

LATVIJAS
ŪNIVERSITĀTES RAKSTI
ACTA UNIVERSITATIS LATVIENSIS

ĶĪMIJAS FAKULTĀTES SERIJA

II SĒJUMS
TOMUS

№ 13—15

LATVIJAS ŪNIVERSITĀTE

R I G Ā, 1 9 3 5

PLW
144K

8

L. U. ZINĀTNISKĀ
BIBLIOTĒKA
93-3577

LATVIJAS ŪNIVERSITĀTES RAKSTI

KĪMIJAS FAKULTĀTES SERIJA

ACTA UNIVERSITATIS LATVIENSIS

SERIES NOVA SECUNDUM ORDINES DIVISA

CHEMICORUM ORDINIS SERIES

II. SEJUMS TOMUS

RIGĀ
LATVIJAS ŪNIVERSITĀTE

1931—1935

LATVIJAS
UNIVERSITĀTES RAKSTI
LATVIJAS RAKSTI
ACTA UNIVERSITATIS LATVIENSIS
SERIES A



Rīgā, L. Maskavas ielā 11.

1934
UNIVERSITĀTES RAKSTI
SERIES A

SATURS.
INDEX.

	Lapp. Page
1. P. Nuka. Par mangāna gulsnēšanu mangāna ammonija fōsfāta veidā . . .	1
Zur Fällung des Mangans als $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$	22
2. E. Rozenšteins (E. Rosenstein) †. Dolomītu romāncements un hidrauliskais dolomīts	25
Dolomitische Romanzemente und hydraulischer Dolomit	130
3. A. Kešāns (A. Keschan). Slāpekļskābes iedarbība uz metāliem, hidrazīna klātesot	145
Die Einwirkung der Salpetersäure auf Metalle in Gegenwart von Hydrazin	152
4. G. Vanags. Aktivās metilengrupas oksidēšana	153
Über die Oxydation der reaktionsfähigen Methylengruppe	228
5. C. Blacher. Pādagogische Prinzipien in der Maschinenteknik für Chemiestudierende	231
Paidagōģiskie principi ķīmiku mašinteknikas studijās	240b
6. E. Rosenstein (Rozenšteins) †. Charakterisierung und Gruppierung der Schichten von Gipsfundorten im Gebiet Stopiņi-Salaspils-Nāvēssala . . .	241
Kārtu raksturojums un grupējums ģīpsa atradnēs Stopiņu-Salaspils un Nāvēssalas apvidū	281
7. J. Robežnieks. Par jōdometriskām metodēm piena cukura noteikšanai pienā un piena preparātos	289
Zur jodometrischen Laktose-Bestimmung in Milch und Milcherzeugnissen	309
8. A. Kešāns (Keschan). Slāpekļskābes iedarbība uz sērūdeņradi un dažiem sulfīdiem, hidrazīna klātesot	311
Die Einwirkung der Salpetersäure auf H_2S und einige Sulfide in Gegenwart von Hydrazin	317
9. A. Taurinsch (Tauriņš). Über die Reaktionsweise zwischen magnesiumorganischen Verbindungen und Oxy-azokörpern	321
Magnijorganisko savienojumu un oksiazovielu iedarbība. Grignard'a savienojumu konstitūcija	339
10. B. Bružs. Jauna termodinamiska likumība	341
A new thermodynamic Principle	356
11. J. Kupcis. Pētījumi par Kaņiera ezera dūņām	357
Untersuchungen über den Schlamm des Kaņieris-Sees	381
Starptautiskā ķīmijas dokumentācijas organizēšana	383
L'organisation internationale de la documentation chimique	384
12. Fr. Kronbergs. Dažu saslapētāju un biezekļu ūdens šķīdumu virsmas spriegumi	385
Les tensions superficielles des solutions aqueuses de quelques épaississants et d'agents mouillants	398

13.	J. Maizīte. Par Latvijas skuju eļļām	401
	Über die lettländischen Koniferennadelöle	433
14.	O. Grauze. Der Gehalt der in Lettland eingesammelten Blätter von <i>Arctostaphylos uva ursi Sprengel</i> und der Einfluss der Jahreszeiten auf die Bestandteile derselben	435
	Dažādos Latvijas novados ievākto <i>Arctostaphylos uva ursi Sprengel</i> lapu sastāvs un ievākšanas laika ietekme uz šo sastāvu	462
15.	A. Ieviņš. Par kalcija noteikšanu oksīda veidā	465
	Zur Bestimmung des Calciums als Oxyd	472

Par Latvijas skuju eļļām.

