.

## Experimenteller Teil.

### I.

#### 1. Darstellung der Grignardschen Lösungen.

Die Darstellung der Grignardschen Verbindungen erfolgte in der üblichen Weise, aus abgeriebenem und zerschnittenem Magnesiumband und dem entsprechenden Alkyl- oder Arylhalogenid, in einer Wasserstoffatmosphäre, unter Verwendung des Äthers als Lösungsmittel. Auch die anderen Operationen, wie das Filtrieren, das Übergießen u. s. w. geschahen in derselben Wasserstoffatmosphäre. Der Wasserstoff wurde in einem Kippschen Apparat aus metallischem Zink und verdünnter Schwefelsäure dargestellt und mit konz. Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet. Die bereitete Lösung wurde in Büretten eingefüllt und unter Wasserstoff aufbewahrt.

#### 2. Darstellung des Magnesium-diphenyls und Diäthyls<sup>10)</sup>.

Aus 0,2 Mol (31,4 g) Brombenzol und Magnesium dargestellte Grignardsche Lösung wurde zu 100 ccm mit absol. Äther verdünnt, in eine 200 ccm fassende Flasche mit einem Glasstöpsel gebracht, die Flasche in Eiswasser gestellt und auf 0° abgekühlt. Dann wurde unter Umschütteln und Kühlen in kleinen Portionen eine Mischung von 35 ccm Dioxan mit 35 ccm Äther hinzugefügt. Die Flüssigkeit wurde mit dem entstandenen Niederschlag zusammen in 4 Zentrifugenröhren (je 50 ccm) eingefüllt, die Röhren verkorkt und 10 Minuten bei 3000—3500 Umdrehungen pro Minute zentrifugiert. Die klare Flüssigkeit wurde vom weissen Niederschlag abgegossen, in Büretten eingefüllt und unter einer Wasserstoff-Atmosphäre aufbewahrt. Die gewonnene Lösung von Magnesium-diphenyl enthält nur eine geringe Menge von Bromionen.

Die Darstellung des Magnesium-diäthyls geschah in ähnlicher Weise aus Äthylmagnesiumbromid.

#### 3. Analyse der magnesium-organischen Lösungen.

Um die Konzentrationen der dargestellten magnesium-organischen Lösungen festzustellen, benutzte ich eine azidimetrische Me-

<sup>10)</sup> C. R. Noller, Journ. Amer. Chem. Soc. 53. 635 (1931).

thode, die von J. Houben<sup>11)</sup> vorgeschlagen und von H. Gilman, Wilkinson, Fishel und Meyer<sup>12)</sup> ausgearbeitet worden ist. Hierzu hydrolysiert man die Grignardschen Lösungen, sowie die Lösungen von Magnesiumdiphenyl und Diäthyl, fügt zum ausgeschiedenem Magnesium-hydroxyd eine gemessene Menge der Salpetersäure hinzu und titriert den Überschuss der Säure mit Natronlauge zurück. Gleichzeitig kann man in derselben Lösung das anorganisch gebundene Halogen nach Volhard titrieren<sup>13)</sup>.

## II.

### 1. Benzol-azo-phenol-Benzyl-magnesium-chlorid.

Man löst 2 g Benzol-azo-phenol in 50 cm<sup>3</sup> absolutem Äther und fügt im Molekularverhältnis 1:1 eine, in üblicher Weise dargestellte, und analysierte Lösung von Benzyl-magnesium-chlorid hinzu. Das Gemisch wird dunkler, und es fällt ein gelber, amorpher Niederschlag aus, welcher zu einer weichen roten Masse sich zusammenballt. Beim Stehen über Nacht wird die rote Masse gelb und kristallin. Die gebildete Molekülverbindung wird durch ein Glasfilter abfiltriert, zweimal mit absolutem Äther gewaschen, trocken abgesaugt und sofort in ein tariertes Wägegläschen gebracht. Durch Halten der Substanz im Vakuumexsikkator (1 Stunde) und dann im elektrischen Trockenschrank bei 50°—60° (1/2 Stunde) wird aus dem Gewichtsverlust die Äthermenge bestimmt. Beim Entäthern wird die Substanz zuerst rot, dann rotbraun. Die ätherfreie Substanz wird mit 2 n-NaOH zersetzt, Benzol-azo-phenol ausgefällt, abfiltriert und im Filtrat das Chlor volumetrisch, nach Volhard, bestimmt. Magnesium wird durch Verglühen der Substanz und Wägen des MgO bestimmt.

1,9400 g Substanz: 0,5612 g Äther; — 0,5100 g ätherfreie Substanz:  
13,80 ccm  $\frac{1}{10}$  n Cl'. —

0,8868 g ätherfreie Substanz: 0,1060 g MgO.

$\text{Mg}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 - \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OH} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ .

Berechnet: Äther 29,81%; Chlor 10,16%; Magnesium 6,97%.

Gefunden: 28,94%; 10,78%; 7,21%.

<sup>11)</sup> Methoden der organ. Chem. IV.

<sup>12)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 45. 150 (1923).

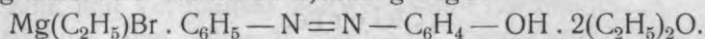
<sup>13)</sup> J. Meisenheimer, Ber. der Deutschen Chem. Ges. 61. 2029 (1928).

## 2. Benzol-azo-phenol-Äthyl-magnesium-bromid.

Man löst 2 g Benzol-azo-phenol in 50 ccm absol. Äther und fügt im Molekularverhältnis 1:1 eine ätherische Lösung von Äthylmagnesium-bromid. Nach einer Weile scheidet sich ein gelber kristallinischer Niederschlag ab, der nach 10 Minuten in üblicher Weise isoliert und analysiert wird. Die ätherfreie Substanz ist braun.

2,2692 g Substanz: 0,6868 g Äther; — 0,4234 g ätherfreie Substanz:  
12,26 ccm  $\frac{1}{10}$  n Br'. —

1,1266 g ätherfreie Substanz: 0,1350 g MgO.



Berechnet: Äther 30,89%; Brom 24,11%; Magnesium 7,34%.

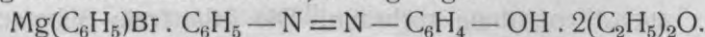
Gefunden: 30,27%; 23,14%; 7,23%.

## 3. Benzol-azo-phenol-Phenyl-magnesium-bromid.

Man gibt zu einer Lösung von 2 g Benzol-azo-phenol in 50 ccm absol. Äther eine äquivalente Lösung von Phenyl-magnesium-bromid. Es fällt ein gelber kristallinischer Niederschlag aus, der in der oben beschriebenen Art und Weise isoliert und analysiert wird.

0,7970 g Substanz: 0,2324 g Äther; — 0,6136 g ätherfreie Substanz:  
0,3056 g AgBr. —

0,6676 g ätherfreie Substanz: 0,0716 g MgO.



Berechnet: Äther 28,08%; Brom 21,06%; Magnesium 6,41%.

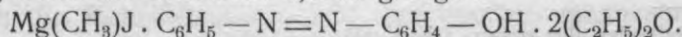
Gefunden: 29,16%; 21,20%; 6,77%.

## 4. Benzol-azo-phenol-Methyl-magnesium-jodid.

Man gibt zu einer Lösung von Benzol-azo-phenol in Äther eine äquivalente Lösung von Methyl-magnesium-jodid. Es fällt ein gelber kristallinischer Niederschlag aus.

2,5140 g Substanz: 0,7272 g Äther; — 0,7688 g ätherfreie Substanz:  
0,4934 g AgJ. —

0,9410 g ätherfreie Substanz: 0,0996 g MgO.



Berechnet: Äther 28,92%; Jod 34,83%; Magnesium 6,67%.

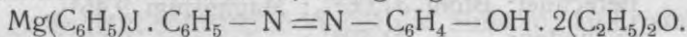
Gefunden: 28,94%; 34,68%; 6,38%.

## 5. Benzol-azo-phenol-Phenyl-magnesium-jodid.

Man gibt zu einer Lösung von Benzol-azo-phenol in Äther eine äquivalente Lösung von Phenyl-magnesium-jodid. Es fällt die gelbe kristallinische Molekülverbindung aus.

2,0240 g Substanz: 0,5140 g Äther; — 0,3674 g ätherfreie Substanz:  
0,2062 g AgJ.—

1,3496 g ätherfreie Substanz: 0,1304 g MgO.



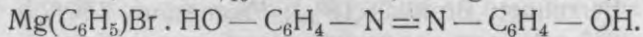
Berechnet: Äther 25,78<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; Jod 29,77<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; Magnesium 5,71<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Gefunden: 25,40<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; 30,30<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; 5,83<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

6.  $\alpha$ -Azo-phenol-Phenyl-magnesium-bromid.

Man löst 1 g wasserfreies  $\alpha$ -Azo-phenol in 100 ccm absol. Äther und fügt im Molekularverhältnis 1:1 eine Lösung von Phenyl-magnesium-bromid hinzu. Es fällt sofort ein amorpher, schwarzvioletter Niederschlag aus, der in üblicher Weise isoliert und analysiert wird. Die Äthermenge lässt sich nicht richtig bestimmen, weil die amorphe Molekülverbindung auch mechanisch gebundenen Äther enthält.

0,3890 g Subst.: 10,00 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub> n Br'. — 0,6164 g Subst.: 0,0650 g MgO.



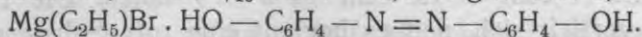
Berechnet: Brom 20,21<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; Magnesium 6,15<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Gefunden: 20,54<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; 6,36<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

7.  $\alpha$ -Azo-phenol-Äthyl-magnesium-bromid.

Man gibt zu einer Lösung von wasserfreiem  $\alpha$ -Azo-phenol in Äther eine äquivalente Lösung von Äthyl-magnesium-bromid. Es fällt sofort ein amorpher, dunkelbraunvioletter Niederschlag aus, der durch das Halten im Vakuumexsikkator von Äther befreit und dann analysiert wird.

0,3766 g Subst.: 10,88 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub> n Br'. — 0,4440 g Subst.: 0,0540 g MgO.



Berechnet: Brom 23,00<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; Magnesium 7,00<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Gefunden: 23,10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; 7,34<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

8. Benzol-azo- $\alpha$ -naphtol-Äthyl-magnesium-bromid.

Man löst 1 g Benzol-azo- $\alpha$ -naphtol in 300 ccm absolutem Äther und fügt im Molekularverhältnis 2:1 eine Lösung von Äthyl-magnesium-bromid. Es fällt sofort ein amorpher, rotbrauner Niederschlag

aus, der nach 5 Minuten abgesaugt, im Vakuumexsikkator getrocknet und dann analysiert wird. Auch in diesem Falle lässt sich die Äthermenge nicht richtig bestimmen, weil die Substanz auch mechanisch gebundenen Äther enthält.

0,2352 g Subst.: 9,28 ccm  $\frac{1}{10}$  n Br'. — 1,0460 g Subst.: 0,1660 g MgO.

$2\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 - \text{N} = \text{N} - \text{C}_{10}\text{H}_6 - \text{OH}(\alpha)$ .

Berechnet: Brom 31,06%; Magnesium 9,45%.

Gefunden: 31,52%; 9,57%.

### 9. Benzol-azo- $\alpha$ -naphthol-Phenyl-magnesium-bromid.

Man löst 1 g Benzol-azo- $\alpha$ -naphthol in 300 ccm absol. Äther und fügt im Molekularverhältnis 2:1 eine Lösung von Phenyl-magnesium-bromid. Es scheidet sich ein amorpher, rotbrauner Niederschlag ab.

0,4832 g Subst.: 16,12 ccm  $\frac{1}{10}$  n Br'. — 0,4836 g Subst.: 0,0648 g MgO.

$2\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 - \text{N} = \text{N} - \text{C}_{10}\text{H}_6 - \text{OH}(\alpha)$ .

Berechnet: Brom 26,18%; Magnesium 7,97%.

Gefunden: 26,66%; 8,08%.

## III.

### 1. Benzol-azo-phenol-Magnesium-bromid.

#### a) In ätherischer Lösung.

Man löst 2 g Benzol-azo-phenol in 16 ccm absolutem Alkohol und fügt 50 ccm einer gesättigten ätherischen Lösung von Magnesium-bromid (1 ccm = 1,2 ccm  $\frac{1}{10}$  n Br') hinzu. Die Farbe der Mischung vertieft sich, und es beginnt eine rote Substanz mit violettem Oberflächenglanz zu kristallisieren. Nach 24 Stunden werden die Kristalle durch einen Glasfiltertiegel abgesaugt, mit absol. Äther gewaschen, im Vakuumexsikkator getrocknet und analysiert.

0,3684 g Subst.: 0,2860 g AgBr. — 0,8452 g Subst.: 0,0700 g MgO.

$2\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OH}$ .

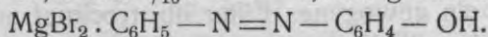
Berechnet: Brom 33,20%; Magnesium 5,05%.

Gefunden: 33,05%; 5,00%.

## b) In einer Lösung von Äther und Benzol.

Man löst 1 g Benzol-azo-phenol in 30 ccm absol. Äther und fügt 6,5 ccm einer Lösung von Magnesiumbromid in Äther und Benzol (1 ccm = 7,6 ccm  $\frac{1}{10}$  n Br') hinzu. Diese Lösung wird durch Lösen von Magnesium-bromid-ätherat, welches in Form einer gelben Flüssigkeit beim längeren Stehen von Magnesium-bromid unter dem Äther sich abscheidet, in einer Mischung von Äther und Benzol hergestellt. Es beginnt sofort eine violettrote Substanz zu kristallisieren. Nach 24 Stunden wird die Molekülverbindung abgesaugt, mit Äther gewaschen, getrocknet und analysiert.

0,3602 g Subst.: 18,62 ccm  $\frac{1}{10}$  n Br'. — 0,9000 g Subst.: 0,0900 g MgO.



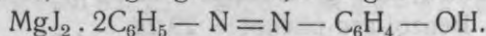
Berechnet: Brom 41,81%; Magnesium 6,36%.

Gefunden: 41,31%; 6,03%.

## 2. Benzol-azo-phenol-Magnesium-jodid.

Man löst 2 g Benzol-azo-phenol in 16 ccm Äther und fügt 30 ccm einer gesättigten ätherischen Lösung von Magnesium-jodid hinzu. Die Farbe der Mischung vertieft sich, und es beginnt eine rote Substanz auszukristallisieren. Nach 48 Stunden wird die Molekülverbindung abfiltriert, getrocknet und analysiert.

0,7132 g Subst.: 0,5008 g AgJ. — 1,0760 g Subst.: 0,0600 g MgO.



Berechnet: Jod 37,63%; Magnesium 3,60%.

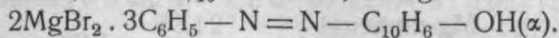
Gefunden 37,95%; 3,36%.

Anmerkung: Eine Molekülverbindung gleicher Zusammensetzung entsteht auch mit einer Lösung von Magnesium-jodid in Äther und Benzol.

3. Benzol-azo- $\alpha$ -naphthol-Magnesium-bromid.

Man löst 1 g Benzol-azo- $\alpha$ -naphthol in 300 ccm absol. Äther und fügt 80 ccm einer gesättigten Lösung von Magnesium-bromid in Äther hinzu. Es fällt sofort ein amorpher, roter Niederschlag aus.

0,3320 g Subst.: 12,10 ccm  $\frac{1}{10}$  n Br'. — 0,7040 g Subst.: 0,0534 g MgO.



Berechnet: Brom 28,74%; Magnesium 4,37%.

Gefunden: 29,13%; 4,57%.

## IV.

## 1. Benzol-azo-phenol-Magnesium-diphenyl.

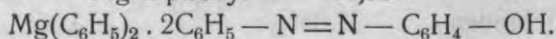
Man löst 1 g Benzol-azo-phenol in 50 ccm absol. Äther und fügt aus einer Bürette 25 ccm  $\frac{1}{10}$  n Magnesium-diphenyllösung hinzu. Es fällt sofort ein roter, amorpher Niederschlag aus, der nach einigen Minuten durch einen Glasfilter abgesaugt, mit absol. Äther gewaschen und in ein Wägegläschen gebracht wird. Ein Teil von dieser Substanz wird zur Bestimmung der Menge des Benzol-azo-phenols verwendet: — man zersetzt die Molekülverbindung mit verdünnter Natronlauge, fällt das Benzol-azo-phenol mit verdünnter Säure aus, filtriert es durch ein gewogenes Filter ab, trocknet und wägt direkt das Benzol-azo-phenol. Ein anderer Teil wird in einem Tigel verglüht und aus der Menge des MgO diejenige des Magnesium-diphenyls berechnet. Das Verhältnis der beiden Komponenten zeigt die Zusammensetzung der Molekülverbindung.

- a) 1,4900 g Subst.: 0,0470 g MgO = 13,96<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Mg(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.  
 0,5500 g Subst.: 0,1558 g Benzol-azo-phenol = 28,32<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

$$\frac{\text{Benzol-azo-phenol}}{\text{Mg-diphenyl}} = \frac{28,32}{13,96} = 2,03.$$

- b) 0,8760 g Subst.: 0,0296 g MgO = 14,95<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Mg(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.  
 0,4030 g Subst.: 0,1180 g Azoverb. = 29,28<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Benzol-azo-phenol.

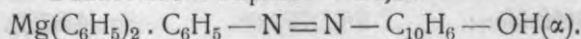
$$\frac{\text{Benzol-azo-phenol}}{\text{Mg-diphenyl}} = \frac{29,28}{14,95} = 1,96.$$

2. Benzol-azo- $\alpha$ -naphtol-Magnesium-diphenyl.

Man löst 1 g Benzol-azo- $\alpha$ -naphtol in 300 ccm absol. Äther und fügt aus einer Bürette 20 ccm  $\frac{1}{10}$  n Mg(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Lösung hinzu. Es fällt ein amorpher, roter Niederschlag aus, der in der oben beschriebenen Art und Weise isoliert und analysiert wird.

- 0,5690 g Subst.: 0,0320 g MgO = 24,86<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Mg(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.  
 0,3160 g Subst.: 0,0770 g Azoverb. = 24,36<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Benzol-azo- $\alpha$ -naphtol.

$$\frac{\text{Mg-diphenyl}}{\text{Benzol-azo-}\alpha\text{-naphtol}} = \frac{24,86}{24,36} = 1,02.$$





## V.

1. Darstellung des Benzol-azo-phenol-Äthylmagnesium-bromids aus einer Mischung von Magnesium-diäthyl und Magnesium-bromid.

Die Berechnung zeigt, dass zur Herstellung der einem g Benzol-azo-phenol äquivalenten Menge  $Mg(R)X$  aus Magnesium-dialkyl und Magnesium-halogenid, je 50,5 ccm einer  $\frac{1}{10}$  n Lösung von Mg-dialkyl und Mg-halogenid notwendig sind.

In einem Erlenmeyer-Kolben wurde 6,2 ccm einer Magnesium-diphenyl-Lösung (= 25,25 ccm  $\frac{1}{10}$  n) mit 20,7 ccm einer Magnesium-halogenid-Lösung (= 25,25 ccm  $\frac{1}{10}$  n) vermischt, zu dieser Mischung eine Lösung von 1 g Benzol-azo-phenol in 30 ccm absol. Äther hinzugefügt, der abgeschiedene rote Niederschlag abfiltriert, im Vakuumexsikkator vom Äther befreit und analysiert.

0,2660 g Subst.: 8,00 ccm  $\frac{1}{10}$  n Br'. — 0,5472 g Subst.: 0,0640 g MgO.

$Mg(C_2H_5)Br \cdot C_6H_5 - N = N - C_6H_4 - OH$ .

Berechnet: Brom 24,11%; Magnesium 7,34%.

Gefunden: 24,03%; 7,05%.

2. Darstellung des Benzol-azo-phenol-Phenylmagnesium-bromids aus einer Mischung von Magnesium-diphenyl und Magnesium-bromid.

Man mischt 3,2 ccm Magnesium-diphenyl-Lösung mit 3,3 ccm Magnesium-bromid-Lösung (= 25,25 ccm  $\frac{1}{10}$  n) und fügt eine ätherische Lösung von Benzol-azo-phenol hinzu. Es entsteht sofort ein roter, voluminöser Niederschlag.

0,3130 g Subst.: 8,20 ccm  $\frac{1}{10}$  n Br'. — 0,4716 g Subst.: 0,0488 g MgO.

$Mg(C_6H_5)Br \cdot C_6H_5 - N = N - C_6H_4 - OH$ .

Berechnet: Brom 21,06%; Magnesium 6,41%.

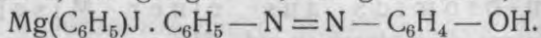
Gefunden: 20,93%; 6,24%.

3. Darstellung des Benzol-azo-phenol-Phenylmagnesium-jodids aus einer Mischung von Magnesium-diphenyl und Magnesium-jodid.

Man mischt 3,2 ccm Magnesium-diphenyl-Lösung mit 2,4 ccm Magnesium-jodid-Lösung (je 25,25 ccm  $\frac{1}{10}$  n) und fügt eine äthe-

rische Lösung von Benzol-azo-phenol hinzu. Es fällt sofort ein roter, amorpher Niederschlag aus.

0,3440 g Subst.: 0,1872 g AgJ. — 0,5966 g Subst.: 0,0522 g MgO.



Berechnet: Jod 29,77<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; Magnesium 5,71<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Gefunden: 29,41<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; 5,28<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

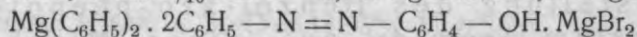
## VI.

### *Stufenweise Herstellung der Molekülverbindungen.*

1. Benzol-azo-phenol-Phenyl-magnesium-bromid aus Mg-diphenyl und Mg-bromid.

Man löst 1 g Benzol-azo-phenol in 50 ccm absol. Äther und fügt 10,5 ccm einer Lösung von Magnesium-diphenyl in Äther (=25,25 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub> n) hinzu. Es fällt sofort eine orangenrote Molekülverbindung von Benzol-azo-phenol und Magnesium-diphenyl aus. Ohne den Niederschlag abzufiltrieren fügt man eine Lösung von Magnesiumbromid in Äther, und zwar 12,1 ccm (= 25,25 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub> n) hinzu. Nach einer Weile wird der Niederschlag abfiltriert, im Vakuum getrocknet und analysiert.

0,4140 g Subst.: 11,10 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub> n Br'. — 0,7074 g Subst.: 0,0742 g MgO.



resp.  $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 - \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OH}.$

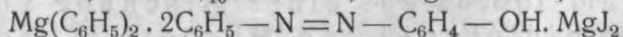
Berechnet: Brom 21,06<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; Magnesium 6,41<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Gefunden: 21,44<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; 6,33<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

2. Benzol-azo-phenol-Phenyl-magnesium-jodid aus Mg-diphenyl und Mg-jodid.

Man löst 3 g Benzol-azo-phenol in 80 ccm absol. Äther und gibt 16,8 ccm einer Lösung von Mg-diphenyl (=75 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub> n) zu. Zum Reaktionsgemisch, welches den ausgefallenen Niederschlag enthält, fügt man weiter 6,3 ccm einer Lösung von Magnesiumjodid (= 75 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub> n) hinzu. Man filtriert den Niederschlag nach einer Weile ab, trocknet im Vakuum und analysiert.

0,2800 g Subst.: 6,50 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub> n J'. — 1,4380 g Subst.: 0,1310 g MgO.



resp.  $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 - \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OH}.$

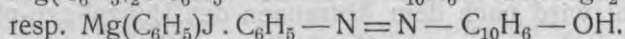
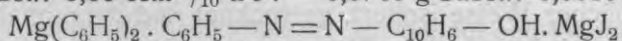
Berechnet: Jod 29,77<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; Magnesium 5,71<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Gefunden: 29,46<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; 5,50<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

### 3. Benzol-azo- $\alpha$ -naphthol-Phenyl-magnesium-jodid aus Mg-diphenyl und Mg-jodid.

Man gibt zu einer Lösung von Benzol-azo- $\alpha$ -naphthol in Äther eine Lösung von Magnesium-diphenyl im Molekularverhältnis 1:1. Zum Reaktionsgemisch, welches die ausgefallene Molekülverbindung von Benzol-azo- $\alpha$ -naphthol und Magnesium-diphenyl enthält, fügt man weiter eine äquimolekulare Lösung von Magnesium-jodid hinzu. Der rote Niederschlag wird dunkler und verwandelt sich in eine dicke gallertartige Masse. Nach einer Weile wird die Molekülverbindung abfiltriert, getrocknet und analysiert.