J. Maizīte.

Ievadam.

Jau no seniem laikiem skuju lieto par smaržu līdzekļiem, gan tādas pašas, gan arī sadedzinot dūmu veidā. Pēdējam mērķim tauta agrāk un tagad visvairāk lieto paegli, kuŗa otrais latviešu nosaukums „kadiķis“ arī laikam būs atvasināts no lietošanas veida slavu valodās „кадить“. Kvēpināšanai parasti lieto paegļa zarus kopā ar skujām un ogām. Pēdējam liela nozīme arī pašām par sevi, gan dažādās tējās, gan ekstrakta un ēteriskās eļļas veidā. Arī paegļa darva tiek lietota dziedniecībā; to gan parasti pagatavo ne no mūsu paegļa, bet no *Juniperus oxycedrus*.

Senos laikos jo plaši lietotā parfimēšanās ar dūmiem, no kā, kā zināms, ir cēlies arī pats vārds „parfimerija“ (= *per fumum*), ir jaunākā laikā atvīetota ar dažādiem spirta šķīdumiem smaržūdeņu, piem. pazīstamā Ķelnes ūdeņa veidā. Ja spirtā šķīdinātās eļļas ir galvenā kārtā skuju eļļas, tad tādas šķīdumus sauc par meža ūdeņiem, skuju spirtiem un citādi. Izsmidzināti gaisā, tie tagad pilsētās parasti aizstāj agrāko kvēpināšanu, kas līdz šai dienai tomēr uzglabājusies tautas medicīnā ne tikai pie latviešiem, bet arī citām tautām, kas varbūt izskaidrojams ar to, ka paeglim piedēvē arī visādas pārdabiskas spējas, it īpaši kā aizsarglīdzeklīm pret dažādām slimībām un nelaimēm.

Ja kvēpināšanai galvenā kārtā lieto paegli, tad meža smaržas šķīdumu pagatavošanai ņem pirmā kārtā priežu un egļu skuju eļļu un daudz retāki paegļa ogu eļļu vai paegļa skuju un ogu destillātu kopā. Sakarā ar to arī priedes un egles skuju eļļas ir labāki izmeklētas nekā paegļa skuju eļļa, par ko nav gandrīz nekas pazīstams literatūrā. Diezgan plaša literatūra ir par paegļa ogu eļļu, bet tas tāpēc, ka šo eļļu lieto arī citur dziedniecībā. Šai rakstā būs runa tikai par mūsu triju galveno skuju koku: priedes, egles un paegļa skuju ēterisko eļļu.

No tām priežu skuju eļļa tika iegūta, lai gan nelielos daudzumos, jau priekš kara Latvijā, galvenā kārtā kā blakus produkts balneoloģijā lietoto skuju ekstraktu pagatavošanā. Pēdējā laikā šīs eļļas destillēšana ir atkal atjaunota un to izved pat uz ārzemēm. Tā kā par Latvijas priedes skuju eļļu ir tikai neliela autora piezīme¹⁾, bet par pārējām Latvijas skuju koku skuju eļļām nav nekādi raksti pazīstami, tad bija interesanti pārbaudīt šo jautājumu, jo vairāk tamdēļ, ka priedes un egles skuju eļļu sastāvā ir dažas neskaidrības un, ja paegļa skuju eļļa kādreiz ir izmeklēta, tad kā skuju un ogu kopdestillāts ar paegļa ogu eļļas nosaukumu. Tādu eļļu Norveģijas farmakopeja pielaiž pat par paegļa ogu eļļu, kas gan nav pareizi; un to arī citas, to starpā nākošā Latvijas, farmakopejas nepielaiž. No skuju eļļām Latvijas farmakopejā paredzēta priedes skuju eļļa.