0,3714 g Subst.: 8,66 ccm  $\frac{1}{10}$  n J'. — 0,6746 g Subst.: 0,0616 g MgO.



Berechnet: Jod 29,66%; Magnesium 5,68%.

Gefunden: 29,59%; 5,51%.

### 4. Benzol-azo-phenol-Magnesium-diphenyl-Beryllium-chlorid.

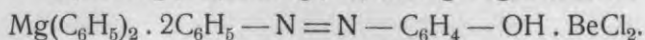
Man löst 3 g Benzol-azo-phenol in 100 ccm absol. Äther, fügt 75 ccm einer  $\frac{1}{10}$ -normalen Lösung von Magnesium-diphenyl und dann 75 ccm einer  $\frac{1}{10}$  n Beryllium-chlorid-Lösung hinzu (1 ccm einer gesättigten Lösung von  $\text{BeCl}_2 = 0,7$  ccm  $\frac{1}{10}$  n Cl'), wobei die zuerst entstandene Molekülverbindung  $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OH}$  durch den Zusatz von  $\text{BeCl}_2$  etwas dunkler wird. Die dreifache Molekülverbindung ist ein orangenrotes Pulver.

0,5524 g; 0,2614 g; 0,2250 g Subst.:

18,27 ccm; 10,20 ccm; 6,85 ccm  $\frac{1}{10}$  n Cl'.

0,7178 g; 0,7106 g; 0,4692 g Subst.:

0,0766 g; 0,0930 g; 0,0562 g MgO + BeO.



Ber.: Chlor 10,83%; MgO+BeO 9,98%;

Gef.: 11,73%; 13,84%; 13,59%; 10,67%; 13,08%; 11,98%.

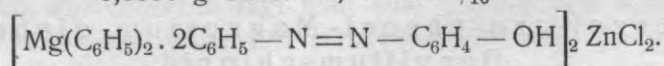
Die Analysenresultate zeigen einen höheren Gehalt an Chlor und MgO+BeO, als die oben angegebene Formel verlangt. Das ist wahrscheinlich dadurch zu erklären, dass beim Versetzen der Lösung des Benzol-azo-phenols mit einer Lösung von Magnesium-diphenyl ein kleiner Teil davon durch die Luftfeuchtigkeit und Sau-

erstoff zu  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  zersetzt wird. Es ist möglich, dass das  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  mit  $\text{BeCl}_2$  in Äther unlösliche Oxychloride bildet, welche den Gehalt an Chlor und  $\text{BeO} + \text{MgO}$  im erhaltenen Produkt vergrößern.

#### 5. Benzol-azo-phenol-Magnesium-diphenyl-Zinkchlorid.

Man löst 3 g Benzol-azo-phenol in 100 ccm absolutem Äther, fügt 16 ccm einer Lösung von Magnesium-diphenyl (= 75 ccm  $\frac{1}{10}$  n) und dann 6 ccm einer Lösung von Zinkchlorid in Äther (= 37,5 ccm  $\frac{1}{10}$  n), wobei der zuerst entstandene Niederschlag durch den Zusatz von  $\text{ZnCl}_2$  etwas dunkler wird. Die dreifache Molekülverbindung wird in üblicher Weise isoliert, getrocknet und dann analysiert. Aus dem Filtrat wird nach dem Abtrennen des Benzol-azo-phenols Zink als  $\text{ZnS}$  und Magnesium als  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  gefällt.

0,9584 g Subst.: 0,1836 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ; 0,0638 g  $\text{ZnO}$ . —  
0,6600 g Subst.: 9,60 ccm  $\frac{1}{10}$  n  $\text{Cl}$ .



Berechnet: Magnesium 3,78%; Zink 5,09%; Chlor 5,50%.

Gefunden: 4,18%; 5,35%; 5,16%.

Riga. Analytisches und Synthetisches Laboratorium. 5. VII. 33.

**Magnijorganisko savienojumu un oksiazovielu iedarbība.  
Grignard'a savienojumu konstitūcija.**

**Kopsavilkums.**

*A. Tauriņš.*

1. Magnijorganiskie Grignard'a savienojumi dod ar oksiazovielām stabilus molekulārsavienojumus: ar benzol-azo-fenolu rodas (I), ar benzol-azo- $\alpha$ -naftolu — (II) un ar p-azo-fenolu — (IIa). Molekulārsavienojumu rašanās notiek ātri un kvantitatīvi.
2. Magnija difenils ar benzol-azo-fenolu dod molekulārsavienojumu (IV), ar benzol-azo- $\alpha$ -naftolu — (V).
3. Bezūdens magnija bromīds un jōdīds ētēra šķīdumā dod ar oksiazovielām stabilus molekulārsavienojumus.
4. Magnija difenila un magnija bromīda resp. jōdīda šķīdumu ekvimolekulāri maisījumi ar benzol-azo-fenolu dod savienojumu, kas pēc sastāva identisks ar (I).
5. Magnija difenila un benzol-azo-fenola molekulārsavienojuma (IV) suspensija ētērā pievieno magnija bromīdu resp. jōdīdu, pie kam rodas savienojums, kas pēc sastāva identisks ar (I). Tāpat benzol-azo- $\alpha$ -naftola un magnija difenila molekulārsavienojums (V) ar magnija bromīdu un jōdīdu rada savienojumu, kas pēc sastāva identisks ar (II).
6. Līdzīgā kārtā molekulārsavienojums (IV) pievieno kā berillija, tā cinka chlōrīdu.
7. Attēlojot molekulārsavienojumu pakāpenisku rašanos ar koordinācijas formulu palīdzību, (I) formulējams kā divkodolu komplekssavienojums (VI resp. VII).

Rīga. Analītiskā un sintētiskā laborātōrija. 5. VII. 33.

1910. g. 12. mēn. 12. diena. Tiesībsargājamība. 1910. g. 12. mēn. 12. diena. Tiesībsargājamība.

**1. Mācītājs, kas ir atļauts darboties skolā.**

1. Mācītājs, kas ir atļauts darboties skolā, ir tāds, kuram ir izdevies iestāties skolā, un kuram ir izdevies iestāties skolā, un kuram ir izdevies iestāties skolā.

2. Mācītājs, kas ir atļauts darboties skolā, ir tāds, kuram ir izdevies iestāties skolā, un kuram ir izdevies iestāties skolā, un kuram ir izdevies iestāties skolā.

3. Mācītājs, kas ir atļauts darboties skolā, ir tāds, kuram ir izdevies iestāties skolā, un kuram ir izdevies iestāties skolā, un kuram ir izdevies iestāties skolā.

4. Mācītājs, kas ir atļauts darboties skolā, ir tāds, kuram ir izdevies iestāties skolā, un kuram ir izdevies iestāties skolā, un kuram ir izdevies iestāties skolā.

5. Mācītājs, kas ir atļauts darboties skolā, ir tāds, kuram ir izdevies iestāties skolā, un kuram ir izdevies iestāties skolā, un kuram ir izdevies iestāties skolā.

## Jauna termodinamiska likumība.\*)

*B. Bružs.*

1. *Kīmija un termodinamika.* Kīmiķi pirmo reizi sāka iepazīties ar termodinamiku tanī laikā, kad radās jauna ķīmijas nozare — fizikālā ķīmija. Ar van't Hoff'a un sevišķi Gibbs'a vārdiem saistīta sistēmatiska termodinamikas piemērošana ķīmiskiem procesiem. Jēu'as (Yale) klusais profesors vienmēr veltīja visu savu uzmanību jaunu problēmu atrisināšanai, bet nesagaidīja iegūto rezultātu praktisku izlietošanu. Pie viņa zinātniskā atziņa un ne praktiskie panākumi noteica darbības virzienu. Šo Gibbs'a „klūdu“ izlaboja viņa tautietis Lewis's, savienojot teoriju ar praksi. Sava pazīstamā darba „Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances“ beidzamajā daļā viņš parāda ar skaidrību, kāda piemīt varbūt vēl tikai Haber'am, kā izskatīsies nākamās ģenerācijas praktiskā ķīmija — tā būs tērpta termodinamikas valodā. G. N. Lewis's apgalvo, ka ja taisnība dažiem praviešiem, kas saka, ka nākotnes ēra būs ķīmijas ēra, tad taisnība arī, ka nākotnes ķīmija būs termodinamiska ķīmija.

2. *Termodinamikas stāvoklis citu zinātņu starpā.* Bet kas tad ir šī daudzīnātā termodinamika, par ko daudziem atmiņā būs varbūt tikai atkārtoti nesekmīgi mēģinājumi saprast Carnot ciklu? Attiecībā uz savu zinātnisko prestižu citu zinātņu starpā, trīs dabaszinātņu nozares ieņem izcilu stāvokli ar to, ka izejot no maza pamatpostulātu skaita, ved pie ievērojami svarīgiem slēdzieniem. Šīs dabaszinātņu nozares ir mēchanika, mācība par elektromagnētismu un termodinamika.

Loģikas un matēmatikas atziņām seko pēc savas universālītātes tūlīt šo triju disciplīnu atziņas. Rodas jautājums, vai šīs katēgoriskās

---

\*) (Referēts Latvijas ķīmijas biedrībā 1933. g. 5. okt.)

un elegantās zinātnes pateikušas visu, kas tām sakāms, un vai šo zinātņu adepti un pārstāvji tikai vēl kā tiesneši kontrolē likumu pareizu izlietošanu un interpretāciju, jeb vai arī šo zinātņu izlietošanas robežas tiek laiku pa laikam paplašinātas; ja, varbūt, pati „likumdošana“ vēl turpinās?

Ka šīs zinātnes patiešām dzīvo un pat taisni mūsu dienās piedzi-vojušas jaunu sparīgu attīstību, to visskaidrāk rāda mēchanika. Ne w t o n'a radītā klasiskā mēchanika likās noslēgta, un gadsimteņi aiztecēja šinī ticībā, kamēr mūsu laikā pēkšņi radās divi apžilbinoši paplašinājumi — kvantu un viļņu mēchanika.

Termodinamikas vēsture nav tik veca, un pie termodinamikas vismazāk gaidāms, ka tā būtu uzskatāma par „pārkalpotu“ zinātni. Vispirms C a r n o t atrastais likums nepilna gadsimteņa laikā izplēta savas izlietošanas robežas no tvaika mašīnām, kuŗām vienām pašām tas sākumā bija domāts, uz ķīmiskiem līdzsvāriem, galvaniskiem elementiem un pat uz starošanu un kosmiskiem procesiem. Tad gandrīz mūsu acu priekšā vēl tik nesen tika atrasta jauna trešā likumība (Nernst) un tās paplašinājums — S a c k u r'a un T e t r o d e nolīdzinājums. Daži citi termodinamiska rakstura novērojumi mazāk attiecas uz principiem (slavenām termodinamiskām „neiespējām“), kā uz skaitliskiem lielumiem (Trouton'a, Crompton'a, Dulong'a un Petit, van't Hoff'a stabilitātes, Debye  $T^3$  un c. likumi). Tanīs tomēr slēpjas radošas zinātnes spārs. Ja piekritam Boltzmann'a viedoklim, ka visa termodinamika ir tikai statistiska m ē c h a n i k a, tad varam visām šīm likumbām pareģot vēl kopēju izskaidrojumu un pie tam, laikam, paplašinātā trešā likuma robežās.

Cik pareizs ir šis Boltzmann'a uzskats, to tikai priekš pāris gadiem spoži parādījis G i a u q u e. Giauque'am, cik zināms, ir lieli nopelni gāžu entropiju eksperimentālā un teorētiskā noteikšanā. Starp citu viņš izdarīja skābekļa entropijas eksperimentālu un statistisku noteikšanu un atrada, ka abi rezultāti sakrīt. Tamdēļ viņš bija spiests bālās Mt. Wilson'a observātorijā novērotās skābekļa līnijas piedēvēt skābekļa isotopiem. Tālākie aprēķini tad arī pierādīja, ka šis secinājums no statistiskās teorijas bija pareizs. Giauque man reiz teica, ka viņš vairāk lepns uz termodinamisko pamatu, ko viņš radījis saviem pētījumiem, nekā uz zināmā mērā nejaušo skābekļa isotopu atrašanu. Ja mēs vēl atceramies, ka praktiskā termodinamika bieži lieto tīri empīriskus principus, kas neizriet no trijiem pamatlukumiem (Le Chatelier-Braun-van't Hoff'a; „cietas vielas aktivitāte kon-



stanta"; „eksistē tikai viena gāzes faze“; ideālo vielu likumi; stāvokļu nolīdzinājumi; Ostwald'a pakāpienu likumība u. t. t.), tad savēlot sacīto kopā, mēs varam papildināt Lewis'a prognōzi: ja taisnība, ka nākotnes ķīmija būs termodinamiska ķīmija, tad taisnība arī, ka nākotnes termodinamika būs plašāka, skaidrāka un tomēr vienkāršāka par tagadējo.

3. Kur meklējama termodinamikas paplašināšana? It kā tas būtu noticis vakar, man atmiņā viens no kombinētiem matēmatiku, fiziku un ķīmiku *colloquia* Palmer'a laboratorijā. Referents matēmatiķis analizēja termodinamikas pamatprincipus attiecībā uz lietojamības robežām un pie tam lietoja dažādus atvasinājumus pēc laika. Kad es diskusijā piebildu, ka termodinamika laika nepazīst un ka referents acīm redzot pārkāpis klasiskās termodinamikas robežas, tad viens otrs matēmatiķis rētoriski prasīja: Jā, kas tad tā par „dinamiku“, kas nepazīst laika? Diskusijā noskaidrojās, ka abām piezīmēm bija taisnība: otrajai formāli, pirmajai pēc būtības. Šis diskusijā tik nejauši paceltais laika jautājums mani toreiz ļoti interesēja, jo es taisni tad kā daudzi citi meklēju sakarus starp kinētiskā ceļā iegūtām aktivācijas enerģijām un termodinamiskiem lielumiem. Ja termodinamika paplašināma, tad jaunajā likumā jāietilpst laikam — tās bija manas un varbūt arī to interesentu domas, kas meklē tiltus no termodinamikas uz kinētiku. Aizsteidzoties tālākajam priekšā, atzīmēšu, ka tai termodinamikas paplašināšanas priekšlikumā, par ko es šodien referēšu, laiks tiks ievests tiktālu, ciktāl tas ieiet spēka jēdzienā, bez tam tas formāli tiks ievests kopā ar absolūtās mobilitātes jēdzienu.

Ar to vien, ka 87-tā vieta periodiskā sistēmā ir brīva, nepietiek, lai slavas alkstošam zinātniekam, kas gribētu meklēt tai atbilstošu elementu, būtu jau skaidrs, kur to meklēt.

Vēl grūtāk tas ir ar jaunu termodinamikas likumu. Šinī gadījumā nav nevienas ceļa rādītājas periodiskās tabulas, kas rezervētu jaunajam likumam „likumīgu“ vietu. Divkārsš darbs stāv priekšā: ja atskaita mazo augšējo aizrādījumu par termodinamikas nepilnību attiecībā uz laika jautājumu, tad jauna likuma meklētāja uzdevums pastāv vispirms problēmas radišanā ar nepieciešamiem dēfinējumiem. Tikai kad šis uzdevums veikts, tad var stāties pie paša likuma meklēšanas.

4. Stacionāras sistēmas. Turpinot Peltier efekta un iōnu absolūto entropiju pētīšanu, man nācās sadurties ar stacionāru

sistēmu vispārēju analīzi. Tad arī vispirms iepazīnos ar gadījumiem, kur acīm redzot visdrīzāk bija sagaidāms termodinamisks atrisinājums. Tiesa, ka taisni stacionāro sistēmu jautājumā mūsdienu zinātne valda vislielākā neskaidrība. Tam par iemeslu ir stacionāru sistēmu īpašības, ko tagad īsumā apskatīsim.

Lai jau pašā sākumā diskusija nepaliktu abstrakta, ņemsim kādas stacionāras sistēmas piemēru. Izvēle ir liela, jo stacionāras sistēmas ar mazāku jeb lielāku ideālizāciju varam saskatīt uz katra soļa. Rīgas pasta kantoris ar vienmērīgi ieejošiem un izejošiem klientiem, kur katra aizgājušā vietā stājas jauns, ir komplicētas dabas stacionāra sistēma. Vienkāršāka jau ir bezvēja dienā plūstošā ūdens strūkļa. Mūsu mērķiem būs vislabāk pagaidām pieņemt kādu sevišķi vienkāršu gadījumu: piemēram, kādu no mūsu mierīgi tekošām upēm. Pavirši aplūkojot, var uzskatīt upi par līdzsvara sistēmu, bet uzmanīgs vērotājs zina, ka upe ir stacionāra sistēma: tā pastāvīgi uzņem no pietekām ūdeni un atdod to jūrai. Šis pastāvīgi ritošais process arī rada vienu tādu raksturīgu upju pazīmi, ar ko stacionāras sistēmas atšķiras no līdzsvāriem, un proti: upes ūdens līmenis pie ietekas jūrā zemāks par līmeni upes augšgalā. Šis piemērs ilustrē dažas svarīgas stacionāru sistēmu īpašības. Vispirms stacionāras sistēmas ļoti atgādina līdzsvarus; statistiski ņemot, tās atrodas *b e z p ā r m a i ņ a s s t ā v o k l ī,*<sup>1)</sup> no otras puses, pretēji līdzsvāriem, stacionāras sistēmas eksistē uz zināmu ārējo spēku rēķina (inducētāji potenciāli  $\psi'$ ), un šie ārējie spēki ļoti bieži rada raksturīgus spriegumus stacionārās sistēmās (inducētie potenciāli  $\psi''$ ). Lasot dažādas fizikas nozāres, kur stacionāri efekti aprakstīti, bieži vien atrodam, ka šīs sistēmas tiek noturētas par līdzsvāriem, bet visvairāk novērsis zinātnieku uzmanību no stacionārām sistēmām fakts, ka divas sevišķi svarīgas stacionāras sistēmas — termoelements un koncentrācijas elements ar šķidruma potenciālu — tika, liekas, atrisinātas ar tīri termodinamiskiem palīgīdzekļiem, t. i. it kā tās būtu līdzsvara sistēmas. Paši šo sistēmu atrisinātāji gan zināja, ka katrs no viņiem bija lietojis blakuspostulātus, bet pēcnācēju skola parasti atstāja bez ievērības šos ierobežojumus, un sekas bija tās, ka stacionāras sistēmas kā tādas tika aizmirstas. Kad zinātne sadūrās ar kādu stacionāru sistēmu, kur nelīdzēja vairs ne lorda Kelvina ne Helmholtza paņēmieni<sup>2)</sup>, tad vajadzēja katru reizi radīt jaunu fizikas nodaļu un gaidīt uz jaunu laimīgu postulātu. Dažas tādas jau no Kelvin'a dienām pastāvošas problēmas bija gan vērsušas uz sevi uzmanību,

bet kā sfinga mikla palika neatrisinātas. Tāds, piemēram, bija jautājums par Ludwig'a un Soret efektu, kuŗa pētišanā bez daudz citiem postulātiem tika nesekmīgi lietots arī v a n't H o f f'a dinamiskais jēdziens par osmotisko spiedienu.

Šai problēmā sevišķi skaidri redzams, ka triju termodinamikas likumu ierobežojumu nepietiek, lai atrisinātu stacionāro sistēmu problēmu. Lieta tā, ka Soret eksperiments rāda, ka, ja caur kādu sāls šķīdumu plūst siltums, tad sāls šķīdumā iestājas noteikts koncentrācijas gradients (eksperimentāli pie tam tiek noteikts Soret koeficients  $\frac{d\psi''}{d\psi'} = \frac{d\ln N}{dT}$ ). Te acīm redzot eksistē kāds dabas likums, ko mēs vēl nepazīstam, jo trīs termodinamikas likumi atļauj ik kuŗa katra gradienta rašanos, kamēr īstenībā iestājas raksturīgi, noteikti gradienti. Acīm redzot šos noteiktos gradientus pārvalda vēl nepazīstams likums. Tā kā tanī pašā laikā stacionāras sistēmas, kā mēs redzējām, tik ļoti atgādina termodinamiskos līdzsvarus, tad rodas jautājums, vai taisni, analizējot stacionāro sistēmu īpašības, nevarētu atrast aizrādījumus par jaunu termodinamiskas dabas likumu eksistenci.

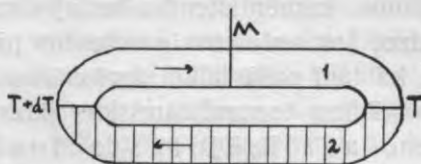
5. Matēmatiska pieeja stacionāru sistēmu problēmai. Jaunā likumība, par kuŗu te būs runa, meklēta tīri induktīvā ceļā, izejot no stacionāru sistēmu analīzes. Kad tagad sarežģītā analīze zināmā mērā noslēgta,<sup>2)</sup> ir daudz vieglāk iepazīties ar apskatāmo materiālu, sevišķi tad, ja izvēlamies īsāko dēduktīvo ceļu. Tas arī atļauj izlietot to priekšrocību, ka izejas postulātu varam ņemt visplašākā formā un tikai pēc vajadzības to speciālizēt. Ar to atkal iegūstam iespēju dēmonstratīvi salīdzināt mūsu speciālo teoriju ar agrāk radītajām.

Kā sevišķi illūstratīvu piemēru matēmatiska atrisinājuma meklēšanai es aprakstīšu neutrālu termoelementu<sup>3)</sup> un pie tam vislabāk ar Knudsen'a efekta palīdzību kōnstruētu stacionāru sistēmu.

Ja divas caurules (1. fig.) savienotas riņķī, pie kam pirmā pildīta ar gāzi un otrā pildīta ar gāzes šķīdinātāju, respektīvi adsorbētāju vielu, un ja abi cauruļu savienojumi tiek turēti dažādās temperatūrās ( $dT$  inducētājs potenciāls  $\psi'$ ), tad sistēmā tiek ierosināta pastāvīga gāzes cirkulācija ar bultiņām aprādītā virzienā. Ja ar  $M$  apzīmētā vietā sistēmu pārtrauc ar manometru, tad tur tiek novērota spiediena diference ( $dP$ , inducētais potenciāls). Mūsu uzdevums atrast

noteikumus, kas nosaka  $dP$  lielumu atkarībā no inducētāja potenciāla  $dT$  lieluma, citiem vārdiem, pareģot  $dP$ , ja zināms  $dT$ .

Ja lieta grozās tikai ap tīri formālu  $dP$  pareģošanu, t. i. ja atļauts katru no sistēmas materiāliem raksturot ar sevišķu konstanti, tad iespējami vēl dažādi atrisinājumi, kuŗu lietderību var izšķirt tikai formulu parocība. Tādas lietderīgas formulas, piemēram, ir G. N. Lewis'a formulas, kuŗās tiek ievestas speciāli eksperimentālām vajadzībām dēfinētas aktivitātes. Viņu nozīme tā, ka tās pielāgotas masu likuma izlietošanai jebkuŗās koncentrācijas šķīdumiem. Kā fizikas lielā prakse un tikko minētais piemērs rāda, tad no laimīgi izvēlētas dēfinīcijas, respektīvi konstantu izvēles, atkarīga iegūto formulu parocība, pat atkarīga teōrijas tālākā attīstība.



1. fig.

Mēs pieiesim problēmas atrisināšanai no tīri mēchaniska viedokļa. Ūdeņradis, acīm redzot, gūst uz heterogenām robežām impulsu, pēc tam tas homogenā fazē kustas ar vienmērīgu ātrumu. Mums jāsecina, ka homogenā vidē vektoriāla summa no visiem spēkiem, kas uz to iedarbojas, līdzinās nullei (Newton'a pirmais likums).

Tā kā katra īpašība mūsu sistēmas homogenās fazēs mainās kā divu variablu ( $dT$  un  $dP$ ) funkcija, tad katras īpašības ( $\Phi$ ) maiņu var formāli skaldīt divās komponentēs

$$d\Phi = \frac{\partial\Phi}{\partial T} dT + \frac{\partial\Phi}{\partial P} dP \dots \dots \dots (1)$$

Ja ievērojam, ka spēku summa sastāv mūsu gadījumā no diviem summandiem: no dzinēja spēka un no pretstības, tad visvairāk apsola tāda vielu raksturīgu konstantu ievēšana: mēs dēfinējam katru spēku, kas iedarbojas uz vienu sistēmas kustošās komponentes molu kā

$$\alpha \frac{\partial\Phi}{\partial\psi} \cdot \frac{d\psi}{dx} \dots \dots \dots (2)$$

kur  $\alpha$  ir ūniversāla konstante,  $\Phi$  attiecīgai videi raksturīga konstante un  $x$  ir telpiskā koordināta.

Izrēķināsim tagad mūsu stacionāro sistēmu. Homogenās vidēs 1 un 2 uz ūdeņradi darbojas šādi spēki:

$$\alpha \frac{\partial \Phi_1}{\partial T} \frac{dT}{dx} + \alpha \frac{\partial \Phi_1}{\partial P} \frac{dP_1}{dx} = 0 \dots \dots \dots (2a)$$

$$\alpha \frac{\partial \Phi_2}{\partial T} \frac{dT}{dx} + \alpha \frac{\partial \Phi_2}{\partial P} \frac{dP_2}{dx} = 0 \dots \dots \dots (2b)$$

Ja pārtraucam sistēmu pie M, tad mēs mērojam

$$dP = dP_2 - dP_1 = \left( \frac{\partial \Phi_1}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial P} - \frac{\partial \Phi_2}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial P} \right) dT \dots \dots \dots (3)$$

Šī formula izteic formālu stacionāru sistēmu atrisinājumu un rāda, cik complicētas dabas atkarība pastāv starp stacionāriem efektiem un ievesto minimālo konstantu skaitu. Ūniversālā konstante  $\alpha$ , kas tikai kontrolē dimensijas, šinī nolīdzinājumā caur dīviziju izkrīt.

6. Termodinamiskais atrisinājums. Tā forma, kurā mēs nupat ievēdām  $\Phi$ , atļauj šai spēku noteicējai raksturīgai vielas konstantei būt jebkādi dimēnsionētam lielumam. Ar to esam guvuši vispārīgāko problēmas atrisinājumu un varam viegli pārbaudīt dažas darba hipotezes, ievēdot speciālus pieņēmumus attiecībā uz  $\Phi$ . Rezultātiem tad jā rāda, vai speciālā darba hipoteze attaisnojas un atbilst īstenībai. No daudzām iespējām izvēlēties darba hipotezi vislielākā ticamība piemīt tām darba hipotezēm, kuŗas uzskata  $\alpha$  par tīru skaitli, citiem vārdiem,  $\Phi$  par molāru enerģiju. Pie šā speciāla gadījuma pieder arī slavenās Kelvin'a un Helmholtz'a teōrijas, kuŗas, kā viegli redzams, harmonē ar mūsu vispārējo nolīdzinājumu.

Acīs duŗas pie tam fakts, ka Kelvin's un Helmholtz's lieto priekš  $\Phi$  no parastās termodinamikas pazīstamo lielumu F (parciālo brīvo enerģiju).

Acīm redzot pieņēmums, ka  $\Phi$  ir enerģija, jau ved pie termodinamiska atrisinājuma, jo arī vispārējā gadījumā, kad ar  $\Phi$  saprot noteiktu, bet vēl nepazīstamu vielas kopējās enerģijas komponenti ( $Q^+$ ), arī tad formulas sastāvdaļas  $\left( \frac{\partial \Phi}{\partial \psi} \right)$  ir visas kapācītātes (enerģija : potenciālu = kapācītātei), citiem vārdiem, tādas dimēnsijas lielumi, ar kuŗiem termodinamika parasti operē.

Lai nerastos pārpratumi par to, ko drīkstam saukt par termodinamisku un ko ne, īsumā jāapskata termodinamikas skelets. Ir parasts tādas teōrijas, kā, piemēram, Eastman'a teōriju,<sup>4)</sup> kuŗa rīkojas ar enerģijas lielumiem (tās nozīmi es tikko raksturoju ar  $Q^+$ ), saukt par termodinamiskām, neskatoties uz to, ka no termodinamiskā

viedokļa nekas par šo lielumu sakaru ar mērijamiem termodinamiskiem lielumiem nav zināms. Ja mēs liekam priekšā arī mūsu teoriju jau šinī stadijā nosaukt par termodinamisku, kad tikai tanī ar  $\Phi$  tiek saprasta enerģija, tad mums ir tam trādicionāls attaisnojums: mēs savā teorijā jau esam motivējuši un formāli izdarijuši termodinamikas paplašināšanu, un pie tam loģiskā un klasiskai termodinamikai radnieciskā virzienā. Ja arī termodinamika, kā Eastman'a gadījumā, nekā par šiem ieviestiem lielumiem nevar izteikt, tad tomēr tā atļauj ar tādiem rīkoties.

Ja atceramies matemātikas profesora izbrīnu Palmer'a laborātorijas sēminārā, tad arī varam teikt, ka esam papildinājuši termodinamiku tādējādi, ka tā var attaisnot savu nosaukumu „dinamika“, jo esam atrisinājuši cirkulāras stacionāras sistēmas, ievēdot termodinamikā citādi nelietoto spēka jēdzienu.

Termodinamikas tīri formālais fundamenta ļoti vienkāršs, kaut arī šo termodinamikas vienkāršo elementu radītā uzbūve dažreiz var izlikties neizprotami sarežģīta. Še īsumā jāraksturo termodinamikas pamatlikumi, lai būtu redzams, kā tiem pieslejas mūsu paplašināšanas priekšlikums.

**Pirmais likums** dēfinē enerģijas un dēklārē enerģijas summas konstanci (Enerģijas likums).

**Otrais likums** nosaka, ka enerģija ir potenciāla un kapācītātes produkts, un dēklārē, ka spontāni procesi norit ar potenciāla iznīcināšanu (Potenciāla likums).

**Trešais likums** nosaka, ka kapācītātēm ir absolūti lielumi (Kapācītātes likums).

Lai šī pati disciplīna varētu aptvert arī stacionāras sistēmas, pietiek, kā redzējām, lai tiktu dēfinēti spēki, kas darbojas masu (statistiskos) procesos — dzinēji un pretestības spēki. Tā tad termodinamika varētu tikt efektīvi paplašināta, ja izdotos šo spēka likumu atrast (Spēka likums).<sup>5)</sup>

Interesanti pie tam vēlreiz noskaidrot, kādā veidā laiks un laika procesi tiek ar tādu likumu aptverti. Ar iedomāto likumu noteicam spēku (X), kas, piemēram, iedarbojas uz vienā kubikcentimetrā atrodošām molekulām (eksaktāk — termodinamiskām komponentēm),

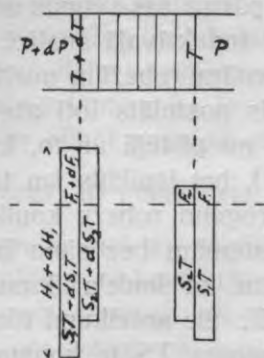
dalot agrāk ievestos molāros lielumus  $\frac{\partial \Phi}{\partial \psi} \frac{d\psi}{dx}$  ar molāro vielas tilpumu V.

Eksperiments vēl atļauj izmērit caur šķērsgrīzumu laika vienībā transportēto vielas daudzumu (y). Tā kā

$$\left[ \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec}} \right] y = \text{m\u0113bilit\u0101te} \cdot X \left[ \frac{\text{cm}}{\text{sec}} \cdot \frac{\text{mol}}{\text{dina}} \cdot \frac{\text{dina}}{\text{cm}^3} \right] \dots (4)$$

tad ir dots arī form\u0101ls ce\u0137s atrast termodinamisk\u0101s absol\u016bt\u0101s m\u0113bilit\u0101tes ( $w$ ). Vi\u0117as laiks ietiet tie\u0161i, bet noskaidrot, kas isti no gn\u0113seolo\u0117isk\u0101 un praktisk\u0101 viedok\u0137a \u0161is m\u0113bilit\u0101tes ir, paliek rezerv\u0113ts m\u0113bilit\u0101tes likumam.

7. Speci\u0101lais termodinamiskais postul\u0101ts par sp\u0113kiem statistiskos (masu) procesos. Ja arī iepriek\u0161ej\u0101 da\u0137\u0101 esam izka\u0137oju\u0161i sev t\u0101du st\u0101vokli, k\u0101ds ir \u0137imikim ar br\u012bvo, bet rezerv\u0113to vietu 87-am elementam, tad tom\u0113r v\u0113l paliek jaut\u0101jums par re\u0101lo atrisin\u0101jumu, par pa\u0161a elementa atra\u0161anu.



2. fig.

Form\u0101lais stacion\u0101ro sist\u0113mu atrisin\u0101jums, par ku\u0137u tikko run\u0101j\u0101m, bija patiesib\u0101, k\u0101 jau teicu, beidzamais posms jaun\u0101 likuma indukt\u012bvaj\u0101 mekl\u0113\u0161an\u0101. Indukt\u012bvi tas sekoja nov\u0113roj\u016bmam, ka stacion\u0101r\u0101s sist\u0113m\u0101s patie\u0161\u0101m eksist\u0113 konstantas, klasisk\u0101 termodinamik\u0101 paz\u012bstamas sist\u0113mu i\u0113pa\u0161ibas. Lai ill\u016bstretu analitiskos pa\u0117\u0113m\u0113nus, apskat\u012bsim ar diagrammas pal\u012bdz\u012bbu (2. fig.) ener\u0117ijas mai\u0117as stacion\u0101r\u0101s sist\u0113m\u0101s. Pie tam varam apskat\u012bt\u0101s ri\u0117kveidig\u0101s stacion\u0101r\u0101s sist\u0113mas sast\u0101vda\u0137as imit\u0113t, un jaun\u0101s, paroc\u012bg\u0101 veida, stacion\u0101r\u0101s sist\u0113m\u0101s izp\u0113t\u012bt atsevi\u0161k\u0101s sast\u0101vda\u0137as.

2. fig\u016bri\u0101 membr\u0101nas ab\u0101s pus\u0113s tiek uztur\u0113ta spiediena diference un g\u0101ze past\u0101v\u012bgi pl\u016bst caur membr\u0101nu. T\u0101 k\u0101 g\u0101ze ar membr\u0101nu reag\u0113 dodot adsorbciju, respekt\u012bvi savienojumu, tad paral\u0137\u0113li ar spiediena diferenci automatiski rodas temper\u0101t\u016bras diference. Ja, k\u0101 tas parasts, kondens\u0113\u0161anas siltums ir pozit\u012bvs, tad augst\u0101k\u0101 temper\u0101t\u016bura b\u016bs tai viet\u0101, kur augst\u0101ks spiediens. No m\u016bsu m\u0113chanisk\u0101

viedokļa gāze caur membrānu kustas bez paātrinājuma tikai tad, ja spēku summa līdzinās nullei. Tas mūsu gadījumā acīm redzot var notikt. Spiediens dzen gāzi no kreisās uz labo pusi, pretējā virzienā darbojas pretestība — termomolekulārais spiediens. Jautāsim, kā stāv ar gāzes enerģijas saturu dažādās sistēmas vietās. Ja nav zināms, kādos apstākļos norit heterogēnie un homogēnie procesi, tad kvantitatīvi varam pielietot tikai pirmo termodinamikas likumu, t. i. mēs varam izteikties tikai par kopējās enerģijas maiņām ( $H$  variācijas). Ka problēmai nav konkrēta atrisinājuma, redzams no tam, ka  $H$  sadalījums pēc  $F$  un  $ST$ , šīm otrā likuma lietošanā svarīgajām  $H$  komponentēm, ir pilnīgi nenoteikts.<sup>6)</sup> Problēma gūst konkrētu atrisinājumu, ja enerģijas pārmaiņas vismaz uz heterogēnām robežām tiek noteiktas ar likumu. Induktīvajā analizē lietotais postulāts skanēja: procesi uz heterogēnām robežām norit bez  $F$  maiņas (kā pie līdzsvara procesiem). Šis postulāts ļoti atgādina otro likumu, bet tomēr kardināli atšķiras no pēdējā ar to, ka neprasa  $F$  konstanci visā sistēmā (tādas nav!), bet izpildīts jau tad, ja kustošās komponentes  $F$  iziet caur heterogēno robežu kontinuīvi. Attiecībā uz  $F$  visā sistēmā bija vēl (sistēmām bez sānu izolācijas) jāpieņem, saskaņā ar galveno postulātu, kā Joule'a likuma paplašinājums, ka atdalītais siltums līdzinās  $dF$ . Šie noteikumi tikai un taisni tad ir izpildīti, ja kustošās komponentes  $TS$  ir konstanta. Mūsu induktīvajā ceļā lietotais postulāts acīm redzot saskan ar mūsu dēduktīvo postulātu, ja beidzamajam pieņemam, ka  $\Phi = TS$ . Mūsu pamatprincips tāpēc skan: spēks, kas masu procesos iedarbojas uz vienu kustošās komponentes molu, līdzinās šās komponentes (parciālās molārās) latentās enerģijas gradientam  $dTS/dx$ .  $\left( = \frac{\partial TS}{\partial \psi} \cdot \frac{d\psi}{dx} \right)$ .

Kādas īsti ir visu formulējumu korektās savstarpējās attiecības un kuŗam no formulējumiem jādod priekšroka, ir vēl nākotnes jautājums. Vēl tikai gribu pieminēt, ka arī elegantais „neiespējamības“ ierobežotājs formulējums jaunajam likumam būs atrodams. Tāds, piemēram, ir: brīvā enerģija dabā nemainās lēcieniem.

8. Jaunā likuma pārbaudījums. Cik zināms, tad termodinamisku likumu pārbaude iespējama tikai ar zināmiem ierobežojumiem. Tā katrs jauns eksperiments vēl, principiāli, varētu apgāzt termodinamikas pamatpostulātus, bet tā kā eksperiments vēl



nekad nav runājis pretim šiem pamatpostulātiem, tad tos uzskata par likumiem.

Attiecoties tālāk uz gadījumiem, kur likumu pareģojumi tiktu tieši pārbaudīti ar vajadzīgo kritiku, cik zināms, tādu pārbaudījumu ļoti maz. Par labu katram likumam ķīmiskā pētišana devusi ne vairāk par 20 atsevišķiem piemēriem. Tāpēc arī jaunajam postulātam būs jāpieiet ar vajadzīgo saudzību un vispirms jāpārbauda, vai tas rupjā kārtā nerunā pretim kādām zināmām empīriskām likumībām tādos jautājumos, kur sakrāts daudz datu.

Tikai tad būs vērts izmeklēt sevišķi interesantus gadījumus un pārbaudīt teārijas pareģojumus stingri kritiski.

Daudziem varbūt no sākta gala liksies neticami, ka zinātne būtu līdz šim laikam iztikusi bez spēka likuma statistiskiem procesiem. Un patiešām, fiziķi bieži vien lieto postulātus šīm vajadzībām, bet vienādi ad hoc un reti kad apzinoties, ka lieta te grozās ap neizpētītām problēmām. Mēs varam minēt a priori ticamus postulātus: spēks pro molu  $\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\psi} \frac{d\psi}{dx}\right)$  līdzinās: a) negatīvam brīvās enerģijas gradientam, b) kapacitātei, pareizinātai ar negatīvo potenciālo gradientu, c) potenciālam, pareizinātam ar kapacitātes gradientu, d) kādas vēl dēfinējamas enerģijas gradientam un vēl citus. Attiecīgos gadījumos visi šie postulāti lietoti, bet nekad, cik man zināms, nav mēģināts to noderību pārbaudīt vispārējā gadījumā.<sup>7)</sup>

Tagad īsumā referēšu par tiem pārbaudījumiem, kuŗus man pagaidām izdevies izdarīt sakarā ar vairāk izpētītām stacionārām sistēmām.

A. Vispirms minēšu termoelementu un termoēlektriskās parādības. Te jaunās formulas ļoti līdzinās lorda Kelvin'a formulām. Formulas atšķirīgas principiāli viena no otras tā, kā formulas koncentrācijas elementiem ar un bez šķidrums potenciāla. Lords Kelvin's acīm redzot nav ievērojis polārizāciju stacionārā sistēmā, bet tā kā polārizācijas efekts relatīvi mazs, tad arī līdz šim Kelvin'a formulas labi izturējušas pārbaudījumus. To gadījumu pārbaudei, kur sagaidāmas starpības starp Kelvin'a un manām formulām (lielāki  $C_e$  — Thomson'a koeficienti), pagaidām trūkst drošu datu. Termoēlektisko parādību tālākā analīze devusi vēl dažus svarīgus rezultātus: atrasts, ka tiek lietoti divi neidentiski tā sauktā neitrālā punkta dēfinējumi [a) bez strāvas, respektīvi b) Peltier efekts līdzinās nullei]; Thomson'a neitrālā termoelementā netiek ievērots termomolekulārais spie-

## Formulu saraksts.

Apzīmējumi: E — elektromotoriskais spēks, T — absolūta temperatūra, N — molu frakcija, P — spiediens, x — telpiskā koordināta, S — entropija, V — tilpums, C — specifiskais siltums, F — brīvā enerģija, R — gāzu konstante,  $\mathcal{F}$  — Faraday'a konstante, z — iōna vērtība, t — viņa pārvešanas skaitlis, u un v — viņa kustīgumi,  $\nu$  — viņu skaits sāls molekulā, w — sāls resp. vielas kustīgums, c — koncentrācija,  $\varphi$  — atšķaidījums,  $\rho$  — pretestība un y — caur šķērsriezumu laika vienībā transportētais vielas daudzums,  $\sigma$  un  $\chi$  ir Soret'a un Hittorf'a koeficienti.

$$A \quad dE = \frac{\Delta S + \Delta C}{\mathcal{F}} dT \qquad \frac{\Delta S}{\mathcal{F}} dT \qquad (\text{Kelvin})^8$$

$$= \left( \frac{\Delta S + \Delta C}{\mathcal{F}} + \nu + z + \sigma/\chi \right) dT \quad (\text{elektrolītiem})$$

$$B \quad dE = \frac{1}{z + \mathcal{F}} \left( \frac{\partial \bar{F}}{\partial \ln N} + \frac{w}{v} T \frac{\partial \bar{S}}{\partial \ln N} \right) d \ln N \qquad 2t \frac{RT}{z + \mathcal{F}} d \ln c \qquad (\text{Nernst})$$

$$dE = - \frac{1}{z + \mathcal{F}} T \frac{\partial \bar{S} +}{\partial \ln N} \cdot d \ln N$$

$$w = - \frac{2 \frac{\partial \bar{F}}{\partial \ln N} + T \frac{\partial \bar{S}}{\partial \ln N}}{T \frac{\partial \bar{S}}{\partial \ln N}} \cdot \frac{uv}{u + v} \qquad \frac{uv}{u + v} \qquad (\text{Nernst})$$

$$C \quad dP = \left( \frac{S_2 + C_2}{T} \frac{\partial S_2}{\partial P} - \frac{S_1 + C_1}{T} \frac{\partial S_1}{\partial P} \right) dT$$

$$D \quad d \ln N = - \frac{1}{NT} \frac{\frac{\partial(C+S)}{\partial N}}{\frac{\partial^2 S}{\partial N^2}} dT = \left[ - \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial C}{\partial \ln N} + R \right) dT \right]_{N \rightarrow 0}$$

$$E \quad y_P = \frac{w}{V} T \frac{\partial S}{\partial P} \frac{dP}{dx} \qquad - w \frac{dP}{dx} \qquad (\text{hidrodinamika})$$

$$y_C = \frac{w}{V} T \frac{\partial S}{\partial \ln N} \frac{dN}{dx} \qquad - d \frac{dc}{dx} \qquad (\text{Fick})$$

$$y_E = \frac{u}{\varphi} T \frac{\partial S +}{\partial E} \frac{dE}{dx} \qquad - \frac{t +}{\rho \mathcal{F}} \frac{dE}{dx} \qquad (\text{Hittorf})$$

$$y_T = \frac{w}{V} (S + C) \frac{dT}{dx}$$

diens, un tas neutrālā punktā (reakcijas siltums nulle!) dos strāvu; beidzot jaunā teorija dod fundamentu Peltier efekta interpretācijai un iōnu entropiju noteikšanai.

B. Koncentrācijas elementiem (ar šķidruma potenciālu) iegūtās formulas var uzskatīt par svarīgu paplašinājumu Helmholtz'a un Nernst'a formulām. Atšķaidītos šķīdumos abas formulas identiskas, bet mūsu teorija dod bez tam iespēju neatkarīgi pārbaudīt koncen-

trācījas elementa datus ar Peltier efekta mērījumiem. Visi līdz šim pazīstamie dati pārbaudīti un kļūdu robežās sakrīt. Jaunā teorija dod vienkāršu (un vienīgo) izskaidrojumu anodes duļķa rašanai un atļauj no isotermiem galvaniskiem elementiem noteikt atšķaidīšanas siltumus,<sup>10)</sup> respektīvi atšķaidīšanas entropijas. Beidzamajam pareģojumam vēl trūkst eksperimentālo datu. Konstatēts, ka Nernst'a un Planck'a kustību nolīdzinājumos, pretēji faktiem, difundējošie aniōnu un katiōnu daudzumi nav ekvivalenti.

C. Jaunā teorija atļauj termodinamisku īpašību pētīšanai lietot arī termomolekulāros efektus, kas līdz šim bija pieejami tikai tīrām gāzu-kinētiskām teorijām. Datu pietiek tikai kvalitatīvai pareģojumu pārbaudei, bet par to sakrīšana pilnīga.

D. Kvantitatīvi pilnīgākais un pie tam interesantākais sasniegums ir Soret koeficienta pareģojums no sistēmas termodinamiskām īpašībām. Šis jau Berkeley'ā iegūtais rezultāts bijis par vienu no lielākajiem ierosinātājiem pazīstamo stacionāro sistēmu kritiskai analīzei.

E. Augšējam dēfinējumam par spēkiem masu procesos ir vislielākā nozīme tā sauktajos transporta fānomenos. Līdz šim pazīstamie likumi par kustēšanos spiediena, koncentrācijas jeb elektrības gradientā uzskatāmi par ideālizējumiem. Jaunais likums atļauj ģenerālizēt tos arī neideāliem apstākļiem. Jauns pie tam ir likums par termomolekulārām strāvām, ko līdz šim pazina tikai gāzu kinētiķi. Te mūsu teorija dod

$$y = \frac{w}{V} (S + C) \frac{dT}{dx} \dots \dots \dots (5)$$

nolīdzinājumu, kas dēģenerētai gāzei, t. i. tādai gāzei, kas paklausa Debye T<sup>3</sup>-likumam, dod

$$y = \beta T^3 \frac{dT}{dx} = \sigma \frac{dT^4}{dx}; \left[ w = c = \text{const.} \right] \dots \dots \dots (6)$$

t. i. pazīstamo Stefana un Boltzmann'a likumu.

F. Ja arī vēl varbūtības robežās iespējams, ka ar  $\Phi$  galu galā būs jāidentificē kāds cits lielums, nekā TS, tad tomēr no formālā atrisinājuma ar  $\Phi$  redzams, ka Eastman'a un viņa piekritēju lietotais Q\* nav konsekventi ievests pie dažādāiem autoriem un dažās formulās (piem. Soret efekts) ievests funkcionāli nepareizi.<sup>4)</sup>

Tabulā (Formulu saraksts) paralēli sastādītas no mūsu teorijas izrietošas formulas un no dažādām agrākām (speciālām) jau iegūtās.

Summējot analīzes rezultātus, man jāizsaka divas piezīmes.

Vispirms apsolu piezīmi. Tas, ko es cēlu priekšā, nav „tikai aprēķināts“ un uz daudzām presumpcijām bazētas matemātiskas rotaļas. Te apzinīgi iets caur dabas mūža mežiem, kur zinātne izlējusi vēl maz gaismas un, kas vissliktākais, kur daudz maldīguņu. Tas viss, kas tagad sasniegts, ir konsekvents rezultāts no jaunā postulāta. Tāpat kā pie citiem termodinamiskiem postulātiem, arī te uz vienu kopēju cēloni reducētas visdažādākās dabas parādības.

Un tad — resignētu piezīmi. Es dzirdēju kādu slavenu teoretiski sakām — „mani kungi, tas, ko es teicu, ir teorija, un kā tāda, zināms, nepareiza“. Teorijas ir, lai dzīvotu un attīstītos. Ja tas, ko es aprakstīju, patiešām ir jauna termodinamiska likuma skice, tad likuma dziļākās (molekulār-statistiskas) nozīmes atrašana vēl stāv priekšā.