Parasti skuju eļļas iegūst pārtvaicējot ar ūdens garaiņiem skuju koku zariņu galotnes. Tā tad bez skujām tiek pārtvaicēti arī jaunie dzinumi un koksne un pie paegļa pat ogas. Pie pārējiem skuju kokiem var pagadīties arī ciekuri, kuņus pašus par sevi arī mēdz dažās vietās pārtvaicēt. Visumā tomēr varētu teikt, ka ar skuju eļļu nosaukumu nāk tirgū pašu skuju un jauno zariņu (ciktāl tiem ir skuju klāt) eļļa. Jauno zariņu eļļa tomēr nav vienāda ar skuju eļļu, un tā tad eļļas sastāvs var mainīties sakarā ar to, cik gaļi ņemti zariņi pārtvaicēšanai. Arī ēteriskās eļļas saturs pašās skujās var būt dažādā gada laikā dažāds. Sistematiskus pētījumus šai ziņā ir izdarījis pēdējā laikā Krievijā Piguļevskis ar līdzstrādniekiem²⁾ pie *Abies sibirica*, *Pinus cembra*, *Pinus strobus* un *Pinus silvestris*. Tā kā no šiem kokiem tālāk būs runa tikai par sila priedi, tad pieminēšu tikai datus par šo koku. Jāpiezīmē, ka visumā, cik pagaidām var spriest, eļļas rašanās procesi norit apmēram vienādi, bet ir arī dažas īpatnības, kā piem. taisni pie *Pinus silvestris*. Ja novērojam jaunu pirmā gada skujiņu, tad tani vispirms rodas sveķi bez ēteriskās eļļas. Tad sāk attīstīties arī ēteriskā eļļa, bet tomēr sveķu vairāk par eļļu. Eļļas pieaugšanas maksimums pie *Pinus silvestris* novērots starp 15. jūniju un 15. jūliju³⁾, kamēr pašas skuju augšana apstājas ap 10. augustu. Gada skujās un vecākās ēteriskā eļļa vairs nepieaug, bet gan, ka liekas, samazinās, kas laikam izskaidrojams ar eļļas, it īpaši kadinēna pārsveķošanu.

¹⁾ Latv. Farmac. Žurnāls 2 (1924), 171.

²⁾ Ж. П. Ф. X. Общ. 60 (1928), 1069, 1417.

³⁾ Pie *Pinus cembra* un *Abies sibirica* tas ir vēlāks.

Jaunos zariņos parasti, it sevišķi kamēr tie vēl jauni, eļļas stipri vairāk nekā adatās. Vēlāk pieaug arī eļļas saturs adatās, bet visumā tomēr tas ir mazāks nekā zariņos.

8—17 gadu vecu priežu viengadīgo adatu eļļas saturs novērots vienā mēģinājumu serijā 0,21—0,96%, otrā 0,36—1,14% uz sausu vielu, vai pirmā gadījumā 0,11—0,47% uz mitrām adatām.

Viena gada zariņu eļļas iznākums 0,46—1,78% uz sausu vielu vai 0,19—0,80% uz mitriem zariņiem.

M. Dāmiņa noteikusi mūsu laboratorijā sasmalcinātos sila priedes zaru galiņos 1,29%, bet sasmalcinātās skuju eļļas, pārreķinot uz sausu vielu⁴).

Zariņu eļļa griež polārizācijas plāksni arvienu pa kreisi: $\alpha_D = -8^\circ$ līdz -47° , bet adatu eļļa dažādi: $\alpha_D = +10,84^\circ$ līdz $-15,94^\circ$. Tomēr arī adatu eļļu lielākā daļa griež pa kreisi. Tā kādā gadījumā no 11 paraugiem tikai četriem bijusi spēja griezt uz labo pusi, un kādā citā gadījumā no 5 paraugiem tikai viens griezis uz labo pusi.

Par egli un paegli līdzīgu datu nav. Arī par priedi izdarītie novērojumi būtu jāpārbauda vairākās vietās un dažādā gada laikā, kas arī patlaban tiek darīts.

Visādā ziņā iegūtie dati jāņem vērā, novērtējot dažādās zemēs dažādā laikā no dažādiem izejmateriāliem iegūtas skuju eļļas.

Sila priedes skuju eļļa.

Sila priedes skuju eļļu (*Oleum Pini silvestris*) iegūst, pārtvaicējot sila priedes skuju ar ūdens garaiņiem. Ar vārdu „skuju“, kā jau iepriekš teikts, jāsaprot jaunie priedes zariņi līdz ar adatām. Tā kā zariņu un adatu eļļas sastāvs nav vienāds, tad skaidrs, ka iegūtās sila priedes skuju eļļas īpašības var mainīties sakarā ar to, cik daudz ņemts zariņu un cik adatu, jo zariņu gaņums droši vien nebūs vienāds un tie arī nebūs vienādi pārklāti ar skujiņām. Zināma loma ir skuju ievākšanas un uzglabāšanas laikam, kā arī destillācijas ilgumam. Viss tas ir tikai tad skaidrs, ja eļļas īpašību noteicējs ir arī pats eļļu pagatavojis, jo tirdzniecībā bieži vien sastopami citu skuju koku destillātu piemaisījumi. Cik liela loma ir klimatiskiem un topografiskiem apstākļiem, tas, zināms, jānoskaidro. Visi augšā minētie apstākļi būtu jāņem vērā, salīdzinot dažādu pētnieku iegūtos datus, bet diemžēl bieži vien autoru darbos par to nav nekas minēts, kas stipri apgrūtina literatūras datu

⁴) Stikāki dati par šiem mēģinājumiem tiks publicēti atsevišķi.

salīdzināšanu. Tomēr lūkošu īsumā aizrādīt svarīgāko, kas zināms par sila priedes skuju eļļu. Viens no pirmiem par to min Hagen⁵⁾ atrazdams eļļā „terpēnu ar patīkamu aromātisku smaržu“.

Aterbergs (Atterberg)⁶⁾ sadalījis Zviedrijā iegūto eļļu, fracionējot trīs dažādās daļās:

1) Zemāko frakciju viņš nosauc par īsto terpentīneļļu, noteicot to pēc smakas.

2) Nākošā frakcija esot varbūt Aterberga tikko atrastais un aprakstītais silvestrēns.

3) Beidzamā frakcija esot stipri aromātiska un tā piešķirot eļļai raksturīgo smaržu.

Sīkākus pētījumus par sila priedes skuju eļļu mēs sastopam Bertrama un Vālbauma (Walbaum) darbā⁷⁾. No Zviedrijas atsūtītai eļļai viņi noteic šādas īpašības: $d_{15^\circ} = 0,872$, $\alpha_D = +10^\circ 40'$. Pārtvaicējas: $160^\circ - 170^\circ - 44\%$, $170^\circ - 185^\circ - 40\%$, atlikums — 16% . Eļļā konstatēti d-pinēns, d-silvestrēns un $3,5\%$ esteru, pārrēķinot bornila acētātā. Pēdējais gan konstatēts tikai pēc smakas, bet silvestrēns ar dichlōrhidrātu (K. p. 72°) un pazīstamo sērskābes un etiķskābes anhidrida reakciju, kas gan iznākusi ļoti vāji violeta.

Bertrams un Vālbaums ieguvuši arī no Vācijas sila priedes skuju eļļu. Adatas svaigi plūktas un destillētas decembrī. Iznākums $0,45\%$. $d_{15^\circ} = 0,886$, $\alpha_D = +10^\circ$. Pārtvaicējas: $160^\circ - 170^\circ - 10\%$, $170^\circ - 185^\circ - 46\%$, atlikums — 44% . Eļļā konstatēti d-pinēns, d-silvestrēns, dipentēns?, kadinēns un $3,5\%$ esteru, laikam bornila acētātā.

Umney's⁸⁾ pārtvaicējis Skotijā ievāktas adatas jūnijā un decembrī. Pirmā gadījumā eļļas iznākums $0,5\%$, $d_{15^\circ} = 0,885$, $\alpha_D = -19^\circ$; otrā gadījumā eļļas iznākums $0,133\%$, $d_{15^\circ} = 0,889$, $\alpha_D = -7,55^\circ$. Esteru saturs jūnija eļļā $3,5\%$, decembra eļļā $2,5\%$, pārrēķinot bornila acētātā. Arī pārtvaicējot novērota abu eļļu dažādība. Zemākā frakcijā konstatēti α -pinēns, vidējā silvestrēns (ar violeto krāsas reakciju); arī dipentēnam vajadzētu būt.