#### Piezīmes.

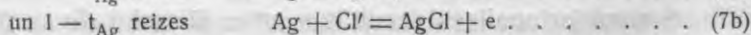
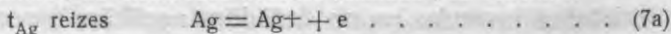
<sup>1)</sup> Lai vieglāk varētu orientēties smalkākos termodinamikas jautājumos, nepieciešams izšķirt dažāda veida bezpārmaiņas jeb statistiska miera stāvokļus: a) līdzsvarus (piemēram heterogēnus), b) stacionāras sistēmas ar vienvirziena materiālas enerģijas transportu (piem. stacionāra sublimācija), c) stacionāras sistēmas ar vienvirziena enerģijas transportu un cirkulātorisku materiālas kustēšanos (Soret efekts), d) sistēmas ar pakāpeniskām reakcijām (piem. radioaktīvie „līdzsvāri“) u. c. Jāievēro, ka, izņemot līdzsvarus, visas minētās sistēmas nav uzskatāmas par izolētām sistēmām.

<sup>2)</sup> Zt. physikal. Chem. **155**, 392, 1931, **157**, 422, 1931, **161**, 83, 1932, **162**, 31, 1932. Zt. Elektrochem. **38**, 777, 1932, **39**, 642, 1933. Zt. f. Physik **83**, 543, 1933. Phil. Mag. (7) **16**, 248, 1933.

<sup>3)</sup> Ar gravitācijas lauka palīdzību konstruēts neitrāls termoelements jau pazīstams no Thomson'a (lorda Kelvin'a) darbiem. Sir W. Thomson, Math. and phys. papers **1**, 239. Cambridge Univ. Press 1882. Skati arī E. D. Eastman J. Amer. Chem. Soc. **48**, 1490, 1926.

<sup>4)</sup> Neisotermu sistēmu analīzei E. D. Eastman's (J. Amer. Chem. Soc. **50**, 288, 1928) tīri formāli ievēd „pārvešanas siltumus“ un apzīmē to molāros lielumus ar  $Q^*$ . Tā kā Eastman's nav pietiekoši precīzējis šā lieluma reālo nozīmi un bez izšķirības lietojis kā sistēmām ar vienvirziena, tā arī sistēmām ar cirkulātorisku materiālas kustību, tad nav sagaidāms, ka no dažādām sistēmām aprēķinātie  $Q^*$  savā starpā sakrītīs.

Zināmā mērā neatkarīga no Eastman'a teorijas ir E. Lange's un līdzstrādnieku metode noteikt „pārvešanas siltumus“ no Peltier koeficientiem. Lange lieto  $Q^*$  tikai vienvirziena sistēmām, un šai ziņā viņa „pārvešanas siltums“ sakrīt ar mūsu lielumu  $\Phi - TS$ . Vai tas atšķiras no nulles, nav līdz šim pierādīts. Lietojot savas un K. P. Miščenko formulas 2. kārtas elektrodēm, E. Lange (J. Amer. Chem. Soc. **55**, 853, 1933) aizmirst, ka elektrodēs process jāskatda pēc shēmas:



Lieta tā, ka brīvas enerģijas maiņas abos gadījumos gan vienādas, bet nevienādas ir entropiju maiņas.

<sup>5)</sup> Ka lieta grozās tieši ap  $j$  un  $a$  likuma vajadzību un ne ap iepriekšēju likumu paplašinājumu, redzams arī no tam, ka jaunievēstiem jēdzieniem ir vektoriāls raksturs. Interesanti pie tam atzīmēt, ka pazīstamo termodinamisko lielumu skalāšana vektoriālās komponentēs ir jau tikusi dažreiz lietota. Grafitam, cik zināms, pieder tāda lēzena specifisko siltumu līkne, kā bināriem savienojumiem. Jau sen likts priekšā šo parādību izskaidrot ar divām raksturīgām frekvencēm (specifisko siltumu komponentēm) divos kristallografiskos virzienos. Uz dažādas orientācijas pamata uzbūvētas vienmetalla termoēlektriskas sistēmas, acīm redzot, izlīeto šo vektoriālo specifiskā siltuma raksturu.

<sup>6)</sup> Var teikt, ka otrais termodinamikas likums pie stacionārām sistēmām nav lietojams. Bet šis apgalvojums attiecas tikai uz praktisku otra likuma līdzinājumu lietošanu. Otrais likums neapšaubāmi attiecas uz visām sistēmām, tā tad arī uz stacionārām sistēmām, bet iegūstamiem nelīdzinājumiem līdz šim nav bijis praktiskas nozīmes.

<sup>7)</sup> Jāatzīmē, ka daudzos gadījumos (sevišķi t. s. ideālos apstākļos) liela daļa no šiem postulātiem sakrīt ar mūsu postulātu. Piem. a)  $\frac{\partial F}{\partial \ln N} = - \frac{\partial ST}{\partial \ln N} = - RT$ , ideālam šķīdumam, b)  $V \frac{dP}{dx} = - \frac{\partial ST}{\partial P} \cdot \frac{dP}{dx}$  ideālai gāzei ar zūdošu Joule'a un Thomson'a koeficientu un ideālam osmotiskam spiedienam, c) isotermās sistēmās šis postulāts sakrīt ar mūsu postulātu. Acīm redzot, taisni pie neisotermām sistēmām būs meklējami izšķirošie dati par attiecīgo postulātu lietderību.

<sup>8)</sup> Pilnīga saskaņa ar W. Thomson'u (loc. cit. 249), jo no nolīdzinājuma 15 (loc. cit. 249) seko

$$d \frac{\Pi}{T} = \frac{\Delta C}{T} dT \quad \left[ \therefore = d\Delta S \right]$$

Jāievēro pie tam, ka  $\sigma$  (jeb  $C$  pēc mūsu apzīmējuma) pēc Thomson'a vārdiem (loc. cit. 246) „without hypothesis“ reprezentē elektrības specifisko siltumu. Tas pats redzams loc. cit. 464, kur (mūsu apzīmējumos) lietota formula

$$\Delta C = \frac{\Pi}{T} - \frac{\partial \Pi}{\partial T} \quad \therefore \Pi = -T\Delta S$$

<sup>9)</sup> Abas metodes principiāli atšķiras attiecībā uz superpozīcijas principu. Lords Kelvin's pieņem, ka siltuma strāva neietekmē elektrisko strāvu, kamēr pēc Nernst'a un Planck'a uzskatiem elektriskā strāva modificē difūziju (katiōnu un aniōnu difundējošie daudzumi nav vienādi).

<sup>10)</sup> Ar jaunā likuma palīdzību atrastais sakars starp isotermiem elementiem un attiecīgiem reakcijas siltumiem analogs sakaram, ko atraduši ar otrā likuma palīdzību Gibbs's un Helmholtz's. Pirmajā gadījumā reakcijas siltums tiek atrasts, mainot koncentrācijas, otrā gadījumā, mainot temperatūras.

Iesniegts fakultātei 1933. g. 25. oktobrī.

# A New thermodynamic Principle.

## Summary

of a report held before the Latvian Chemical Society on Oct. 5-th 1933.

*B. Bružs.*

1. 2. It is demonstrated in a historic scetch that the fundamental branches of the Natural Sciences frequently extend their field of applicability and occasionally are enriched by new principles.

3. 4. 5. It is shown, how the problem of stationary states may be solved in an entirely general way when the law of force in statistical processes is assumed to be known. A characteristic constant  $\Phi$  has to be introduced for every thermodynamic phase of the system and this constant appears in the final equation for the stationary state in form of partial derivatives of this constant with respect to the inducing and induced potentials ( $\psi$ ). C. f. equation 3.

6. The entirely general solution of section 5 is specialized by assuming  $\Phi$  to be a molar energy. It follows that stationary states may be solved by thermodynamics if to the three fundamental laws — the law of energy (I), of potential (II) and of capacity (III) a law of force would be added. This latter necessarily will be followed in future by a law of mobility.

7. The following law of force is proposed: The force acting in statistical processes on a mole of a mobile substance is equal to the gradient of the latent energy  $\left(\frac{dT\mathcal{S}}{dx} = \frac{\partial T\mathcal{S}}{\partial \psi} \cdot \frac{d\psi}{dx}\right)$  of this substance. This definition is in accord with the fundamental observation that energy changes at the walls of stationary systems take place without change in free energy. As an "impossibility" — definition of the new principle the preliminary statement is made: Free energy, considered as a function of an arbitrary variable, cannot change discontinuously.

8. Experimental evidence in favour of the new principle is cited, and the new formulae, all following from the law of force, are compared with special or empirical formulae at present used. (See table p. 352.)

KĪMIJAS FAKULTĀTES SERIJA II. 11.

Pētījumi par Kaņiera ezera dūņām.

Prof. mag. pharm. J. Kupcis.

Agrākās domas, ka dūņu lietošana dziedniecībā pamatota tikai uz slikto siltuma vadības spēju un plastisko konsistenci, ir tagad atmestas. Pēdējā laikā pētījumi ir atraduši veselu virkni visādu aktīvu sastāvdaļu ar terapeitiskām īpašībām, un tādēļ mums tagad jāpiegriež vairāk un vairāk vērības ķīmiskam sastāvam, kas stāv sakarā ar dūņu izcelšanos. Reti kur ir tik daudz dziedniecībai noderīgu dūņu kā Latvijā. Savā laikā\*) esmu aizrādījis, ka mūsu dūņu un minerālūdeņu izcelšanās lietā liela loma piešķirama Latvijas virsslāņos atrodamam ģipsam un dolomītam, un tādēļ mūsu dūņas arī atšķiras no Vakareiropas dūņām. Diemžēl mūsu dūņas vēl maz pētītas, it sevišķi klīniskā virzienā. Arī Vakareiropā ir maz pētījumu, jo tur galvenām kārtām pieturējās pie augšā minētiem veciem uzskatiem un tādēļ arī ķīmiskā un bioloģiskā virzienā nepētīja.

Sava daudzuma un lielā apjoma dēļ retas ir Kaņiera ezera dūņas. Kaņiera ezers atrodas apm 5 km no Ķemeļiem starp  $56^{\circ} 59'$  un  $57^{\circ} 1' 40''$  z. pl. un  $6^{\circ} 49' 15''$ — $6^{\circ} 54' 15''$  r. gar. no Pulkovas. Šis ezers ir jau agrāk saistījis vairāku pētnieku uzmanību. Tā prof. Doss pētīja to no ģeoloģiskā viedokļa un atrada, ka ezera dienvidus vakara krastā sastopams somu granīts un gneiss, bet pašā ezera dibenā ir bieži dolomītu slāņi un virsū pelēkas homogenas dūņas. Pašā ezerā Doss atrada vairākas saliņas, no kurām 2 lielākās, Krievu un Ādama salas, ir apaugušas ar lapu un skuju kokiem. Seklākās vietās ezerā atrodas

\*) J. Kupcis — Die biochemischen Vorgänge im Schwefel- und Moorbade Kemmern (Centralblatt für Bakteriologie Abt. II 1929).

niedru lauki. Dūņas Doss uzskata galv. kārtā par koprogenu masu, kas cēlusies no gliemežiem. Lai gan ezerā un dūņās atrodas daudz gliemežu, bet visa vairāk kv. km lielā un 2—5 m biezā masa nekādā ziņā nevar izcelties no gliemežiem. Prof. Glazenaps interesējies par šā ezera dūņu izlietošanu lauku mēslošanai, jo tās satur daudz slāpekļa vielu un dažādas minerālvielas. Apkārtējie zemkopji, uzlikuši lielākus daudzumus dūņu uz tīrumiem, zaudēja vairākus gadus ražu un tādēļ vairs nebija pierunājami dūņas lietot. Maģ. Ludvigs pētīja ezeru no dabas zinātnieku viedokļa.

Mans mērķis bija noskaidrot, cik šīs dūņas noderīgas balneoloģiskiem mērķiem. Šo darbu es izdarīju ar farm. kandidātiem Jēgeri, Kalniņu un Rogali. Kartēs apzīmētais ezera izskats neatbilst īstenībai, jo tas tika nolaists jūrā 1912. g. 1791. g. izdotā kartē ir atzīmētas tikai 2 salas, bet vēlāk izcēlās to vairāk, un tagad pēc nolaišanas daudzas no tām ir savienājušās. Sekojošā kartē (sk. karti) ir uzrādīts tagadējais ezera izskats ar salām. No tā var redzēt, ka pirms nolaišanas 1912. g. ezera platība aptvēra 1483, bet tagad tikai 233 hekt. No ūdens atbrīvotās vietas ir pārvērtušās dūņu laukos, kas apauguši ar *Phragmites communis* un *Scirpus lacustris*. Starp niedrām vietām izlaužas mazas upītes, kas pa daļai aizaugušas un aizsērējušas ar dūņām, un apstākļu nepazinējs tanīs viegli iegrimst un var tikai ar grūtībām ārā tikt. Vienīgā lielākā un dziļākā upe ir Slocene, kas arī pildīta ar ūdens rožu, *Nymphaea alba* un *N. lutea* saknēm un aprūtinā braukšanu ar laivu. Lietainā laikā, rudenī un pavasaros visa ezera austrumdaļa, kas tagad ir apaugusi niedru laukiem, pārklājas ar dažu cm biezu ūdens slāni, kas veicina *Phragmites* augšanu. Vasarā ūdens izgaro, un no karstās saules sākas sausās vietās jaunus ogļhidrātiem bagātus asnos piena skābes rūgšana, kas dziļāk dūņās esošās niedrās nenotiek.

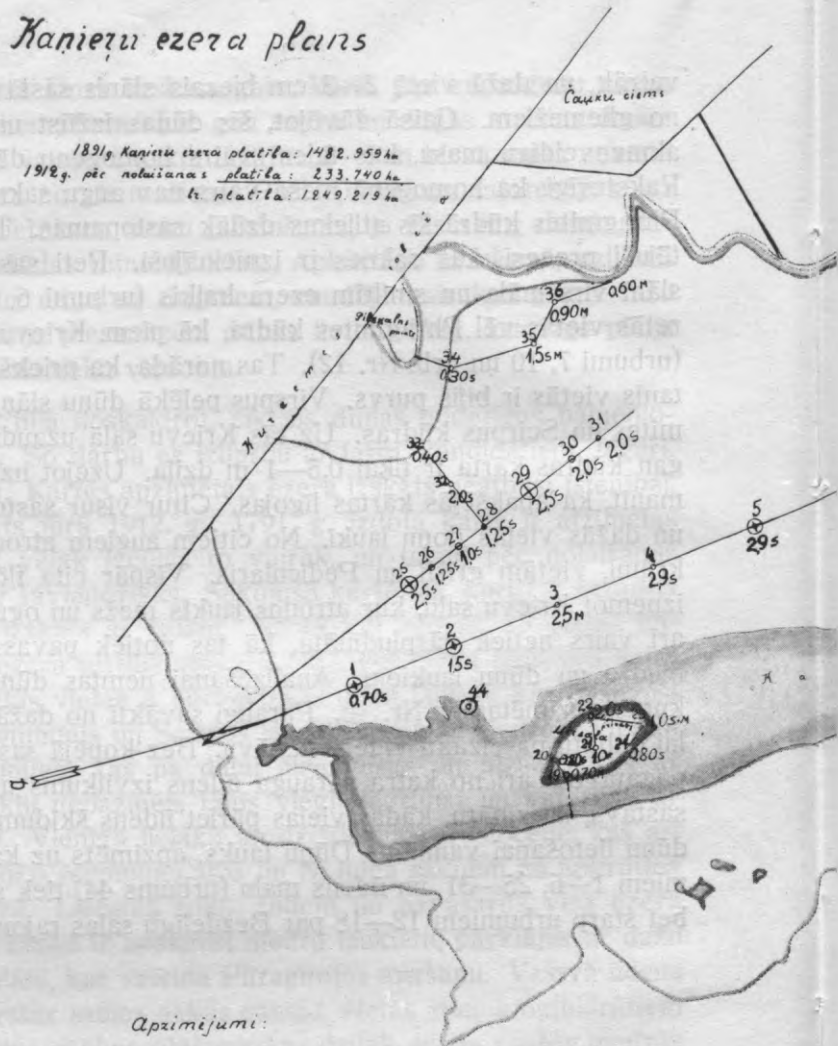
Lai noskaidrotu, kādā daudzumā atrodas šīnī aizaugušā ezerā dūņas, mēs ar agr. inž. Anochinu izdarījām 43 urbumus (sk. urbumus 362., 363., 364. lpp.). Urbumu vietas apzīmētas kartē ar ○, tāpat arī tās vietas, no kurām ņemti paraugi, ar ⊕. Ja mēs apskatām materiālus, kas iegūti urbnot, tad redzam, ka uz dolomītu pamata, pārklāta ar mālu vai smilšu kārtu, atrodas līdz 5 m dažādu nogulšņu slāņi. Virsū mēs sastopam visvairāk pelēku homogenu kolloidālu dūņu slāni, kas ir 2—3 m biezs. Dūņām ir sārmaina reakcija, un tās smird pēc sēr-ammōnija. Apakšējais slānis satur ļoti maz gliemežu, bet virsējā to ir



vairāk, un dažā vietā 2—3 cm biežais slānis sastāv gandrīz vienīgi no gliemežiem. Gaisā žāvējot, šis dūņas izzūst un kļūst par cietu akmeņveidīgu masu, kas ūdenī vairs homogenu dūņu veidu nedod. Raksturīgi, ka homogenā masā vairs nav augu sakniņu, kamēr visur *Phragmites* kūdrā šis atliekas dziļāk sastopamas. Tā tad te ir norītējuši procesi, kas saknes ir iznīcinājuši. Reti sastopams apakšējā slānī virs māla un smiltīm ezera kaļķis (urbumi 6, 9, 13, 14, 23) un retās vietās vēl *Phragmites* kūdra, kā piem. Krievu un Ādama salās (urbumi 7, 10 un urb. Nr. 12). Tas norāda, ka priekš ezera izcelšanās tanīs vietās ir bijis purvs. Virspus pelēkā dūņu slāņa atrodas *Phragmites* un *Scirpus* kūdras. Uz tās Krievu salā uzaudzis liels mežs, lai gan kūdras kārtā ir tikai 0,5—1 m dziļa. Uzejot uz šās kūdras, var manīt, ka apakšējās kārtas ligojas. Citur visur sastopami lieli niedru un dažās vietās doņu lauki. No citiem augiem atrodami dažī kārklū krūmi, vietām grīši un *Pedicularis*. Vispār cita flōra ir nabadzīga, izņemot Krievu salu, kur atrodas jaukts mežs un ogulāji. Krievu sala arī vairs netiek pārpludināta, kā tas notiek pavasarī un rudenī ar niedru un dūņu laukiem. Analizēšanai ņemtas dūņas no 6 vietām, kuņas apzīmētas ar Nr. ⊕. Paraugi savākti no dažādiem dziļumiem, lai dabūtu pareizāku vidēju sastāvu. Bez kopējā sastāva noteikšanas pagatavots arī no katra parauga ūdens izvilkums un noteikts arī tā sastāvs, lai zinātu, kādas vielas pāriet ūdens šķīdumā, kas ir svarīgs dūņu lietošanai vannām. Dūņu lauks, apzīmēts uz kartes starp urbumiem 1—6, 25—31 un ūdens malu (urbums 44) tiek saukts par Cirpu, bet starp urbumiem 12—18 par Bezdelīgu salas rajonu.

# Kanieru ezera plans

1891g. Kanieru ezera platība: 1482,959 ha  
 1912g. pēc notušanas platība: 233,740 ha  
 k. platība: 1249,219 ha



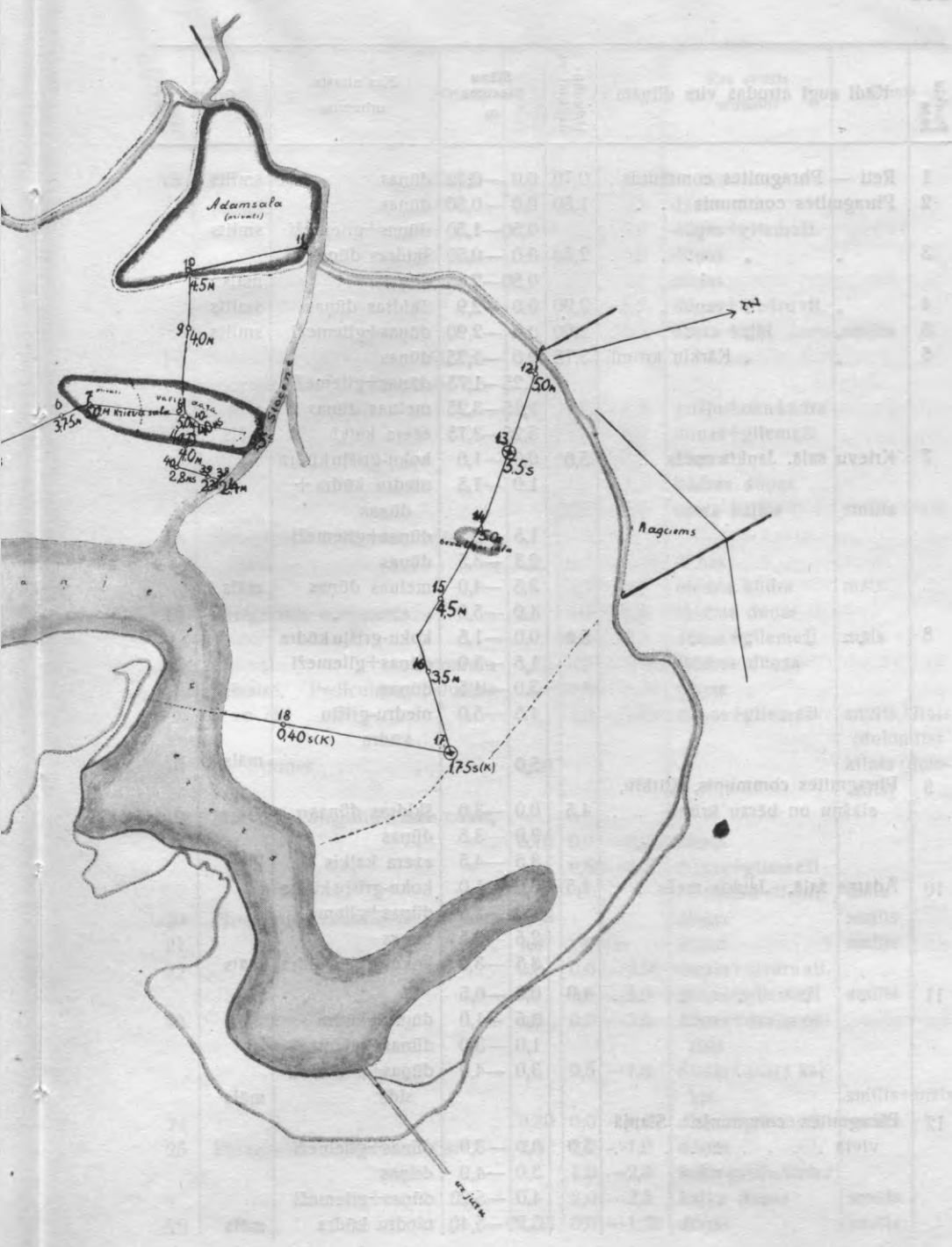
## Apzīmējumi:

Pelnieņu līnija ———— Uzlianas punkti: o      Pasaugu nemiņas punkti: ○

1891g. ezera robeža: ~~~~~

Dzugu atvairanas platība: ————

Kanieru ezera rajona valsts dal. robeža: ————



Punktu №№	Kādi augi atrodas virs dūņām	Urbumu dziļumi m	Slāņu biezums m	Kas atrasts urbumos	Grunts
1	Reti — Phragmites communis .	0,70	0,0 —0,70	dūņas	smilts
2	Phragmites communis . . . .	1,50	0,0 —0,50	dūņas	
			0,50—1,50	dūņas+gliemeži	smilts
3	" " . . . . .	2,50	0,0 —0,50	šķidras dūņas	
			0,50—2,50	dūņas	māls
4	" " . . . . .	2,90	0,0 —2,9	šķidras dūņas	smilts
5	" " . . . . .	2,90	0,0 —2,90	dūņas+gliemeži	smilts
6	" " Kārklu krūmi	3,75	0,0 —1,25	dūņas	
			1,25—1,75	dūņas+gliemeži	
			1,75—3,25	melnas dūņas	
			3,25—3,75	ezera kaļķi	māls
7	Krievu salā. Jaukts mežs . . .	5,0	0,0 —1,0	koku-grišļu kūdra	
			1,0 —1,5	niedru kūdra + dūņas	
			1,5 —2,5	dūņas+gliemeži	
			2,5 —3,5	dūņas	
			3,5 —4,0	melnas dūņas	māls
			4,0 —5,0	" "	
8	" " " " . . . . .	5,0	0,0 —1,5	koku-grišļu kūdra	
			1,5 —3,0	dūņas+gliemeži	
			3,0 —4,5	dūņas	
			4,5 —5,0	niedru-grišļu kūdra	
			5,0		māls
9	Phragmites communis, Kārklu, alkšņu un bērzu krūmi . . . .	4,5	0,0 —3,0	šķidras dūņas	
			3,0 —3,5	dūņas	
			3,5 —4,5	ezera kaļķis	māls
10	Ādama salā. Jaukts mežs . . .	4,5	0,0 —1,0	koku-grišļu kūdra	
			1,0 —2,5	dūņas+gliemeži	
			2,5 —3,5	dūņas	
			3,5 —5,0	koku-grišļu kūdra	māls
11	" " " " . . . . .	4,0	0,0 —0,5	" " "	
			0,5 —1,0	dūņas+kūdra	
			1,0 —3,0	dūņas+gliemeži	
			3,0 —4,0	dūņas+dzelzs ok- sids	māls
12	Phragmites communis. Slapjā vietā . . . . .	5,0	0,0 —3,0	dūņas+gliemeži	
			3,0 —4,0	dūņas	
			4,0 —5,20	dūņas+gliemeži	
			5,20—5,40	niedru kūdra	māls

Punktu Nēā	Kādi augi atrodas virs dūņām	Urbumu dziļums m	Slāņu biezums m	Kas atrasts urbumos	Grunts
13	Phragmites communis. Slapjā vietā . . . . .	5,5	0,0 —1,5	dūņas	smilts
			1,5 —2,5	dūņas+gliemeži	
			2,5 —3,0	dūņas	
			3,0 —4,0	dūņas	
			4,0 —4,5	dūņas+niedru atl.	
			4,5 —5,5	ezeza kaļķi	
14	Bezdelīgas salas malā. Alkšņu- bērzu mežs; Gramineae, An- gelica silvestris . . . . .	5,0	0,0 —1,0	grišļu-koku kūdra	smilts
			1,0 —3,0	dūņas+gliemeži	
			3,0 —4,0	dūņas	
			4,0 —4,5	kūdras dūņas	
			4,5 —5,0	ezeza kaļķis	
15	Phragmites communis. Slapjā vietā . . . . .	4,5	0,0 —3,80	dūņas	māls
		3,80—4,5	niedru kūdra		
16	Phragmites communis. . . . .	3,5	0,0 —1,5	šķidras dūņas	māls
			1,5 —3,5	dūņas+gliemeži	
17	" " Comarum palustre, Pedicularis palustris un citi . . . . .	1,75	0,0 —0,50	šķidras dūņas	smilts,klints (dolomīts)
			0,50—1,50	dūņas	
18	dūņas . . . . .	0,40			klints (dolo- mīts)
19	Mērsalā. Phragmites communis, Carex . . . . .	0,70	0,0 —0,60	dūņas	māls
			0,60—0,70	dūņas+gliemeži +niedru stiebri	
20	Phragmites communis. . . . .	0,80		dūņas	smilts
21	" " . . . . .	1,0	dūņas	dūņas	smilts
22	" " . . . . .	2,0	0,0 —0,50	dūņas+niedru atl.	smilts
			0,5 —2,0	dūņas+gliemeži	
23	" " . . . . .	1,0	0,0 —0,5	dūņas+dzelzs ok- sids	smilts+māls
			0,5 —1,0	dūņas+ezeza kaļ- ķis	
24	" " . . . . .	0,80	0,0 —0,80	dūņas+gliemeži	smilts
25	Phragmites communis, Carex . . . . .	2,5	0,0 —1,0	dūņas	smilts
			1,0 —2,0	koku-grišļu kūdra	
			2,0 —2,5	kaļķu dūņas	
26	" " " . . . . .	1,25	0,0 —1,20	dūņas	smilts

Punktu №№	Kādi augi atrodas virs dūņām	Urbumu dziļumi m	Slāņu biezums m	Kas atrasts urbumos	Grunts
27	Phragmites communis, Carex .	1,0	0,0 —1,0	dūņas	smilts
28	Scirpus, Carex, Salix . . . . .	1,25	0,0 —1,20	dūņas	smilts
29	Phragmites communis . . . . .	2,5	0,0 —2,5	dūņas	smilts
30	" " " " " " " " " "	2,0	0,0 —2,0	dūņas	smilts
31	Phragmites communis . . . . .	2,0	0,0 —2,0	dūņas	smilts
32	" " " " " " " " " "	2,0	0,0 —2,0	dūņas	smilts
33	Grišļi (ezera pļavu) . . . . .	0,40	0,0 —0,40	dūņas+humus	smilts
34	Phragmites communis, Carex, Scirpus . . . . .	0,30		dūņas	smilts
35	Phragmites communis . . . . .	1,50	0,0 —0,5 0,5 —1,0	dūņas+gliemeži dūņas+maz. gliemeži	
			1,0 —1,5	dūņas+gliemeži	
36	" " " " " " " " " "	0,90	0,0 —0,9	dūņas	māls
37	Alkšņu, kārkļu krūmi, Phragmites communis, Angelica silvestris	0,60	0,0 —0,15 0,15—0,60	dūņas koku-grišļu kūdra	māls
38	Carex, Scirpus, Gramineae, Pedicularis pal. . . . .	2,40	0,0 —0,5 0,5 —1,0	dūņas dūņas+gliemeži	
			1,0 —2,4	dūņas	māls
39	Phragmites communis . . . . .	2,30	0,0 —2,3	dūņas	smilts+māls
40	" " " " " " " " " "	2,80	0,0 —2,8	dūņas	māls+smilts
41	Krievu salā. Jaukts mežs (bērzi, alkšņi, kārkli) . . . . .	4,0	0,0 —3,0 3,0 —4,0	dūņas+gliemeži koku-grišļu, niedru kūdra	māls
42	Krievu salā. Jaukts lapu mežs .	4,0	0,0 —0,5 0,5 —2,0 2,0 —3,5 3,5 3,5 —4,0	koku-grišļu kūdra dūņas dūņas+gliemeži melns dūņas grišļu-koku kūdra	māls+smilts
43	Egļu-bērzu mežs un kārkļu krūmi	4,5	0,0 —2,0 2,0 —3,0 3,0 —4,5	grišļu-koku kūdra dūņas+gliemeži dūņas	smilts
44	Svaigas sanestas vasarā dūņas ūdens malā $\frac{1}{2}$ —1 m dziļumā.				

## Kaņiera ezera slīksnāja dūņu ķīmiskais sastāvs, urbums № 7.

1000,0 svaigas dūņas, žāvētas pie 105° C, satur:

sausni . . . . . 146,0  
ūdeni . . . . . 854,0

Svaigas dūņas, līdzinošās 1 kg pie 105° C žāvētu dūņu	Vispārējais sastāvs	1:20 ūdens izvilk. sast. 1 α	Pārreķināts uz 1000,0 pie 105° C
Ūdeni šķīstošas vielas . . . . .	—	0,91	18,2
no tām pēc dedzināšanas . . . . .		0,778	15,56
" " organiskās vielas . . . . .		0,132	2,64
Kopējais organisko vielu daudzums . . . . .	677,3		
no tām sveķu un taukvielu . . . . .	12,54		
Pelni pēc dedzināšanas . . . . .	322,5		
Slāpekļis . . . . .	18,55		
Brīvo, ūdenī šķīstošo sārmu neitrālizē- šanai izlietoti cm <sup>3</sup> 1/1 n HCl . . . . .		2,0 cm <sup>3</sup> 1/1 n	40,0 cm <sup>3</sup> 1/1 n HCl
Neorganisko vielu sastāvs:			
K + Na (aprēķināts kā Na) . . . . .	2,10		
Ammōnjaks — NH <sub>3</sub> . . . . .	0,018	0,0094	0,0188
Kalcijs — Ca . . . . .	41,7	0,116	2,32
Magnijs — Mg . . . . .	2,95	0,029	0,58
Dzelzs — Fe . . . . .	6,8		
Alumīnijs — Al . . . . .	29,4		
Chlōrs — Cl . . . . .	0,16	0,0080	0,1600
Sērskābes atlikums — SO <sub>4</sub> . . . . .	40,65	0,451	9,02
Fōsforskābes atlikums — PO <sub>4</sub> . . . . .	4,43		
Ogļskābes " — CO <sub>3</sub> . . . . .	54,9		
Slāpekļskābes " — NO <sub>3</sub> . . . . .	nav	nav	
Slāpekļpaskābes " — NO <sub>2</sub> . . . . .	nav	nav	
Brīvais sērs — S . . . . .	0,1015		
Sulfida sērs — S . . . . .	0,0925		
Kramskābe — SiO <sub>2</sub> . . . . .	148,5	0,280	5,80

## Dūņas no virsslāņiem. Cīrpā, ūdens malā № 44.

1000,0 svaigas dūņas, žāvētas pie 105° C, satur:

sausni . . . . .	251,0
ūdeni . . . . .	749,0

Svaigas dūņas, līdzinošās 1000,0 pie 105° C žāvētu dūņu	1 : 20 ūdens izvilk. 1 litrā	Ūdens izvilk. uz 1 kg sausk.
Ūdenī šķīstošas vielas . . . . .	0,3284	6,5680
no tām pēc dedzināšanas . . . . .	0,2220	4,4400
" " organiskās vielas . . . . .	0,1064	2,1280
Brīvo, ūdenī šķīstošo sārmu neitrālīzēšanai izlie- toti cm <sup>3</sup> 1/1 n HCl . . . . .	5,6 cm <sup>3</sup> 1/1 n HCl	112,0 cm <sup>3</sup> 1/1 n HCl
Neorganisko vielu sastāvs:		
Na + K (aprēķināts kā Na) . . . . .	0,018	0,36
Ammōnjaks — NH <sub>3</sub> . . . . .	1,9 mg	0,0380
Kalcijs — Ca . . . . .	0,05571	1,1142
Magnijs — Mg . . . . .	0,00787	0,1575
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,0220	0,4400
Chlōrs — Cl . . . . .	4,5 mg	0,0900
Sērskābes atlikums — SO <sub>4</sub> . . . . .	0,06666	1,3326
Slāpekļskābes atlikums — NO <sub>3</sub> . . . . .	nav	—
Slāpekļpaskābes " — NO <sub>2</sub> . . . . .	nav	—
Kramskābe — SiO <sub>2</sub> . . . . .	0,0220	0,4400



## Krievu salas dūņu ķīmiskais sastāvs, urbums № 8.

1000,0 svaigas dūņas, žāvētas pie 105,° C, satur:

sausni . . . . . 110,0

ūdeni . . . . . 890,0

Svaigas dūņas, līdzinošās 1000,0 pie 105° C žāvētu dūņu	Vispārējais sastāvs	1:20 ūdens izv. 1 litrā	Ūdens izvilums, pārrēķin. uz 1 kg sausni
Ūdenī šķīstošas vielas . . . . .		0,5176	10,3520
no tām pēc dedzināšanas . . . . .		0,4132	8,2640
„ „ organiskās vielas . . . . .		0,1044	2,0880
Kopējais organisko vielu daudzums . . . . .	568,77	—	—
no tām sveķi un taukvielas . . . . .	13,5		
Pelni pēc dedzināšanas . . . . .	431,2246		
Slāpekļis . . . . .	19,232		
Brīvo, ūdenī šķīstošo sārmu neitrālizēšanai izlietoti cm <sup>3</sup> 1/1 n HCl . . . . .		2,0 cm <sup>3</sup> 1/1 n HCl	40,0 cm <sup>3</sup> 1/1 n HCl
Neorganisko vielu sastāvs:			
K + Na (aprēķināts kā Na) . . . . .	1,17	0,004	0,0080
Ammōnjaks — NH <sub>3</sub> . . . . .	0,108	0,0054	0,1080
Kalcijs — Ca . . . . .	63,0	0,11	2,2169
Magnijs — Mg . . . . .	1,83	0,013	0,1293
Dzelzs — Fe . . . . .	2,86	0,013	0,26
Aluminijs — Al . . . . .	28,1		
Chlōrs — Cl . . . . .	0,2400	12 mg	0,2400
Sērskābes atlikums — SO <sub>4</sub> . . . . .	44,4	0,214	4,28
Fōsforskābes atlikums — PO <sub>4</sub> . . . . .	1,87		
Ogļskābes „ — CO <sub>3</sub> . . . . .	89,1		
Slāpekļskābes „ — NO <sub>3</sub> . . . . .	nav	nav	
Slāpekļpaskābes „ — NO <sub>2</sub> . . . . .	nav	nav	
Brīvais sērs — S . . . . .	0,1371		
Sulfida sērs — S . . . . .	0,4633		
Kramskābe — SiO <sub>2</sub> . . . . .	228,56	0,050	1,00

## Dūņas no Čirpas, ņemtas dažādās sausākās vietās, urbumi 25, 29, 5.

1000,0 svaigas dūņas, žāvētas pie 105° C, satur:

sausni . . . . . 183,6  
ūdeni . . . . . 816,4

Svaigas dūņas, līdzinošās 1000,0 pie 105° C žāvētu dūņu	Vispārējais sastāvs	1 : 10 ūdens izv. 1 litrā	Ūdens izvilkums, pārrēķin. uz 1 kg pie 105° C žāv. d.
Ūdeni šķīstošās vielas . . . . .		0,5288	5,2880
no tām pēc dedzināšanas . . . . .		0,4964	4,9640
" " organiskās vielas . . . . .		0,0324	0,3240
Kopējais organisko vielu daudzums . . . . .	314,5		
no tām sveķi un taukvielas . . . . .	4,6637		
Pelni pēc dedzināšanas . . . . .	685,5		
Slāpekļis . . . . .	11,98		
Brīvo, ūdenī šķīstošo sārmu neitrālizēšanai izlietoti cm <sup>3</sup> 1/1 n HCl . . . . .		4,2 cm <sup>3</sup> 1/1 n HCl	42,0 cm <sup>3</sup> 1/1 n HCl
Neorganisko vielu sastāvs:			
K + Na (aprēķināts kā Na) . . . . .	1,9	0,084	0,84
Ammōnjaks — NH <sub>3</sub> . . . . .	0,0360	3,6 mg	0,0360
Kalcijs — Ca . . . . .	235,0	0,08	0,80
Magnijs — Mg . . . . .	2,7	0,008	0,08
Dzelzs — Fe . . . . .	2,8		
Alumīnijs — Al . . . . .	23,05	0,017	0,17
Chlōrs — Cl . . . . .	0,2300	0,0230	0,2300
Sērskābes atlikums — SO <sub>4</sub> . . . . .	44,648	0,206	2,06
Fōsforskābes atlikums — PO <sub>4</sub> . . . . .	1,7060		
Ogļskābes " — CO <sub>3</sub> . . . . .	329,6242		
Slāpekļpaskābes " — NO <sub>3</sub> . . . . .		nav	
Slāpekļskābes " — NO <sub>2</sub> . . . . .		nav	
Brīvais sērs — S . . . . .	0,0563		
Sulfida sērs — S . . . . .	0,3078		
Kramskābe — SiO <sub>2</sub> . . . . .	216,0	0,0560	0,5600

Dūņas no Cirpas līdz 1,5 m dziļumā no dažādām vietām, urbumi 1, 2, 5 un  
Bezdelīgu salas urbums 13.

100,0 svaigas dūņas, žāvētas pie 105° C, satur:

sausni . . . . . 192,0

ūdeni . . . . . 808,0

Svaigas dūņas, līdzinošās 1000,0 pie 105° C žāvētu dūņu	1:20 ūdens izvilks 1 litrā	Ūdens izvilks uz 1 kg pie 105° C
Ūdenī šķīstošās vielas . . . . .	0,29	5,8
No tām pēc dedzināšanas . . . . .	0,2800	5,6
„ „ organiskās vielas . . . . .	0,010	0,20
Brīvo ūdeni šķīstošo sārmu neitrālīzē- šanai izlietoti $\text{cm}^3 \frac{1}{1}n \text{HCl}$ . . . . .	4,4 $\text{cm}^3 \frac{1}{1}n \text{HCl}$	88,0 $\frac{1}{1}n \text{HCl}$
Neorganisko vielu sastāvs:		
Ammōnjaks — $\text{NH}_3$ . . . . .	0,027	0,54
Kalcijs — Ca . . . . .	0,066	1,32
Magnijs — Mg . . . . .	0,0068	0,1360
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .	0,0020	0,0400
Chlōrs — Cl . . . . .	4,0 mg	0,0800
Sērskābes atlikums — $\text{SO}_4$ . . . . .	0,1162	2,324
Slāpekļskābes atlikums — $\text{NO}_3$ . . . . .	nav	nav
Slāpekļpaskābes atlikums — $\text{NO}_2$ . . . . .	nav	nav
Kramskābe — $\text{SiO}_2$ . . . . .	0,013	0,2560

## Dūņas no Slocenes upītes malas, urbums № 39.

1000,0 svaigas dūņas, žāvētas pie 105° C, satur:

sausni . . . . .	145,0
ūdeni . . . . .	855,0

Svaigas dūņas, līdzinošās 1000,0 pie 105° C žāvētu dūņu	Vispārējais sastāvs	1 : 10 ūdens izv. 1 litrā	Ūdens izvilkums, pārrēķin. uz 1 kg pie 105° C žāv. d.
Ūdenī šķīstošas vielas . . . . .		0,55	5,5
no tām pie dedzināšanas . . . . .		0,5	5,0
" " organiskās vielas . . . . .		0,05	0,5
Kopējais organisko vielu daudzums . . . . .	321,7	} nav noteikts	} nav noteikts
No tām sveķi un taukvielas . . . . .	7,81		
Pelni pēc dedzināšanas . . . . .	678,3		
Slāpekļis . . . . .	16,4		
Brīvo ūdeni šķīstošo sārmu neitrāli- zēšanai izlietoti $\text{cm}^3 \frac{1}{1}n \text{HCl}$ . . . . .	$46\text{cm}^3 \frac{1}{1}n \text{HCl}$	$4,6\text{cm}^3 \frac{1}{1}n \text{HCl}$	$46,0\text{cm}^3 \frac{1}{1}n \text{HCl}$
Neorganisko vielu sastāvs:			
K + Na (aprēķināts kā Na) . . . . .	1,76	} nav noteikts	} nav noteikts
Ammōnjaks — $\text{NH}_3$ . . . . .	0,068		
Kalcijs — Ca . . . . .	97,27		
Magnijs — Mg . . . . .	6,8		
Dzelzs — Fe . . . . .	5,7		
Aluminijs — Al . . . . .	17,36		
Chlōrs — Cl . . . . .	0,2		
Sērskābes atlikums — $\text{SO}_4$ . . . . .	37,8		
Fōsforskābes atlikums — $\text{PO}_4$ . . . . .	1,40		
Ogļskābes atlikums — $\text{CO}_3$ . . . . .	171,1		
Slāpekļskābes atlikums — $\text{NO}_3$ . . . . .	nav		
Slāpekļpaskābes atlikums — $\text{NO}_2$ . . . . .	nav		
Brīvais sērs — S . . . . .	0,26		
Sulfida sērs — S . . . . .	0,26		
Kramskābe — $\text{SiO}_2$ . . . . .	263,4		

Apskatot tabulās (6—12) ievietotos datus, mēs redzam, ka Kaņieņa ezerā ir divi dūņu tipi. Pirmais tips ir sliksnāja dūņas, kas raksturojamas ar mazāku minerālvielu (322,0), krama skābes, sulfida un brīvā sēra daudzuma, bet lielāku fōsforskābes un organisko vielu saturu. No pēdējām šķīst ūdenī 18,2%. Starp minerālvielām sastopam galvenām kārtām kalcija sulfātu un karbonātu. Šīm dūņām nav praktiskas nozīmes, jo to ir maz un to slāņi atrodas pašā apakšā. Tās aizrāda tikai uz to, ka sākumā ezera vietā ir bijis purvs, kuŗā auga Phragmites, jo šo augu atliekas vēl ir atrodamas dūņās. Otrā tipa dūņu krājums ir ļoti liels. Šīs dūņas atšķiras no pirmajām ar lielāku minerālvielu (430—678), brīvā sēra un sulfida sēra saturu. Visa dūņu masa ir no kolloidām vielām recekļveidīga un satur 85—95% ūdeni. Starp minerālvielām ieņem pirmās vietas kramskābe, ģipss un kalcija karbonāts; fōsforskābes un organisko vielu ir mazāk nekā sliksnāju dūņās. Ūdenī šķīstošo vielu daudzums arī ir mazāks.

Kalcija karbonāts ceļas pa daļai no ūdenī izšķīdušā dolomīta, pa daļai no gliemežu vāciņiem. Ģipsa cēlonis ir Kaņieņa un Ķemeŗu apkārtnes ģipsa krājumi, kas ūdenī šķīst un ar to ietek ezerā. Abiem dūņu tiptiem ir kopējs liels alumīnijs un dzelzsoksīda savienojuma daudzums un niecīgs chlōrīda saturs, neskatoties uz to, ka ezers atrodas jūrmalā. Stipri liels ir sārmaino vielu saturs, ar ko Kaņieņa dūņas atšķiras no citām dūņām. Literātūrā nav nekur aprakstītas tik sārmainas dūņas, kādas atrodas Kaņieņa ezerā. Parasti dūņas mēdz būt vai nu ar skābu vai neutrālu reakciju. Kā redzams no analīzu datiem, tad dūņu alkalitāte ir liela, bet amonjaka daudzums ir par niecīgu, lai varētu tam visu alkalitāti piešķirt. Izrādījās, ka lielākā daļa alkalitātes atkarājas no aminiem. Vislabāk aminu noteikšana izdevās, pārdēstīlējot dūņas ar ūdens garaiņiem, iepriekš pasārmojot ar natrija sārmu. Šinī gadījumā tie atrodas kopā ar amonjaku. Dēstīlāts, kas smirdēja pēc silķu sāļījuma, tika uzķerts 1/1 n sērskābē un tā daudzums noteikts. Pēc pārdēstīlēšanas ar ūdens garaiņiem dūņas apstrādājām ar ēteru, kuŗā pārgāja negaistošie amini, bet to daudzums bija niecīgs. Analīzu rezultāti ievietoti tabulā.

## Kaņieņa ezera dūņu sārmaino vielu analīzes rezultāti.

Dūņu paraugi no dažādām vietām un dziļumiem	Dūņu (līdzinošas 1 kg žāvētām pie 105°) destillāts ar H <sub>2</sub> O garaiņ. saista 1/1 n cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Tās pašas dūņas pēc destill. ar ēteri izvilkt. saista 1/1 n cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
1. No Cirpas no daž. vietām . . . . .	67,53 cm <sup>3</sup> 1/1 n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,57 cm <sup>3</sup> 1/1 n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
2. " " " 0,8 m dziļ. . . . .	86,45 " " "	0,10 " " "
3. " " " 1,5 m dziļ. . . . .	119,5 " " "	0,06 " " "
4. " " " daž. vietām . . . . .	86,55 " " "	0,39 " " "
5. Sliksnāju dūņas . . . . .	136,4 " " "	0,50 " " "
6. Krievu salas dūņas 2 m dziļ. . . . .	220,9 " " "	2,81 " " "
7. Dūņas ar virsslāņiem . . . . .	95,21 " " "	0,24 " " "

No šās tabulas mēs redzam, ka aminu Kaņieņa ezera dūņās ir daudz un visvairāk Krievu salas dūņās. Jo dziļāk ņem dūņas, jo vairāk aminu. Amīni ir lielāko tiesu gaistoši, negaistošo ir tikai nedaudz.

Tā kā jōda saturam dūņās ir liela nozīme, tad tika pagatavoti vidēji paraugi no vairākiem Cirpas, Krievu salas un Slocenes krasta urbūmiem, pie kam atradām pēc Fellenberga metodes noteiktas: Cirpas paraugā 12300  $\mu$ , kas līdzinās 1 kg žāvētām pie 105° dūņām. Krievu salas paraugā tas bija 8010  $\mu$ , bet Slocenes krasta malas paraugā 16250  $\mu$ . Šie dati norāda, ka jōda saturs dūņās ir diezgan liels, bet ļoti svārstās, kas stāv sakarā ar dūņu izcelšanos un izskalošanu. Apkārtnes dolomīti, kas dod dūņām galveno materiālu, kā mēs agrāk redzējām, satur maz jōda. Lielākais jōda devējs te gan būs tuvā jūra.