Schimmel & Co⁹⁾ ieguvuši Saksijā jūlija mēnesī $0,55\%$ eļļas. $d_{15^\circ} = 0,884$, $\alpha_D = +7^\circ 13'$. Saziepošanas skaitlis 9,2, kas līdzinās $3,2\%$ bornila acētātā.

⁵⁾ Poggendorfs Annalen 1844, 63.

⁶⁾ Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 10 (1877), 1208.

⁷⁾ Archiv der Pharmazie 231 (1893), 299.

⁸⁾ Pharmac. Journ. 55 (1895), 161, 542.

⁹⁾ Ber. Schimmel & Co 1910 April, 61.

Dažus gadus vēlāk firma no jauna ieguvusi sila priedes skuju eļļu un pie tam lūkojusi noskaidrot, kā vislabāki izdarīt pārtvaicēšanu: ar sausu tvaiku vai pēc kāda laika mērcēšanas ūdenī. Pie tam izrādījies, ka pēc mērcēšanas eļļas iznākums nedaudz lielāks. Pēdējam destillātam arī ievērojami lielāks estera skaitlis priekš un pēc acētilēšanas.

1902. gadā Igaunijā iegūto sila priedes skuju eļļu izmeklējis J. Schindelmeiser's¹⁰). Eļļai $d_{18^\circ} = 0,875$, optiski tā inaktīva. Eļļā atrasti d- α -pinēns, l-limonēns, nedaudz d-limonēna, d-l-borneols acētāta veidā un nedaudz kadinēna. Silvestrēns netika konstatēts.

1904. gadā ar Vācijas priežu skuju eļļu nodarbojās Tröger's un Beutin's¹¹). Eļļa destillēta pavasarī no jauniem dzinumiem. Tā ir gandrīz bezkrāsaina. $d_{20^\circ} = 0,871$. Eļļa satur d-pinēnu, kādu etiķskābes esteru un brīvu alkoholu, laikam borneolu. Esteru saturs 3,23%, pēc acētilēšanas 15,1%, kas līdzinās 9,3% brīva alkohola (pieņ. $C_{10}H_{18}O$). Silvestrēns un kadinēns netika atrasti; arī borneolu autoriem neizdevās konstatēt.

H. Haensel's¹²) ziņo par eļļu, kas iegūta no sila priedes jauniem dzinumiem (Sprossen) ar šādām īpašībām: $d_{15^\circ} = 0,8839$, $\alpha_D = -22^\circ$; saziep. skaitlis 19,5, saziep. skaitlis pēc acētilēšanas 58, viršanas temperatūra $160^\circ - 210^\circ$.

Pigulevskis¹³) izmeklējis divus Vjatkas guberņā iegūtās eļļas paraugus. Iznākums 0,44—0,58%.

I. paraugam $d_{4^\circ}^{15,5^\circ} = 0,9155$, $\alpha_D = -2,68^\circ$, skāb. skaitlis 7,48, saziep. skaitlis 46,57. Konstatēts pinēns, bet ne kamfēns.

II. paraugam $d_{4^\circ}^{17,4^\circ} = 0,9224$, $\alpha_D = +4,94^\circ$, skāb. skaitlis 6,31, saziep. skaitlis 44,91. Konstatēti pinēns, kamfēns un lielā daudzumā esteri.

Pārtvaicējot no pirmā parauga zemāk par 180° pārtvaicējas 73,14%, otrā — 63,11%. Zemākās frakcijas griež polārizācijas plāksni pa labi, augstākās pa kreisi.

Kādam mūsu izmeklētai eļļai, arī no Vjatkas, kas bija saņemta jau priekš kaļa no kāda turienes aptiekāra, bija šādas īpašības:¹⁴) $d_{16,5^\circ} =$

¹⁰) Прот. общ. Естественсп. при Импер. Юрьевск. унив. XII (1903), 315.

¹¹) Arch. der Pharmazie 242 (1904), 522.

¹²) Apoth. Zeitung 20 (1905), 396.

¹³) Журн. Русск. Физ.-Хим. Общ. 51 (1919), 60.

¹⁴) Ber. Schimmel & Co 1923, 237.