Mikroskopiski apskatot dūņas, mēs redzam starp amorfiem dzelzs un alumīnija savienojumiem kalcītu un ģipsa kristallus un ļoti daudz diatomeju. Kalcīta kristalli cēlušies no apkārtnes dolomītiem, kas pavasara lielajā ūdenī izšķīduši un izdalās, ogļskābei vasaras t° izgaistot un ezera ūdenim samazinoties. Tādu izdališanos veicina arī lielā mērā ezerā atrodošās Charas, kas uzņem ogļskābi. Ūdens sastāvs ļoti svārstās, atkarībā no apkārtnes ģipsa un dolomītu šķīšanas. Še ievietoju 2 ezera ūdens analīzes, no kurām vienai ņemts ūdens paraugs pavasarī, kad ūdens ezerā bija daudz, un otru ūdens analīzi mēs izdarījām ar augusta beigās savāktu paraugu. Pirmo analīzi izdarījis pharm. mag. Ludvigs 1898. g.

1 litrs ūdens satur	1898. g.	1931. g.
Sausna pie 105° . . . . .	0,342	1,2782
Organisko vielu oksidēšanai izgāja kalija permangānāts . .	?	0,037
Nātrijs+kalijs aprēķināts kā nātrijs . . . . .	0,0038*)	0,0026
Kalcija jons Ca' . . . . .	0,0945	0,3011
Magnēzija " Mg'' . . . . .	0,0148	0,0317
Ammōnija " NH <sub>4</sub> ' . . . . .	—	zīmes
Ferro " Fe'' . . . . .	0,00004	"
Alumīnija " Al''' . . . . .	0,00023	"
Chlōra " Cl' . . . . .	0,0040	0,0040
Sulfāta " SO <sub>4</sub> '' . . . . .	0,1088	0,7049
Karbonāta " CO <sub>2</sub> '' . . . . .	0,110	0,0893
Nitrāta " NO <sub>3</sub> ' . . . . .	0	0
Nitrāta " NO <sub>2</sub> ' . . . . .	0	0
Kramskābes " SiO <sub>2</sub> . . . . .	0,0034	0,0088

\*) To starpā 1,9 mg kalija.

Kā redzam no 1931. g. augusta mēneša analizēm, ezera ūdens koncentrācija ir 4 reizes lielāka nekā pavasarī, pie kam galvenā minerālizācija ir ģipss, kuŗa kristalli arī pārklāj visas nožuvušās ezera vietas. Pavasarī lielā ūdens laikā ir arī daudz alumīnija pārgājis šķīdumā, un vasarā tas izdalījies, uz ko aizrāda suspendētās vielas, kas atrodas ezera ūdenī un ko viļņi vējainā laikā piedzen pie niedru salīņām. Ludvigs piešķir samērā lielo kalcija saturu ezera ūdenī tiem granīta un gneisa blūkiem, kas atrodas gala morēnas atliekās vienā ezera malā. Tā kā ezera ūdens koncentrācija ir liela, tad smalkākās suspendētās vielas negrimst ūdenī, bet viļņi pārvieto tās no vienas vietas uz otru, kamēr smagākās nogrimst un gaida tālāku sairšanu. No diatomejām E. Rogalis atrada 98 sugas. Lielākais diatomeju vairums pieder dūņu formām.\*) Bieži sastopam arī planktonu formas, kas aizrāda, ka ezers kādu reizi ir bijis dziļāks un lielāks. Ir arī formas, kas norāda uz kādreizējo ezera sakaru ar jūru, kā piem. *Surirella robusta*. Diezgan daudz sastopama *Cyclotella*. Pēc E. Rogāļa pētījumiem, *Cymatopleura elliptica* un *Campylodiscus clypeus* pirmo reizi pie mums atrastas Kaņiera ezerā, jo tagadējos noteicējos nav atrastas. Tuvākas ziņas par Kaņiera ezera diatomejām E. Rogalis publicēs atsevišķā darbā.

\*) *Epithemia spec.* un *Rhapalodia spec.*

Kā rodas Kaņiera ezera dūņas? Parasti pieņem, ka ezera dūņas tiek sanestas no upju ūdeņos suspendētām minerālvielām, uz kuŗām uzkrīt katru rudeni ezera planktons. Caur visiem šiem nogulšņiem izaug ūdens augi, kas ar savām saknēm aiztur peldošas organiskās vielas. Kaņiera ezera dūņu rašanos Doss piešķir tai koprogenai masai, kuŗu izdala daudzās ezera konchilijas. Šie izcelšanās veidi nevar būt par pamatu Kaņiera ezera dūņu cēloņiem, jo mazā Slocenes upīte nevar sanest tos daudzos kv. kilometru dūņu laukus, un ja gliemeži būtu cēlonis, tad to koprogenā masa jau sen būtu saskaldījusies un izzudusi. Galvenais dūņu rašanās cēlonis mums jāmeklē apkārtnes dolomītos un dažos bioķīmiskos procesos ezerā. Ezera gultne un krasts sastāv no dolomītiem, ko erūdē un izmazgā apkārtnes ūdeņi, kas ziemas laikā sasaldē un saplaisina dolomītus. Analizējot šos dolomītus, mēs atrodam:

Mitrums . . . . .	0,03%
CO <sub>2</sub> . . . . .	36,78%
CaO . . . . .	35,55%
MgO . . . . .	17,53%
P <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	zīmes
Mn . . . . .	•
Fe <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	0,42%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	3,95%
SO <sub>3</sub> . . . . .	0,55
SiO <sub>2</sub> . . . . .	1,09 sālskābē šķīstoša
SiO <sub>2</sub> . . . . .	3,68     •     nešķīstoša
Kopā . . . . .	99,58%

Sālskābē nešķīstošo vielu kopējais daudzums 4,85%.

Ļoti liels ir alumīnija saturs Kaņiera ezera krasta dolomītā, ko atzīmējis arī prof. Rozenšteins savās kaļķakmeņu analizēs. Tādu pašu augstu alumīnija saturu uzrāda arī Kaņiera ezera dūņas, ar ko arī pēdējās atšķiras no visām pie mums, kā arī ārzemēs sastopamām dūņām. Tas apstākļis, ka dūņas ir ļoti plastiskas ar it kā recekļveidīgu konsistenci un satur aminos, kas savkārt izsauc alkalisku reakciju, liek domāt, ka alumīnijs varētu atrasties dūņās hidroksīda veidā, bet šīs domas neapstiprinās, jo apstrādājot dūņas ar etiķskābi, alumīnijs nepāriet šķīdumā. Lai tuvāk noskaidrotu šīs alumīnija īpašības, svaigas dūņas tika uzduļķotas ar ūdeni un ik pēc 2 minūtēm duļķainais ūdens noliets. Duļķošanu izdarīja tik ilgi, kamēr ūdens jau pēc



dažu minūšu stāvēšanas noskaidrojās. Procēdūra ilga apmēr. 2 dienas. Savāktais duļķainais ūdens noskaidrojās nedēļas laikā. Savāktās nogulsnes žāvētas un svērtas. To daudzums bija, pārrēķinot uz 1000 gr. pie  $105^{\circ}$  + žāvēto dūņu, 167,8. Pēc izskata mālveidīgi pelēks pulveris. Analizējot to, atrasts

Sastāvs	Kopanalīze %	HCl šķīst. daļa	Nešķīstošā daļa
Mitrums . . . . .	2,04	2,04	—
CaO . . . . .	31,56	31,34	0,22
MgO . . . . .	3,02	1,68	0,34
CO <sub>2</sub> . . . . .	10,76	10,76	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	8,65	0,71	7,94
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,65	0,23	1,42
Mn . . . . .	zīmes	—	—
SO <sub>3</sub> atlikums . . . . .	3,17	0,05	3,12
SiO <sub>2</sub> . . . . .	25,64	—	25,64
Kopā . . . . .	85,49	46,81	38,68
Organ. vielas . . . . .	11,40	—	—
Kopā . . . . .	96,89		

Alumīnija saturs mūsu dažādās mālu šķirnēs svārstās starp 15—20%. Apskatot augšā minēto analīzi, jāatzīst, ka šis ar atduļķošanas paņēmieniem no dūņām atšķirtais pulveris satur apm. no 50% māla. Atlikušā daļa lielāko tiesu veidojas no kalcija karbonāta. Tā kā tādās mālu daļas turējās ilgi suspensijā un saturēja daudz dzelzs oksīda, kas atrodas arī dolomītā, tad arī ir saprotams, ka dolomītam sairstot, tā māla daļiņas tik ilgi suspendētas ar sāļiem koncentrētā ūdenī, kamēr ezera vilņi tās nepiestumj pie sāļņu malām. Katru vasaru var novērot tādu jaunu nogulšņu izcelšanos. No māla ar atduļķošanu atsvabinātās nogulsnes tika apstrādātas ar konc. HCl un vāritas ar H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> un izmazgātas ar ūdeni, lai atsvabinātu tās arī no kalcija, magnēzija karbonātiem un organiskām vielām. Apskatot mikroskopā balto pulveri, var redzēt, ka tas pastāv no krama skābes, kvarca un diatomeju kristalliēm. Lai atšķirtu šos krama skābes veidus, tika pagatavots koncentrēts dzīvsudraba bijodīda šķīdums ar īp. sv. 2,3. Šinī šķīdumā iebērtais pulveris tika centrifugēts, pie kam tas sadalījās 2 daļās. Kvarcs, kuŗa īpatnējais svars pārsniedz 2,3, nogulsnējās, bet diatomejas ar mazāku īpatnējo svaru peldēja virsū. Nodalot un sverot abus slāņus, izrādījās, ka diatomeju krama skābe

bija 76% un kvarca 24%. Apstrādājot tāpat mālveidīgo pulveri, kas iegūts izduļķošanas ceļā, dabūjam atkal krama skābi ar zemāku par 2,3 ipatnējo svaru. Tā tad šī krama skābe ir diatomeju krama skābe, ko pastiprināja arī mikroskopiskā izmeklēšana. Katrā ziņā no Kaņiera dūņu krama skābes 70—80% pieder diatomeju krama skābei; pārējā ir smilšu kvarcs, ko vējš uzpūtis.

No kurienes gan var rasties dūņu sārmainā reakcija un liels aminu saturs? Daži pētnieki aizrāda, ka molluskas izdala ammōnija karbonātu. Tas varētu būt viens cēlonis, jo mollusku ezerā ir ļoti daudz. Mēs atradām arī otru cēloni, kas saistīts ar baktērijām. Kaņiera ezera dūņu virsējais slānis apm. 30 cm dziļumā ir parasti ar neutrālu jeb vāji sārmainu reakciju, bet ja dūņas nav pārklātas ar ūdeni, it sevišķi karstā laikā, tad bieži sastopama skāba reakcija, pie kam jauni ar ogļhidrātiem bagāti Phragmites asni sāk rūgt un izdala smaku, kāda novērojama, kāpostiem rūgstot. Tiešām tādos rūgušos asnos var arī atrast piena skābi. Mēs izolējām dažas baktērijas no skābā un sārmainā slāņa. Abos slāņos atrasts *B. mycoides*. No sārmainām dūņām izolētas bez tam vēl 4 baktērijas. Tā kā dūņu baktērijas vispār vēl maz pētītas, tad arī viņu aprakstu neizdevās literatūrā atrast, un tādēļ minēšu no sārmainām dūņām izolēto baktēriju īpašības.

Mikrobu nosaukums	Paš-kustība	Sporas	Krāsa pēc Grama	Žel. sašķ.	Pigmen-ta izd.	Piezīme
<i>Bac. mycoides</i> Flügge . . . . .	—	+	+	+	—	—
<i>Bac. I. stabīli</i> . . . . .	—	+	—	+	tumši brūns	Kolōnijas pilienvēidr-gas ar spīd. virsu.
<i>Bac. II.</i> . . . . .	—	+	—	—	—	Kolōn. rozetei fakult. aerob.
<i>Bac. III.</i> . . . . .	—	—	—	—	—	—
<i>Bac. IV.</i> . . . . .	+	—	—	+	—	—

Sevišķu vērību pelna alkalisko dūņu baktērijas Nr. II. Nr. IV izdalās alkalijas ar aminu smaku, Nr. III tādas smakas nav.

Lai noskaidrotu reakcijas pārvēršanu, mēs izdarījām šādus mēģinājumus. 5 cm<sup>3</sup> sterilā buljonā, kuŗa alkalitātes neutrālizēšanai iz-gāja 1,35 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  n HCl, titrējot no mikrobiretas un lietojot metil-sarkanumu par indikātoru, mēs uzpotējām izolētus no alkaliskām, kā

arī no skābām dūņām mikrobus, un pēc 6 dienu stāvēšanas istabas t<sup>o</sup> atkal titrējām buljonu alkalitāti. Alkalisko dūņu baktērijas deva šādus rezultātus:

5 cm <sup>3</sup> buljona pirms mēģinājuma patēreja	neutrālīzešanai	1,35 cm <sup>3</sup> n/10 HCl
pēc 6 dienām buljons ar <i>B. mycooides</i>	"	1,36 " "
" 6 " " " <i>B. Nr. 1.</i>	"	1,35 " "
" 6 " " " <i>B. Nr. 2.</i>	"	1,65 " "
" 6 " " " <i>B. Nr. 3.</i>	"	1,35 " "
" 6 " " " <i>B. Nr. 4.</i>	"	1,60 " "

#### Skābo dūņu baktērijas.

5 cm <sup>3</sup> buljona pirms mēģinājuma patēreja	neutrālīzešanai	135 cm <sup>3</sup> n/10 HCl
pēc 6 dienām buljons ar <i>B. mycooides</i>	"	1,36 " "
" 6 " " " <i>B. Nr. 1.</i>	"	1,25 " "
" 6 " " " <i>B. Nr. 2.</i>	"	1,34 " "
" 6 " " " <i>B. Nr. 3.</i>	"	1,35 " "
" 6 " " " <i>B. Nr. 4.</i>	"	1,00 " "
" 6 " " " <i>B. Nr. 5.</i>	"	0,95 " "
" 6 " " " <i>B. Nr. 6.</i>	"	1,45 " "

Izmeklējot dūņas, lai atrastu anaerobus mikrobus, mēs tās iepotējām Beyerinck'a agarā, pie kam pēc 12 dienām radās dūriena vietā agarā melnas, pēc sērūdeņraža smirdošas svītras, kas saturēja Beyerinck'a *Spirillum desulfuricans*.

Lai gan baktērioloģiska dūņu pētīšana vēl nav noslēgta, tomēr varam sacīt, ka dūņās norit enerģiski bioķīmiski procesi. Dūņu baktērijas ir maz jūtīgas pret dūņu reakciju. Tā vāji skābās dūņās atrodas baktērijas, kas bija indiferentas pret alkalijām, kas alkalitāti pavairoja, un arī tādas, kas to pazemināja, radot skābes. Alkaliskās dūņas turpretim skābes radošās baktērijas neatradām, bet bija gan tādas, kas palielināja alkalitāti un producēja aminos. Bez tam dūņās atrodams arī sērūdeņraža producētājs *Spirillum desulfuricans*. Šos ķīmiskos procesus varam izskaidrot šā. Daļa no aminiem, ko mikrobi ražo, saista skābes un sērūdeņradi. Tādēļ brīvo aminu, dūņas pārdēstīlējot ar ūdens garaiņiem, aizvien bija mazāk nekā tad, kad dūņas pasārmojam. Kā olbaltumvielas bakterijām varēja noderēt tā lielā gliemežu masa, kas atrodas dūņās un ko tā ieslēdz. Tā kā dolomīts ezera apkārtnē satur dzelzi, kas atrodas arī dūņās, tad sērūdeņradis alkaliskā vidē, iedarbojoties uz to, radīja arī tumši zaļo sēra dzelzi.

Bez ķīmiskām dūņu īpašībām liela nozīme balneoloģijā ir arī dūņu fizikālām īpašībām un sevišķi dūņu siltumvadības spējai un konsistencei. Siltumvadības spējas noteicām pēc Kionka metodes. Dūņas sasilda līdz 60—70° un ievieto stikla traukā, kuŗa diametrs ir 14 cm un augstums 23 cm. Siltuma konvekcijas novērošanai lieto 2 termometrus, kuŗus ieliek dūņās 6 cm dziļumā. Vienu termometru ievieto trauka vidū, otru 6 cm tālāk un 1 cm no trauka malas. Katras 10 minūtes nolasa temperatūras gradus. Iegūtie rezultāti, atzīmējot diferenci, ir sakopoti tabulā:

Novērotā temperatūra.

Laiks	t° trauka malā	t° trauka vidū	Diference
4,20 . . . . .	69,1°	75,0°	5,9°
4,30 . . . . .	64,9°	74,0°	9,1°
4,40 . . . . .	61,5°	73,0°	11,5°
4,50 . . . . .	58,2°	71,0°	12,8°
5,00 . . . . .	55,9°	69,8°	13,9°
5,10 . . . . .	53,6°	66,5°	12,9°
5,20 . . . . .	51,5°	64,2°	12,7°
5,30 . . . . .	49,7°	62,2°	12,5°
5,40 . . . . .	47,8°	60,0°	12,2°
5,50 . . . . .	46,2°	58,0°	11,8°
6,00 . . . . .	44,6°	56,3°	11,7°
6,10 . . . . .	43,3°	53,8°	10,5°
6,20 . . . . .	41,1°	50,5°	9,5°
6,30 . . . . .	40,0°	49,0°	9,0°
6,40 . . . . .	38,8°	47,5°	8,7°
6,50 . . . . .	37,9°	46,2°	8,3°
7,00 . . . . .	36,3°	44,0°	7,7°
7,10 . . . . .	35,5°	43,0°	7,5°
7,20 . . . . .	34,4°	41,5°	7,1°

No šiem datiem redzam, ka dūņu atdzišana no 73 līdz 53° prasa 1½ stundas un diference starp ārējo un vidus vannu ir 10—13°. Temperatūras krišanai no 50 līdz 40° vajadzēja stundu laika, un 7° diference svārstījās ap 7°—9°.

Klīniskā virzienā dūņas vēl nav pētītas, izņemot dažus gadījumus, kad dūņas tika lietotas reumatisma ārstēšanai ar labiem panākumiem. Analizējot ūrinu, tādiem reumatīkiem, kas lietoja dūņas, pirms un pēc lietošanas, varējām redzēt jau otrā dienā lielu mīzāl-

skābes izdalīšanās pavairošanos. Plastiskā konsistence, sliktā siltuma vadības spēja, lielais amīnu saturs, brīvais un sulfīdu sērs, tāpat arī ģipsa, alumīnijs un dzelzs saturs norāda uz to, ka šīm dūņām piemīt terapeitiskas īpašības, kurām vēl pievienojas baktēriju vielu maiņu produkti. Interessants ir arī lielais diatomeju krama skābes saturs, kas nekur nav tādā daudzumā atzīmēts. Šai krama skābei līdz ar amīniem ir kairinošas īpašības, kas ir ļoti vērtīgas dūņu terapijā.

Izmantojot Kaņiera dūņas balneoloģijā, netiekvien Ķemerī kļūtu bagāti vēl ar vienu dziedināšanas līdzekli, bet mēs dūņas varētu arī eksportēt, kā to dara čechi ar savām Pystyan'a dūņām.

Sakopojot šo pētījumu rezultātus, mēs redzam, ka Kaņiera ezers ir aizauģošs ezers ar vairāk kvadrātkilometru lielu dūņu lauku, kurā dūņas atrodas 1,5—5 m dziļumā.

2. Dūņas ir ļoti vienmērīga, plastiska un pa daļai kolloīdāla masa, kas ieslēdz daudz mazu gliemezišus. Šīs dūņas pieder pie tā sauktā ezera dūņu tipa, izņemot neredzamas vietās apakšējo slāni, kur atrodas dažus cm bieza Phragmites kūdra, kāda ir arī pašā virsslānī 25—50 cm biežumā, kas izceļas, spēcīgi augošām niedrām pār kūdrojoties.
3. Kaņiera dūņas atšķiras no citām dūņām ar savu sārmaino reakciju un lielo amīnu saturu, kas pa daļai ir saistītā veidā. Bez tam vēl dūņas ir bagātas ar kalcija sulfāta dzelzs un alumīnijs savienojumiem un sulfīda sēru.
4. Mikroskopiskā izmeklēšanā redzam ģipsa, kalcīta kristallus un ļoti daudz diatomeju, kas pieder pie jūras dūņu un saldūdeņu formām. Diatomeju kramskābe aptver ap  $\frac{3}{4}$  no visas dūņu kramskābes.
5. Dūņas izceļas no apkārtnes dolomītiem, kas atmosfāras ietekmē sairst, it sevišķi ziemas laikā. Viņu mālveidīgās, ūdenī izduļķotās sastāvdaļas tiek koncentrētā ezera ūdenī šķīrotas un ar viļņiem aiznestas pie salīņu malām.
6. Dūņās norit dažādi bioloģiskie procesi. Augšējā slānī karstā laikā, kad ūdens izžūst un Phragmites saknes iznīkst, rodas šo augu jaunos, ar oglekļa dioksīdu bagātos asnos skāba rūgšana. Starp citām vielām ir arī pienskābe. Dziļākos slāņos atrodas mikrobi,

kas izdala aminos, kas ir pamats dūņu sārmainai reakcijai. Šais slāņos norit arī desulfurējošo mikrobu darbība, kas izdala no ģipsa sērūdeņradi ( $H_2S$ ).

7. Plastiskā dūņu konsistence, sliktā siltuma vadības spēja un spēcīgi ādu kairinošie amini, kā arī diatomeju kramskābe, brīvais un sulfidsērs, kā arī ģipss, alumīnija un dzelzssavienojumi norāda, ka dūņām piemīt liela dziednieciska spēja.

8. Izpētot dūņas klīniskā virzienā un izmantojot to lielo daudzumu, mēs varam iegūt no Kaņiera dūņām ne mazākas bagātības kā čechi no Pystyan'a dūņām, kuŗas tie eksportē pat uz Austrumāziju un Japānu.

Iesniegts fakultātei 1933. g. 20. decembrī.

## Untersuchungen über den Schlamm des Kaņieris-Sees.

Von Prof. mag. pharm. J. Kupzis.

### Zusammenfassung.

Die frühere Meinung, dass das Moor und der Seeschlamm ihre Heilwirkung nur der schlechten Wärmeleitung verdanken, muss jetzt fallen gelassen werden, denn die Untersuchungen der letzten Jahre haben ergeben, dass diese Naturheilmittel eine ganze Reihe stark aktiver Substanzen enthalten, die von der Entstehung des Schlammes und Moores und von verschiedenen biochemischen Prozessen abhängig sind. Ganz besonders reich an Heilmoor und Heilschlamm ist Lettland, wo ihre Entstehung durch die Devondolomite und Gypslager beeinflusst wird. Das Heilmoor ist gewöhnlich Phragmites-Torf mit Gypswasser mineralisiert. Durch Einwirkung desulfurierender Bakterien wird das Kalziumsulfat reduziert, wobei Schwefel, Schwefelkalzium und Schwefelwasserstoff entstehen. Ein Teil der Humussubstanz wird aber in Kalziumhumat verwandelt. Gewöhnlich ist das Heilmoor von neutraler Reaktion. Im Liepājas See wird dieser Phragmites-Torf vom Meerwasser überflutet, das ihn mit Kalzium, Magnesium- und Natrium-Chloriden mineralisiert. Anderer Art ist der Schlamm von Kaņieris-See, der etwa 5 Kilometer von Kemerī entfernt ist und einen verwachsenden See darstellt. Der Seegrund und die Ufer bestehen aus Dolomit. Auf diesem Grunde befindet sich eine mehrere Quadratkilometer grosse, 1—5 Meter tiefe, graue, nach Schwefelammonium riechende Schlammschicht. Diesen Schlamm habe ich mit den Kandidaten der Pharmazie Kalniņš, Jeger und Rogal untersucht und dabei folgendes gefunden.

Der Schlamm stellt eine gleichmässige, plastische, kolloidale, nach Schwefelammonium riechende Masse dar, die viele kleine Conchylien einschliesst. Unmittelbar auf den Dolomiten liegt stellenweise Phragmites-Torf, welcher auch in der oberen Schicht 25—50 cm tief vorhanden und durch Vertorfung der üppig wachsenden Phragmites entstanden ist.

Der Schlamm des Kajieris-Sees unterscheidet sich von allen anderen Schlammarten durch seine stark alkalische Reaktion und seinen grossen Amingehalt, der zum Teil gebunden ist. Ausserdem findet man in ihm viel Kalziumsulfat, Eisen und Aluminiumverbindungen und Sulfidschwefel.

Bei der mikroskopischen Untersuchung sieht man Gyps- und Kalzitkristalle und sehr viel Diatomeen, die sowohl den Meeres- wie auch den Süsswasserformen angehören.

Drei Viertel der Kieselsäure entstammen der Diatomeen. Der Schlamm entsteht aus den Dolomiten der Umgegend, welche unter dem Einflusse der atmosphärischen Niederschläge und der Winterkälte zerfallen. Ihre lehmartigen, im Wasser aufgeschlämmten Bestandteile werden in dem viele gelöste Salze enthaltenden Seewasser von gröberem Teilen geschieden und von den Wellen zu den sich im See befindenden Inseln hingeschoben.