$= 0,907$, $\alpha_D = -26^\circ 16'$, skāb. skaitlis 3,55, estera skaitlis 58,86. Līdz 185° pārtvaicējas $57,33\%$.

Pēdējās trīs eļļas ir stipri aizdomīgas ar savu augsto estera skaitli, kas varētu celties no *Abies sibirica* eļļas piemaisījuma, kas šai apgalā dažreiz tiekot praktizēts.

Kādam no Kostromas guberņas 1914. g. saņemtam eļļas paraugam bija šādas īpašības:¹⁵⁾ $d_{15^\circ} = 0,930$, $\alpha_D = -1^\circ 20'$, skāb. skaitlis 8,92, estera skaitlis 23,79. Līdz 190° pārtvaicējas $70,40\%$. Eļļas augstais īpatnējais svars un samērā liels skābes skaitlis izskaidrojams ar to, ka eļļa līdz noteikšanai bija ilgāku laiku stāvējusi. Pēc pārtvaicēšanas $d_{18,5^\circ} = 0,874$.

Priekš kādiem gadiem izmeklēju divus Latvijā iegūtus eļļas paraugus: vienu Šmīdena aptiekā Slokā priekš kaļa un otru pēc kaļa L. Ū Meža tehnoloģijas laboratorijā¹⁶⁾.

Pirmajam paraugam bija šādas īpašības: $d_{16,5^\circ} = 0,871$, $\alpha_D = +2^\circ 26'$, $[\alpha]_D = +2,79^\circ$, skābes skaitlis 0,05, estera skaitlis 12,07.

Otram paraugam šādas īpašības: $d = 0,869$, $\alpha_D = +0,21'$, $[\alpha]_D = +0,40^\circ$, skābes skaitlis 0,79, estera skaitlis 18,63.

Sakarā ar saviem pētījumiem par karēnu B. S. Rao un J. L. Simonsens¹⁷⁾ ir izrakstījuši no Jönköpingas Zviedrijā, tas ir no tā paša apgalā kā savā laikā Aterbergs, priežu skuju eļļu un to pārbaudot konstatējuši sekojošo: $d = 0,8661$, $\alpha_D = +13,2^\circ$, $n_D = 1,4729$, skābes skaitlis 0,28, saziēp. skaitlis 6,7, saziēp. skaitlis pēc acētilēšanas 15,0. Eļļas sastāvā ietelp: α -d-pinēns, neliels daudzums β -pinēna, Δ^8 karēns, silvestrēns, kadinēns.

Semmler's un Schiller's¹⁸⁾ izmeklējuši kādu firmas Schimmel & Co sila priedes skuju eļļu ar šādām īpašībām: $d_{20^\circ} = 0,8680$, $\alpha_D = +1^\circ 6'$, $n_D = 1,4741$. Līdz 180° pārtvaicējas 84% . Eļļa sastāvējusi galvenā kārtā no β -pinēna; karēns un silvestrēns nav konstatēti. Šī eļļa pašiem autoriem likusies aizdomīga.

Sakarā ar saviem pētījumiem par eļļas rašanos Piguļevskis ir izdarījis arī vairākkārt sila priedes skuju eļļas fizikālo īpašību noteikšanu. Tā piem. 1924. g. viņš ziņo par Krimā izdarītiem mēģinājumiem ar 2- un 3- gadīgām priedītēm¹⁹⁾.

¹⁵⁾ Ber. Schimmel & Co 1923, 237.

¹⁶⁾ Latv. Farmac. Žurn. 2 (1924), 171.

¹⁷⁾ Journ. of the Chem. Soc. V CXXVII (1925), p. II, 2497.

¹⁸⁾ Ber. der deutsch. Chem. Ges. 60 (1927), 1606.

¹⁹⁾ Журн. Русск. Физ.-Хим. Общ. 54 (1924), 278.

Divgadīgo priedišu eļļas iznākums 0,234⁰/₀, bet trīsgadīgo — 0,196⁰/₀. Pirmajai eļļai $d_{4^{\circ}}^t = 0,8678$, $\alpha_D = -2,76^{\circ}$, otrai $d_{4^{\circ}}^t = 0,8675$, $\alpha_D = -6,48^{\circ}$.