Im Schlamm vollziehen sich verschiedene biochemische Prozesse. In den oberen Schichten entwickeln sich in der heissen Sommerzeit, wenn das Wasser austrocknet und die Wurzelstöcke des Phragmites zu Grunde gehen, in den jungen Sprossen der genannten Pflanzen, die an Kohlehydraten reich sind, eine saure Gärung. Unter anderen Säuren ist auch Milchsäure vorhanden. In den tieferen Schichten entwickeln sich Mikroben, die Amine produzieren, und diese sind der Grund der alkalischen Reaktion. An diesen Schichten geschieht auch die Reduktion des Gypses und die Ausscheidung des Schwefelwasserstoffes.

Die plastische Konsistenz, schlechte Wärmeleitung und die hautreizende Eigenschaft der Amine, wie auch der Diatomeen-Kieselsäure, der freie und der Sulfid-Schwefel Gips, Aluminium- und Eisenverbindungen weisen darauf hin, dass dem Schlamm des Kajieris-Sees grosse therapeutische Eigenschaften zukommen.



## Starptautiskā ķīmijas dokumentācijas organizēšana.

Jautājums par dokumentāciju pēdējā laikā tapis ļoti svarīgs. Zinātniski un tehniski raksti visās malās vairojas tik lielā mērā, ka arvienu paliek grūtāk atrast to, ko meklē. Daudzas iestādes pastāvīgi nodarbojas ar dokumentu reģistrēšanu, šķirošanu un izplatīšanu. Ir nepieciešama šo iestāžu darbības starptautiska saskaņošana, lai tām atvieglinātu mērķu sasniegšanu.

Zīmējoties uz ķīmiju — tiklab tiro kā lietišķo, pirmais solis šai ziņā jau sperts, nodibinot 1932. g. uz starptautiskas konvencijas pamata Starptautisko ķīmijas biroju (L'Office International de Chimie), kuŗa sēdeklis atrodas Parīzē.

Šā biroja pirmais uzdevums bija sasaukt starptautisku ekspertu apspriedi, kuŗā piedalījās šādas personas: F. Donker Duyvis, Patentu padomes loceklis Hāgā; P. Dutoit, universitātes profesors Lozannā; F. Haber's, Ķeizara Vilhelma institūta direktors Berlīnē; E. Hauser's, Zinātņu akadēmijas loceklis Madridē; Ch. Marie, Starptautiskās konstantu komitejas ģenerālsekretārs Parīzē; N. Parravano, Itālijas nacionālās ķīmijas komitejas priekšsēdis Romā; G. Penny, Beļģijas ķīmisko rūpniecību savienības priekšsēdis Briselē; J. C. Philip's, Imperial College of Science and Technology profesors Londonā.

Šī ekspertu apspriede noslēdzās ar lēmumiem, kas nosprauž trīs principiālus biroja uzdevumus:

- 1) Visiem ieinteresētiem radīt pieeju jau esošiem ķīmijas dokumentiem, kas sakopoti dažādos dokumentācijas centros, arhīvos un kolekcijās.
- 2) Jaunu dokumentu publicēšanu virzīt tā, lai būtu atvieglināta to reģistrēšana, uzglabāšana un izplatīšana, lietājot paņēmienus, kas atzīti par vislabākajiem.
- 3) Nodrošināt ķīmijas un citu zinātņu dokumentācijas koordinēšanu vispasaules mērogā.

Tādā kārtā dokumentācijas lietātāji redzēs realizējamies sistematiski un arvien plašāk un pilnīgāk pasaules apmēros praktisku un racionālu ķīmijas dokumentācijas organizāciju, kas spējīga piemēroties arvien labāk viņu prasībām.

## L'organisation internationale de la documentation chimique.

Les questions relatives à la documentation ont pris, au cours de ces derniers temps, de plus en plus d'importance. Les documents scientifiques et techniques se multiplient de toute part en un nombre tel qu'il devient toujours plus difficile d'en tirer la substance utile à l'intention des chercheurs. Beaucoup d'institutions s'occupent d'une façon permanente de l'enregistrement, du classement et de la diffusion de la documentation. La coordination des activités respectives de ces institutions sur une base internationale est devenue nécessaire pour leur permettre de rester en mesure d'assurer leur tâche.

En ce qui concerne le domaine chimique un pas en avant a été fait en 1932, sur le plan scientifique et technique, par l'entrée en action de l'Office International de Chimie, créé par convention internationale et dont le siège est à Paris.

Son premier acte a été la convocation d'une Conférence d'Experts, qui réunissait les personnalités suivantes: MM. F. Donker Duyvis, membre du Conseil des Brevets, La Haye; P. Dutoit, professeur à l'Université de Lausanne; F. Haber, directeur du Kaiser Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin; E. Hauser, membre de l'Académie des Sciences, Madrid; Ch. Marie, secrétaire général du Comité international des Tables Annuelles de Constantes, Paris; N. Parravano, académicien d'Italie, président du Comitato Nazionale di Chimica, Rome; G. Peny, président de la Fédération des Industries Chimiques de Belgique, Bruxelles; J. C. Philip, professeur à l'Imperial College of Science and Technology, Londres.

Les travaux de cette Conférence d'Experts ont abouti à l'adoption d'un certain nombre de recommandations fixant les trois tâches principales de l'Office:

I. Rendre accessible à tous les intéressés la documentation déjà existante et accumulée dans les divers centres de documentation, dépôt et collections.

II. Canaliser la documentation chimique en cours de production, dans des voies facilitant son enregistrement, sa conservation et sa diffusion, par les méthodes reconnues les meilleures.

III. Assurer la coordination entre la documentation relative à la chimie et celle concernant les autres connaissances scientifiques, dans le champ de la documentation universelle.

Grâce à ces diverses actions, les usagers de la documentation verront se réaliser systématiquement et progressivement dans le monde, une organisation pratique et rationnelle de la documentation chimique, susceptible de s'adapter de mieux en mieux à leurs besoins.

Dažu saslapētāju un biezekļu ūdens šķīdumu  
virsmas spriegumi.

*Fr. Kronbergs.*

Audumu izraibošanu dažādās krāsās panāk vai nu ar velteņu iespiežamām mašīnām, vai arī ar roku klišeju, sietu šablonu, vai aérografa palīdzību.

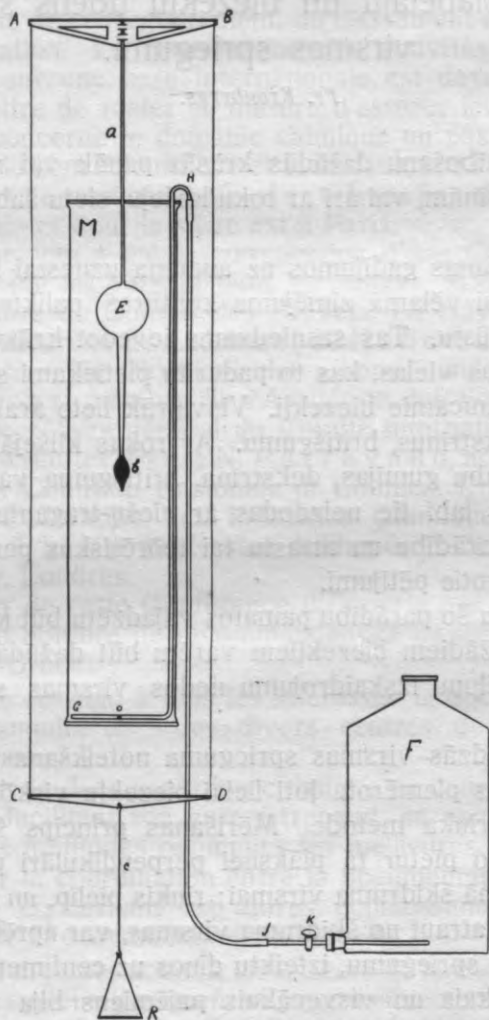
Visos iespiešanas gadījumos uz auduma uznestai krāsai ir jābūt tā sagatavotai, lai vēlāmā zīmējuma kontūras paliktu pēc iespējas asas, bet ne izplūstu. Tas sasniedzams ievdot krāsvielas šķīdumā vai suspensā tādas vielas, kas to padarītu pietiekami stīgru, viskōzu. Šīs vielas ir tā saucamie biezekļi. Visvairāk lieto arābu gumiju, tragantu, cietes, dekstrīnus, britišgumu. Ar rokas klišejām izdodas labi iespiedumi ar arābu gumijas, dekstrīna, britišguma vai to maisījumu palīdzību, bet tik labi tie neizdodas ar ciešu-traganta biezekli. Lai noskaidrotu šo parādību un atrastu tai teorētiskus pamatojumus, izdarīti šeit raksturotie pētījumi.

Likās, ka visu šo parādību pamatos vajadzētu būt kādām virsmas īpašībām, kas dažādiem biezekļiem varētu būt dažādas. Radās jautājums, vai šo cēloņu izskaidrojumu nedos virsmas spriegumu noteikšana.

Apskatot daudzās virsmas sprieguma noteikšanas metodes, bija jāizvēlas tāda, kas piemērota ļoti lielai biezekļu viskōzītātei, un par labāko izrādījās riņķa metode. Mērīšanas princips šāds: noteikta lieluma riņķim, ko pietur tā plāksnei perpendikulāri pavedieni, liek pieskarties pētījamā šķīduma virsmai; riņķis pielīp, un mērijot spēku, ar kādu riņķi var atraut no šķīduma virsmas, var aprēķināt pētījamā šķīduma virsmas spriegumu, izteiktu dinos uz centimetru.

Visvienkāršākais un visvecākais pajēmiens bija tāds, ka riņķi piekāra vienam analītisko svaru kausam, bet uz otra lika atsvariņus, kamēr riņķis notrūka no šķīduma virsmas. Atraušanai vajadzīgais

svars bija meklētais lielums. Šo metodi padarīja daudz ērtāku un ātrāku Lecomte de Noüy'a<sup>1)</sup> konstruētais tensimētrs. Ar šo aparātu, kas dibinās uz mērījamā spēka nolasišānu pēc noteikta tērauda stiepuļes virpes leņķā, ir iespējams ļoti īsā laikā, dažās minūtēs, izdarīt virsmas sprieguma noteikšanu. Mūsu laborātorijās tāda aparāta nav, tāpēc vajadzēja meklēt izeju citā virzienā. Radās doma izdarīt spēka mērījumus ar aparātu, kas būtu vienkāršs, lēts un pašu līdzekļiem pagatavojams. Tādu aparātu izdevās konstruēt, dibinoties uz aerometra principa.



Aparāta attēls.

E ir speciāls šim nolūkam pagatavots areometrs ar tievā caurulē ievietotu skālu a un dzīvsudraba rezervuāru b. Areometrs peld ūdenī, kas atrodas cilindrā M. Ūdeni var pielaist un izlaist ar stikla caurules GH palīdzību, savienotu ar gumijas šļūteni HJ, krānu k ar tūbusa pudeli F, ko paceļot vai nolaižot, var likt ūdenim tecēt pa caurumiņiem o, kas atrodas abās stikla caurules pusēs, cilindrā iekšā, vai no tā ārā; tecēšanas ātrumu rēgulē ar krānu k. Areometrs ir savienots ar riņķi R ar divām tievām aluminiņa stiepulēm AC un BD, aluminiņa fermām AB un CD un stiepuļi c. Riņķis R ir izgatavots no nerūsošā V2A tērauda stiepuļes, kam piemērināta tāda pati nedaudz tievāka, saliekta lociņā, piekārtā stiepuļi c. Nolaižot zemāk ūdens līmeni cilindrā M, areometrs E un līdz ar to gredzens R arī nolaižas zemāk; laižot cilindrā ūdeni, gredzens un areometrs ceļas uz augšu. Ja gredzenu apsloga ar kādu svaru, tad areometrs grimst ūdenī tik tālu, kamēr skālas a izspiestais ūdens tilpuma svars nebūs vienāds ar gredzenam pielikto slodzi. Šādā veidā tika kalibrēta skāla. Ūdens temperatūra cilindrā M bija 18—22°C. Tika izdarīta skālas kalibrēšana arī pie 10°, 15°, 20°, 25° un 30° C, bet skālas ieprīme pie tās pašas slodzes jūtami nemainās, kaut gan nullpunkts stipri mainās, E centrālās daļas lielā tilpuma dēļ.

Virsmas spriegums  $\gamma$  pēc Lecomte de Noüy'a tiek izteikts ar šādu formulu:

$$\gamma = \frac{m \cdot g}{2L}, \text{ kur}$$

m — nolasītais svars,

g — gravitācijas konstante un

L — gredzena aploka garums.

Gredzena aploks nav tik viegli izmērijams: tas var atšķirties no ideāla riņķa, kādēļ bija jāizvēlas cits ceļš, proti, tika noteiktas areometra ieprīmes destillētam ūdenim dažādās temperatūrās, pieņemot  $\gamma$  jau par zināmu lielumu no fizikālām tabulām<sup>2)</sup>. Formula tad ir  $2L = \frac{mg}{\gamma}$ .

Mērījumus izdarīju temperatūrās 15°, 20° un 25° C. Katrs rezultāts ir vidējs no 3—5 nolasījumiem.

I. tabula.

	t°	Iedaļas	$\gamma$	Faktors F
Destillēts ūdens	15°	102,25	73,49	0,718
	20°	101,75	72,75	0,715
	25°	101,00	71,97	0,713

Atmetot faktorā trešo ciparu,  $F = 0,71$ . Ar šā faktora palīdzību aprēķināti visi tālākie nolasījumi, un rezultāti izteikti dinos uz centimetru.

Aparāta precīzija.

$$\gamma = a \cdot F, \text{ kur}$$

$a$  = iedaļas un  $F$  = faktors;

$$\Delta\gamma = a\Delta F + F\Delta a$$

$$\text{ja } a = 100,$$

$$\Delta a = 0,25,$$

$$F = 0,71,$$

$$\Delta F = 0,01,$$

tad  $\Delta\gamma = 100 \cdot 0,01 + 0,71 \cdot 0,25 = 1,1$ .

Tā tad precīzija ir ap 1 dinu uz centimetru. Mērijumiem tehniskām vajadzībām ar tādu precīziju var apmierināties.

Pārbaudot virsmas spriegumu glicerīnam ar īpatnējo svaru 1,230 pie  $t^0 = 20^\circ\text{C}$ , atradu  $\gamma = 65,2$  dina/cm; tabulās  $\gamma = 65,05$  dina/cm, — sakrišana ļoti laba. Noteicot virsmas spriegumu organiskiem šķīdinātājiem, kā  $\text{CCl}_4$ , rezultāti vairs nebija tik labi.

Piem.  $\text{CCl}_4$   $\gamma = 28$  dini/cm, pēc tabulām  $\gamma = 26,7$  dina/cm. To varētu izskaidrot ar stipru tetrachlōroglekļa iztvaikošanu jau parastajā temperatūrā, kam seko stipra virsmas atdzišana, kādēļ arī rezultāti ir lielāki. Tādu pašu iznākumu varēja novērot arī spirta, chlōroforma, benzola gadījumā.

Pirms mērit virsmas spriegumus biezekļu ūdens šķīdumiem, saslapētājiem klātesot vai neesot, bija jānosaka virsmas spriegumi saslapētāju šķīdumiem ūdenī. Līdz šim tādus mērijumus ir izdarījuši Kinds un Auerbachs 1926. gadā ar stalagmometru, pie kam rezultāti nav izteikti ar virsmas spriegumu, bet gan ar pilienu skaitu; jo tas ir lielāks, jo mazāks virsmas spriegums. 1927. g. P. Kraiss (Krais) un Gencels (Genzel)<sup>3)</sup> izdarījuši tādus mērijumus šķīdumiem, saturošiem 0.5%—2% dažādus saslapētājus. Vēlākā laikā A. Lotermozers (Lottermoser) un F. Stolls<sup>4)</sup> noteikuši virsmas spriegumus dažādiem tauku rindas alkoholu sērskābo esteru šķīdumiem, jemot vielas — esterus — ķīmiski tīras. Daudzo jaunākā laikā pazīstamo saslapētāju galvenā sastāvdaļa ir jau minētie esteri. Ed. Smiss (Smith)<sup>5)</sup> noteicis pagājušā gadā virsmas spriegumus dažiem saslapētājiem, neminot to nosaukumus, kā arī Marseļas ziepju šķīdumiem. Beidzot E. Lederers<sup>6)</sup>

γ dimi/cm

II. tabula.

t° = 20°

Koncentrācija %	Alizarīne  a	Oxyvol RK	Oxyvol RK dopp. konc.	Florantī M	Nekal BX sauss	Leonī S	Humectol C	Laventīn BL	Laventīn KB	Lencal šķidrāis	Intrazol	Igepon T mikļa	Igepon AP extra	Marseļas zīlepes	Pec E. Lederera <sup>b)</sup>						E. Smith <sup>a)</sup> Marseļas zīlepes t = 25°		
															A		T						
															a*	b	a	b					
0,001	57,9	66,3	66,4	69,4	69,2	69,5	51,8	66,0	69,9	69,6	70,3	51,8	51,8	62,5	—	—	—	—	—	—	—	—	
0,01	45,5	49,4	49,8	55,6	58,2	58,2	41,9	57,7	61,1	55,7	64,1	35,5	36,5	39,4	69,5	44,5	66,6	43,3	—	—	—	—	33,9
0,02	43,3	47,8	47,0	52,3	53,6	56,8	41,2	55,4	55,4	48,3	57,7	33,4	32,0	37,2	65,8	42,0	59,5	41,1	—	—	—	—	30,6
0,05	42,6	45,7	44,1	46,9	48,6	51,6	39,9	50,4	41,0	41,3	50,6	33,2	32,3	29,8	49,0	34,3	44,0	38,9	—	—	—	—	26,9
0,1	41,9	43,7	42,9	44,5	43,6	48,2	39,0	44,0	40,5	37,3	47,6	33,4	31,8	29,1	33,3	30,8	37,8	37,8	—	—	—	—	26,7
0,2	41,5	41,2	39,6	39,6	38,0	48,1	38,5	40,0	36,7	34,4	45,5	33,3	31,4	28,4	—	—	—	—	—	—	—	—	26,7
0,3	41,2	40,8	39,4	35,9	35,7	47,4	37,6	38,9	34,8	33,7	44,7	33,2	31,6	28,4	—	—	—	—	—	—	—	—	26,9
0,5	40,1	39,2	38,5	34,7	32,6	46,5	37,4	37,6	33,0	33,4	44,2	33,4	31,4	28,7	30,9	29,5	32,1	31,7	—	—	—	—	27,3
1,0	38,7	38,0	36,9	33,1	32,5	45,4	37,5	35,8	32,3	33,3	43,7	33,2	31,0	28,8	29,2	29,0	31,7	30,0	—	—	—	—	—
2,0	37,3	35,5	33,9	32,7	32,4	44,4	37,2	35,1	34,4	32,7	43,3	33,2	31,2	30,5	29,2	27,5	30,5	29,6	—	—	—	—	—
3,0	36,9	33,5	33,3	32,7	32,4	44,3	37,0	34,8	34,8	32,3	43,3	33,4	31,2	31,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4,0	36,7	33,1	33,0	32,7	32,3	44,2	37,0	34,8	34,4	32,7	43,0	33,2	30,2	31,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5,0	36,5	32,2	31,4	32,8	32,3	44,2	36,2	34,4	34,4	32,0	43,0	33,4	29,8	31,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10,	36,4	31,8	31,1	31,5	32,3	44,2	35,9	34,4	34,8	32,0	43,0	—	—	33,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Konc.	34,1	30,6	31,4	28,2	—	—	35,5	34,1	35,1	39,0	41,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

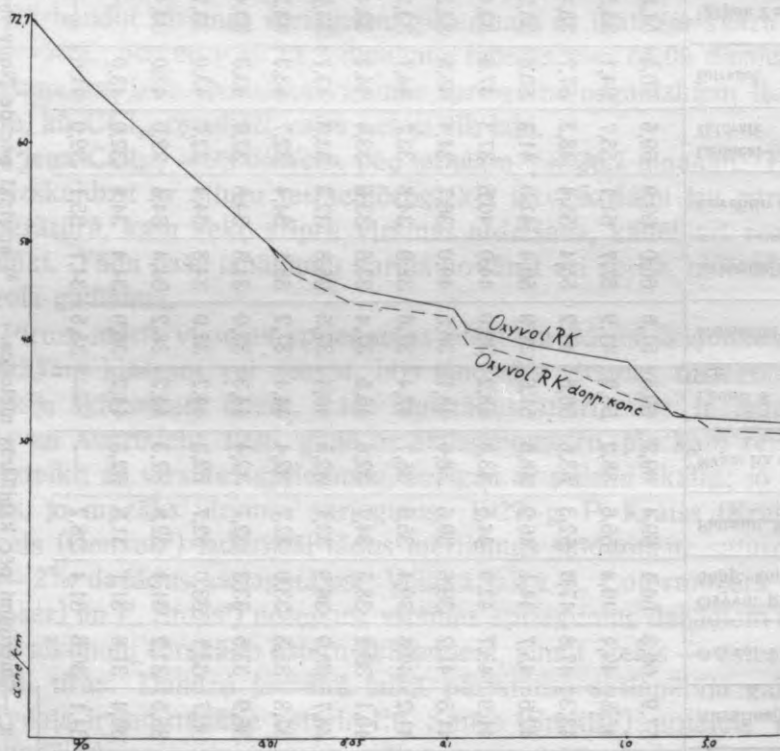
\*) a — mērījumi pēc kapilārās metodes.    b) ar rīnīti pēc de Noüy metodes.

b — " ar Traubes stalagmometru.

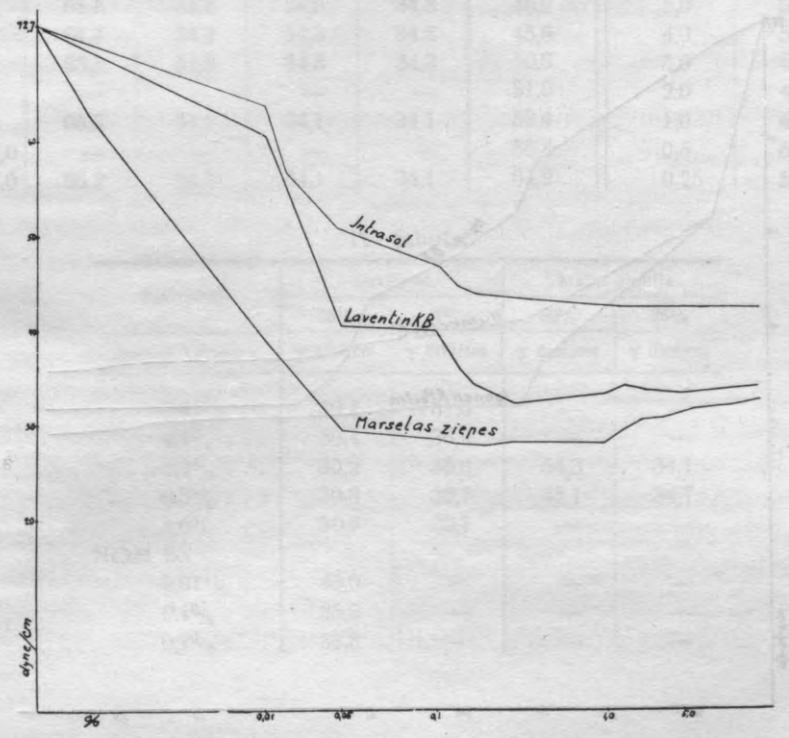
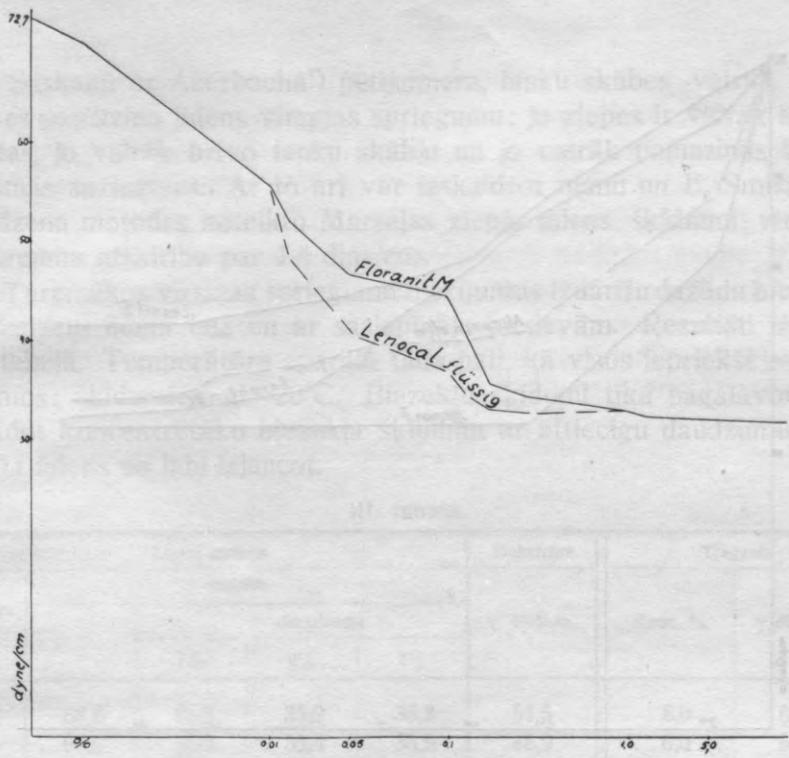
mērījis virsmas spriegumus diviem moderniem saslapētājiem: igeponiem A un T, lietojot kapilāro un Traubes stalagmometra metodes. Viņa iegūtie rezultāti koncentrācijās no 0,01%—0,1% ir ļoti atšķirīgi, tālākie vairāk vai mazāk sakrīt. Lederera mērījumu rezultātus pievienoju iepriekšējā lappusē ievietotai II. tabulai.