Eļļas iznākums no divgadīgo kociņu adatām: 0,283⁰/₀, $d_{4^{\circ}}^t = 0,8692$, $\alpha_D = +3,32^{\circ}$.

Eļļas iznākums no kātiņiem un saknēm: a) divgadīgu kociņu: 0,433⁰/₀, $d_{4^{\circ}}^t = 0,8659$, $\alpha_D = -10,12^{\circ}$, b) trīsgadīgu kociņu: 0,420⁰/₀, $d_{4^{\circ}}^t = 0,8643$, $\alpha_D = -14,00^{\circ}$.

Adatu eļļu ogļūdeņraži vārās parasti zemāk (157⁰—161,5⁰) nekā kātiņu eļļas ogļūdeņraži (162,5⁰—168⁰). Zemākās frakcijas griež polarizācijas plāksni pa labi, augstākās pa kreisi.

Savos tālākos pētījumos Piguļevskis kopā ar Riskinu²⁰) un Zaiķinu²¹) izdara līdzīgus mēģinājumus, tikai ar vecāku (8—17 g.) koku skuļām. Jaunie zariņi dod parasti vairāk eļļas nekā adatas, un to eļļa arvienu griež pa kreisi, turpretim jauno adatu eļļa griež vai nu samērā vāji pa kreisi vai pat pa labi. Kādam adatu eļļai šādas īpašības: $d_{4^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,882$, $\alpha_D = -+1,27^{\circ}$, skābes skaitlis 3,04, saziepošanas skaitlis 33,8, esteri līdz 11⁰/₀, nesaistītie spirti 9,59⁰/₀. No ogļūdeņražiem atrodas galvenā kārtā pinēns un kadinēns, kamfēns nav konstatēts.

Priekš dažiem gadiem K. Killinens²²) izdarījis mēģinājumus ar vairāku skuju koku skuļām Igaunijā, lai noskaidrotu žāvēšanas ietekmi uz eļļas iznākumu. No sila priedes skuļām eļļas iznākums līdzinājies 0,30⁰/₀.

Kā no augšējiem datiem redzams, tad par sila priedes skuju eļļu ir vairāki pētījumi, kas mums dod pārskatu par fizikālām īpašībām un novērotām sastāvdaļām; arī par dažu apstākļu ietekmi uz eļļas iznākumu un tās fizikālām īpašībām mēs varam jau gūt zināmus aizrādījumus. Paliek tomēr vēl arī daudz ko noskaidrot. Par visām lietām būtu svarīgi zināt, ar ko tad saistīta eļļas patīkamā smarža? Vai šī viela ir bornila acētāts, kā tas ir daudzām skuju eļļām, vai ne? Literatūras dati šai ziņā, kā redzams, ir pretrunīgi. Lai noskaidrotu vispirms Latvijas sila priedes skuju eļļas fizikālās īpašības un sastāvu un lai gūtu aizrādījumus par šīs eļļas sastāvu vispār, tika izdarīti tālākie mēģinājumi,

²⁰) Журн. Русск. Физ.-Хим. Общ. 60 (1928), 1069.

²¹) Журн. Русск. Физ.-Хим. Общ. 60 (1928), 1417.

²²) Pharmacia 10 (1930), 65.

kuņos ņēma dalību arī cand. pharm. Līvija Krauksts. Iegūstot eļļu tika izdarīti arī daži mēģinājumi par eļļas iznākumu. Šai virzienā plašus mēģinājumus izdarījusi L. Ū. Meža tehnoloģijas laboratorija, kas dažus eļļas paraugus nodevusi arī mūsu rīcībā sastāva izmeklēšanai, par ko man jāpateicas šīs laboratorijas vadītājam prof. Dr. A. Kalniņa kungam un viņa tuvākam līdzstrādniekam priv. doc. Dr. R. Liepiņa kungam.

Eksperimentālā daļa.

Par izejmateriālu novērojumiem izlietojām pašu iegūto sila priedes skuju eļļu un L. Ū. Meža tehnoloģijas laboratorijas destillātu. Pašu iegūtai eļļai skujas ievācām priekš 4 gadiem Mellužos jūras kāpās jūnija mēnesī un 1934. g. turpat augustā. No kurienes un kādā laikā ņemtas skujas destillēšanai Meža tehnoloģijas laboratorijā, mums nav zināms. Zināms ir tikai, ka tās ir bijušas sila priedes skuju bez kādiem piemaisījumiem, kas bieži mēdz būt ar tirgus produktiem. Destillētas ir skujas kopā ar jauniem zariņiem, kā tas parasti tiek darīts, iegūstot tirgus priežu skuju eļļu.