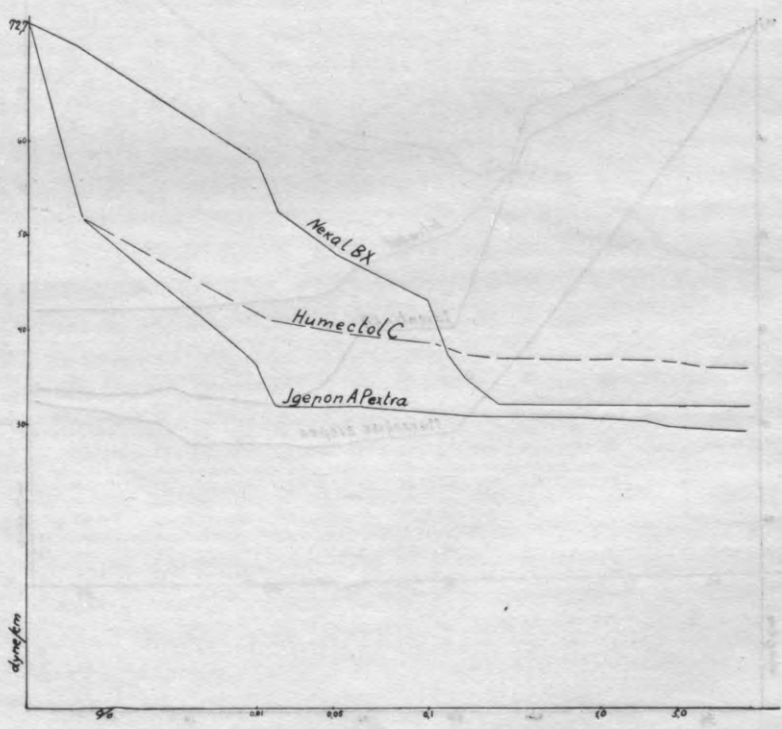
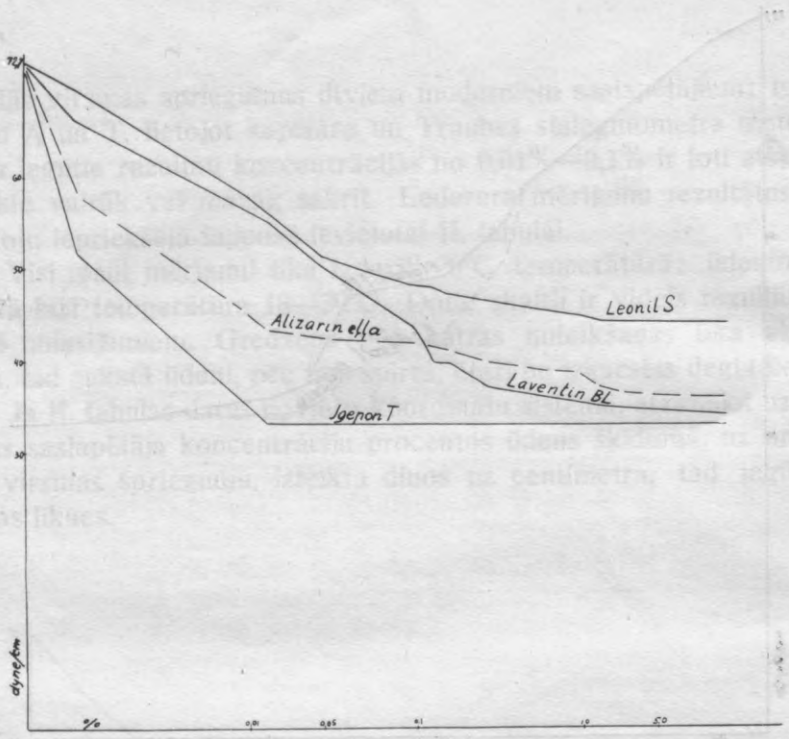
Visi mani mērījumi tika izdarīti 20°C temperatūrā; ūdenim cilindrā bija temperatūra 18—20°C. Dotie skaitļi ir vidējs rezultāts no 3—5 nolasiņumiem. Gredzens pēc katras noteikšanas tika skalots siltā, tad aukstā ūdenī, pēc tam spirtā, ēterī un izkarsēts degļa liesmā.

Ja II. tabulas datus novieto koordinātu sistēmā, atzīmējot uz abscīzas saslapētāja koncentrāciju procentos ūdens šķīdumā, uz ordinātes virsmas spriegumu, izteiktu dinos uz centimetra, tad iegūstam šādas liknes.









Saskaņā ar Auerbacha<sup>7)</sup> pētījumiem, tauku skābes vairāk nekā ziepes pamazina ūdens virsmas spriegumu; jo ziepes ir vairāk hidrolizētas, jo vairāk brīvo tauku skābju un jo vairāk pamazinās ūdens virsmas spriegums. Ar to arī var izskaidrot manu un E. Smisa pēc gredzena metodes noteikto Marseļas ziepju ūdens šķīdumu virsmas spriegumu atšķirību par 1,4 dina/cm.

Turpmākos virsmas spriegumu mērījumus izdarīju dažādu biezekļu šķīdumiem ūdenī bez un ar saslapētāju piedevām. Rezultāti izteikti III. tabulā. Temperatūra aparātā tāda pati, kā visos iepriekšējos mērījumos; šķīdumiem  $t^{\circ}=20^{\circ}\text{C}$ . Biezekļu šķīdumi tika pagatavoti, atšķaidot koncentrētāko biezekļa šķīdumu ar attiecīgu daudzumu destilēta ūdens un labi izjaucot.

III. tabula.

Konc. %	Arabu gumija				Dekstrīns	Tragants	
	γ dini/cm					γ dini/cm	Konc. %
	+ alizarīneija						
		1%	2%	5%			
50	68,6	35,2	35,2	35,8	51,5	8,0	61,4
40	67,0	35,2	35,4	35,9	48,9	6,0	54,0
30	65,8	34,7	34,9	34,8	46,9	5,0	52,2
25	64,7	34,3	34,3	34,3	45,6	4,0	50,8
20	63,5	34,3	34,3	34,3	50,9	3,0	49,4
15	—	—	—	—	51,0	2,0	49,7
10	65,3	34,1	34,1	34,1	52,4	1,0	49,8
5,0	—	—	—	—	56,8	0,5	50,0
1,0	66,2	34,1	34,1	34,1	64,9	0,25	52,9

IV. tabula.

Saslapētāji	Dekstrīns		Arabu gumija	
	25%	1%	50%	25%
Igepon AP extra	γ dini/cm	γ dini/cm	γ dini/cm	γ dini/cm
0,01 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> . .	39,4	31,0	—	—
0,1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> . . .	30,4	30,9	—	—
0,2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> . . .	30,2	30,6	54,3	34,1
0,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> . . .	30,3	30,7	45,1	34,7
1,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> . . .	30,7	30,7	—	—
Nekal BX				
0,01 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> . .	43,0	—	—	—
0,1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> . . .	35,5	—	—	—
0,2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> . . .	33,8	—	—	—

Kā redzams no rezultātiem, biezekļi līdz zināmai koncentrācijai pamazina ūdens virsmas spriegumu, sasniedz minimumu, un, ja atšķaida vēl vairāk, virsmas spriegums visos gadījumos atkal pieaug. Nelieli daudzumi alizarinellas piedevu lielā mērā pamazina arabu gumijas šķīdumu virsmas spriegumu.

IV. tabulā sakopoti dati par dekstrīna un arabu gumijas šķīdumu virsmas spriegumiem Nekal'am BX un Igepon'am AP extra klātesot.

Vēl tika noteikti virsmas spriegumi ciešu/traganta biezeklim, ar ko bija sabiezinātas krāsas ar attiecīgām piedevām iespiešanai ar sieta šablonu. Rezultāti redzami apakšējā tabulā.

V. tabula.

Krāsvielas %	Biezekļa konc. %	$\gamma$ dini/cm
Rapidogenscharlach 8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> . . .	41,2	47,2
„ 2,65 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> . . .	41,0	44,7
Rapidogenbraun 8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> . . . . .	37,5	47,0
„ 2,65 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> . . . . .	40,0	44,8
Rapidogenrot 8,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> . . . . .	40,0	45,7
„ . . . . .	58,6	53,2
„ . . . . .	60,0	54,2
Rapidogengrün . . . . .	58,0	59,2
„ . . . . .	60,0	54,3
Rapidogenscharlach . . . . .	33,0	39,0

Pēdējais netika iespiests, — par šķidru.

Biezekļa sastāvs bija šāds:

70 g kviešu ciešu.

300 g ūdens.

630 g traganta (60:1000).

1000 g savārits kopā.

Visi iespiedumi, izņemot pēdējo, deva labus rezultātus. Virsmas spriegumi ir svārstījušies plašās robežās. Liekas, ka iespiešanas iznākumā liela loma ir iespiežamās krāsas viskōzitātei. Lai pārbaudītu to, bija jānosaka biezekļu viskōzitāte, pie kam vērā jēmot pētījamo biezekļu lielo stigrumu, bija jāizvēlas tāda metode, ar kuŗu būtu iespējams izdarīt mērījumus. Par vienkāršāko un aparāta konstrukcijas ziņā viegli reālizējamu izrādījās lodīšu krišanas metode, pēc kuŗas Viljams Džibsens (William Gibson)<sup>8)</sup> konstruējis aparātu, sastāvošu

no stikla stobra ar iedalījumiem ik pa 5 centimetriem, kuņā iepildīts pētījamais viskōzais šķīdums. Tanī liek krist mazai tērauda lodītei cauri stobra saturam un novēro krišanas ātrumu. Rezultātus aprēķina pēc Stokes formulas

$$v = \frac{2}{9} gr^2 \frac{d_1 - d_2}{\eta},$$

kuņu Ladenburgs ir pārlabojis šādi:

$$9 \eta s \left(1 + 2,4 x\right) \left(1 + 3,3 \frac{r}{h}\right) = 2 gr^2 (d_1 - d_2) \cdot T, \text{ kur}$$

$\eta$  = viskōzītāte,

$x$  = lodītes radija attiecība pret cilindra radiju,

$r$  = lodītes radijs,

$h$  = pēdējās nolasāmās iedaļas atstatums no stobra dibena,

$g$  = gravitācijas konstante,

$d_1$  = lodītes blīvums,

$d_2$  = šķīduma blīvums,

$T$  = krišanas laiks sekundēs.

$s$  = kārtas biezums, caur kuņu lodīte krīt laikā  $T$ .

Aparāta izmēri paliek vieni un tie paši, tāpēc formulu var saīsināt; apzīmējot ar  $K$  nemainīgus lielumus, dabūjam formulu:

$$\eta = K \cdot (d_1 - d_2) \cdot T.$$

Redzams, ka viskōzītātes noteikšanai ir jāzina  $d_1$ ,  $d_2$  un  $T$ .

Lodītes blīvumu aprēķināju, izmēriņot mikroskopā tās caurmēru un nosverot lodītes uz analitiskiem svāriem. Manā rīcībā bija 55 lodītes vismazākā tirgū dabūjamā caurmēra, ap 1,5 m/m. Nosvērtas tika visas lodītes, caurmērs noteikts 10 gabalām vairākos virzienos; rezultāti sakrita.

55 lodītes sver 0,7566 g, tā tad viena = 0,0138 g, aprēķinot pēc izmērītā caurmēra

1 lodītes svars ir 0,01376 g, kas norāda, ka lodītes ir ideālas. Atrastais lodītes diametrs ir 1,5145 m/m, pie kam atsevišķos mērijumos rezultāti svārstījās starp 1,514 m/m līdz 1,515 m/m.

Pēc iegūtiem datiem, izrēķinot lodītes blīvumu, ir atrasts, ka  $d_1 = 7,59$ , un šāds skaitlis arī tika lietots visos aprēķinos.

Ar biezekļu īpatnējā svara noteikšanu radās grūtības, jo nebija piknometra ar attiecīgu caurmēru, kas atļautu iepildīt ļoti viskōzus šķīdumus. Bija jāizvēlas vienkāršākais ceļš, — piknometra vietā jāņem Erlenmeiera kolba, ar atzīmi kaklā. Ūdens tilpums tādām pikno-

metram bija 79,3014 g pie  $t^{\circ}=20^{\circ}\text{C}$ . Par kontrolvielu tika jemts glicerīns ar  $d=1,230$ , kam  $\eta=1,26$ . Šis skaitlis sakrīt ar tabulās uzrādīto.

Ar šo aparātu izdarīju vairākas biezekļu viskōzītātes noteikšanas, kas sakopotas sekošajā tabulā.

VI. tabula.

Viela	Konc. %	$d_2$	$d_1-d_2$	T	$K \cdot (d_1-d_2)$	$0,41 \cdot T$	$\eta$
Arabu gumija	50	1,227	6,364	110,3	0,4076	45,22	44,94
" "	40	1,174	6,417	21,7	0,4110	8,90	8,92
" "	30	1,127	6,464	3,7	0,4139	1,52	1,53
Glicerīns . . .	—	1,230	6,361	3,1	0,4074	1,27	1,26
Dekstrīns . . .	50	1,211	6,380	2,8	0,4085	1,14	1,14
" "	40	1,164	6,427	1,0	0,4115	0,41	0,41

No rezultātiem redzams, ka lietotā aparātā iegūtos skaitļus — sekundes var vienkārši pareizināt ar 0,41 un dabūt viskōzītātes lie-lumus, kas praktiski neatšķiras no aprēķinātajiem. Ar šo — for-mula pieņem šinī konkrētā gadījumā šādu veidu:

$$\eta = 0,41 \cdot T.$$

Traganta un ciešu-traganta biezekļiem nebija iespējams noteikt viskōzītāti ar šo pajēmienu: traucēja šķīdumu necaurredzamība.

Izdarot iespiedumus ar roku klišeju palīdzību ar dekstrīna, arabu gumijas un ciešu-traganta biezekļiem, kam noteikti virsmas spriegumi un arī (arabu gumijai un dekstrīnam) viskōzītātes, dabūti šādi rezultāti:

VII. tabula.

	$\gamma$ dīni/cm	$\eta$	Iespiedumu iznākums
Dekstrīns 40% . . . . .	48,9	0,41	Slikts — par šķidru
" 50% . . . . .	51,5	1,14	Labs
" 56% . . . . .	55,9	7,05	"
" 56% . . . . .	70,7	nav caurredz.	" stāvēja 72 stund.
" 56% . . . . .	70,2	" "	" " 96 "
" 56% + 0,02% Igepons T . . .	63,2	7,05	"
Arabu gumija 40% . . . . .	66,8	8,9	"
" " 40% + 1% alizarīneļļas .	37,7	8,7	"
Ciešu-tragant. 50 g + 70 g ūdens . . . . .	66,4	nav caurredz.	Slikti iznākumi
Tas pats + 70 g ūdens + 1% alizarīneļļas	43,8	" "	" "
Tas pats + 100 g ūdens + 1% alizarīneļļas	38,7	" "	" "

Kā redzams, neskatoties uz lielo starpību virsmas spriegumos un viskōzītātēs, iespiedumi, kas izdarīti ar dekstrīna vai arabu gumijas biezekļiem, dod vienmēr labus rezultātus, ko nevar sacīt par ciešu-traganta biezekli.

### Kopsavilkums.

1. Konstruēts jauna tipa virsmas sprieguma mērīšanas aparāts viskōziem šķīdumiem, dibināts uz areometra princīpa un riņķa metodes. Mērīšanas rezultātu precīzija svārstās ap 1 dinu/cm.

2. Noteikti virsmas spriegumi ūdens šķīdumos saslapētājiem Marseļas ziepēm, Igepon'iem T un AP extra, Humectol'am C, alizarīnellai, Oxyvol'iem RK un RK dopp. konc., Floranit'am M, Nekal'am BX trocken, Lenocal'am flüssig, Laventin'iem BL un KB, Leonil'am S un Intrasol'am.

Marseļas ziepēm virsmas spriegumus dažādu koncentrāciju šķīdumiem ir noteicis E. Smiss (Smith) pēc de Nouy riņķa metodes pie  $t^{\circ}=25^{\circ}$ , kur iegūtie rezultāti nedaudz zemāki par manējiem. Starpība izskaidrojama ar temperatūras dažādību (manos mērījumos  $t^{\circ}=20^{\circ}$ ) un arī ar ziepju dažādo hidrolīzes pakāpi, kas nav noteikta nevienā gadījumā. Igepon'am T virsmas spriegumu mērījis E. Lederer's pēc divām metodēm, kapillārās un stalagmometra; abas metodes dažām koncentrācijām uzrāda starpību pat līdz 20 dinu uz centimetra. Manis uzrādītie rezultāti atšķiras no Lederer'a datiem par dažiem diniem uz centimetra.

3. Noteikti virsmas spriegumi biezekļu arābu gumijas, dekstrīna, traganta ūdens šķīdumiem ar un bez saslapētājiem.

4. Noteikta viskōzītāte arābu gumijas un dekstrīna šķīdumiem pēc Viljama Džībsena (William Gibson) lodīšu krišanas metodes.

5. Konstatēts, ka iespīšanas iznākums ir atkarīgs netīkvien no krāsas virsmas sprieguma un viskōzītātes, bet vēl arī no kāda trešā lieluma, kā domājams, biezekļa kolloīdāli-ķīmiskās struktūras.

L. Ū. Ķīm. fak. šķiedrvielu tehnoloģijas laborātorijā.

Iesniegts fakultātei 1934. g. 21. martā.

### Literātūra.

1) Biochem. Z. 155, 113—118 (1925).

2) Int. Crit. Tables V. IV. 447.

3) Mell. 552 (1927).

4) Kolloid.-Z. 63, 49 (1933).

5) Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. 379 (1933).

6) Z. Ang. 119 (1934).

7) Mell. 681 (1926).

8) Soc. CXVII, 473 (1920).

Textil-Hilfsmittel-Tabellen von Dr. J. Hetzer, Berlin, Verlag von Julius Springer, 1933.

## Les tensions superficielles des solutions aqueuses de quelques épaississants et d'agents mouillants.

Par *Fr. Kronbergs.*

En cas de l'impression des tissus à la main (à la planche) il y a une différence dans les contours des dessins. En travaillant aux épaississants de gomme arabique, de dextrine et de british gum, on obtient des contours nets, mais employant la gomme adragante et l'amidon, les contours sont moins nets.

Le but de ce travail est tenter à chercher une résolution théorique possible de ce phénomène.

Évidemment il fallait commencer par déterminer les tensions superficielles des solutions d'épaississants.

La viscosité des solutions à examiner étant très élevée, on ne pouvait utiliser que la méthode de l'anneau.

Notre institut ne possède pas de tensimètre de Noüy; il fallait donc pour résoudre le problème de l'appareil chercher un nouveau principe. Ce problème fut résolu par le principe de l'aréomètre.

L'appareil employé est représenté par la figure.

Un flotteur en verre E, lesté par du mercure, porte à l'extrémité de sa tige graduée un cadre AB relié à son tour à un autre cadre CD par deux fils. Les cadres et les fils sont en aluminium. Cette suspension porte un anneau d'acier V2A Krupp. L'aréomètre flotte dans un vase cylindrique M rempli d'eau.

L'eau du vase communique au moyen d'un tube de verre et d'un tube de caoutchouc avec une bouteille portant une tubulature au fond. La bouteille et les tubes sont aussi remplis d'eau. En soulevant et en baissant cette bouteille, on peut varier la hauteur de l'eau en M.

Quand l'anneau R est chargé d'un poids, l'aréomètre s'enfonce jusqu'à ce que le poids de l'eau déplacé par sa tige soit égal au chargement de l'anneau.

L'appareil fut gradué aux températures de 10°, 15°, 25°, et 30° C.

La formule de Lecomte de Noüy  $\gamma = \frac{mg}{2L}$  nous donne la possibilité de déterminer  $\gamma$ .



Puisque l'anneau diffère d'un cercle idéal, on n'a pas calculé  $L$  — sa circonférence — de ses dimensions, mais on a déterminé le coefficient de l'appareil, en mesurant à trois températures (15°, 20° et 25° C) la tension superficielle de l'eau distillée.

Le tableau I résume les résultats obtenus; on voit que ce coefficient est 0,71, si l'on néglige le troisième chiffre après la virgule.

Il faut donc multiplier les résultats des mesures par 0,71, afin d'avoir des résultats définitifs.

La précision qu'on peut donner le nouvel appareil atteint une dyne par centimètre près.

Le tableau II résume les résultats des mesures des solutions aqueuses d'agents mouillants.

Les tableaux III et IV contiennent les résultats des mesures des solutions aqueuses d'épaississants de gomme arabique, de dextrine et de gomme adragante sans et avec l'Igepon AP extra et Nekal BX trocken.

Le tableau V donne les  $\gamma$  de quelques couleurs à imprimer.

Des résultats obtenus on peut conclure qu'à côté de la tension superficielle des solutions à imprimer un rôle bien important joue leur viscosité.

Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux VI et VII.

### Résumé.

1. On a construit un appareil d'un nouveau type pour déterminer les tensions superficielles des solutions visqueuses. La précision des résultats monte à une dyne par centimètre près.

2. On a déterminé les tensions superficielles des solutions aqueuses de savon de Marseille, d'Igepon P et AP extra, d'Humectol C, de l'huile d'alizarine, d'Oxyvol RK et RK dopp. conc., de Floranit M, de Nekal BX trocken, de Lenocal flüssig, de Laventin BL et KB, de Leonil S et d'Intrasol.

3. On a déterminé les tensions superficielles des solutions aqueuses de gomme arabique, de dextrine, de gomme adragante avec et sans agents mouillants.

4. On a mesuré la viscosité des solutions de dextrine et de gomme arabique.

5. On put constater que les résultats d'impression ne dépendent pas seulement de la viscosité et de la tension superficielle des solutions des couleurs épaissies, mais que, possiblement, la structure colloïdale des épaississants est aussi d'une certaine importance.

Riga, Institut de Chimie de l'Université.

50, -

IU bibliotēka



220040869

134420

144K

LŪR ķīm. II.

AUL chem. II.

Nr. 9.	<b>A. Taurinsch</b> (Tauriņš). Über die Reaktionsweise zwischen magnesiumorganischen Verbindungen und Oxy-azokörpern . . . . .	321
	Magnijorganisko savienojumu un oksiazovielu iedarbība. Grignard'a savienojumu konstitūcija	339
Nr. 10.	<b>B. Bružs</b> . Jauna termodinamiska likumība .	341
	A new thermodynamic Principle . . . . .	356
Nr. 11.	<b>J. Kupcis</b> . Pētījumi par Kaņieņa ezera dūņām	357
	Untersuchungen über den Schlamm des Kaņieris-Sees . . . . .	381
	<b>Starptautiskā ķīmijas dokumentācijas organizēšana</b>	383
	<b>L'organisation internationale de la documentation chimique</b> . . . . .	384
Nr. 12.	<b>Fr. Kronbergs</b> . Dažu saslapētāju un biezekļu ūdens šķīdumu virsmas spriegumi . . . . .	385
	Les tensions superficielles des solutions aqueuses de quelques épaississants et d'agents mouillants . . . . .	398