Eļļas iznākumi bija 1930. g. 0,15% no svaigām skujām un 0,29%, pārreķinot uz sausām. 1934. g. iznākums līdzinās 0,21% mitrām un 0,31% sausām skujām.

Pēc prof. A. Kalniņa un priv. doc. R. Liepiņa novērojumiem Meža tehnoloģijas laboratorijā ziemā iegūts apmēram 0,3%, bet pavasarī un vasarās vēsās un mitrās dienās 0,4—0,5% eļļas, aprēķinot sausām skujām. Sakapājot skujas, eļļas iznākumu varot pacelt pavasarī un vasaras vēsajās un mitrajās dienās līdz 0,6—0,7%.

Iegūtām eļļām tika noteikts īpatnējais svars, polārizācija un staru laušanas spēja parastā kārtā.

Skābes un estera skaitļu noteikšana tika izdarīta šādi. Apmēram 1 g uz analitiskajiem svāriem nosvērtas eļļas tika izšķīdināts nelielā daudzumā neitrāla etilalkohola un tad titrēts ar $\frac{1}{2}$ n spirta kalijšķīdinātu, lietojot par indikatoru fenoltaleīnu. Tālāk skābes skaitlis aprēķināts kā parasts.

Estera skaitļa noteikšanai neitrālizētai eļļai tika pielieti 10 cm³ $\frac{1}{2}$ n spirta kalijšķīdinātā uz ik 1 g eļļas un tad maisījums sildīts 1 stundu uz ūdens vannas. Titrējot atdzisušo šķidrumu ar $\frac{1}{2}$ n sālskābi un aprēķinot, var noteikt, cik mg kalija hidroksīda izlietots 1 g eļļas esteru neitrālizēšanai. Šeit jāaizrāda, ka estera skaitlis šinī gadījumā var drusku mainīties sakarā ar lietoto spirta kalijšķīdinātāju daudzumu un sildīšanas ilgumu.

Acetilēšana tika izdarīta šādi. 5 gramiem eļļas tika pielikti 5 g etiķskābes anhidrida un 1 g sausa nātrija acētāta un tad maisījums sildīts 1 stundu smilšu vannā. Pēc atdzišanas tika pieliet nedaudz ūdens un šķidrums no jauna sildīts 15 minūtes uz ūdens vannas. Tad atdala skābo ūdens slāni no acetilētās eļļas, pēdējo mazgā ar ūdeni un tad žāvē ar sausu nātrija sulfātu. Estera skaitļa noteikšana acetilētā eļļā tika izdarīta tāpat kā priekš acetilēšanas. Tabulās doti vidējie skaitļi no vismaz divām noteikšanām.

Pirmajā tabulā ir dati par 5 eļļas paraugiem:

- I. Meža tehnoloģijas laboratorijas destillāts.
- II. No Mellužu 1930. g. jūnijā ievāktām skužām destillētā eļļa.
- III. No tai pašā vietā 1934. g. augusta beigās ievāktām skužām destillētā eļļa.
- IV.) Šie abi ir Allažos destillēti tirgus produkti, kuriem par izej-
- V.) materiālu ir bijušas tikai priežu skužas.

1. tabula.

Parauga №	Eļļas iegūšanas vieta	d_{15°	α_{D20°	$[\alpha]_{D20^\circ}$	n_D	Pirms acetilēšanas			Pēc acetilēšanas est. sk.
						skāb. sk.	est. sk.	pārziņp. sk.	
I.	Meža technol. labor. . .	0,891	$-0^\circ 10'$	$-0,185^\circ$	1,478478	1,86	28,97	30,83	51,62
II.	Ārstniec. vielu izmekl. labor.	0,872	$+1^\circ 37'$	$+1,853^\circ$		1,08	12,80	13,88	37,10
III.	Ārstniec. vielu izmekl. labor.	0,876	$-3^\circ 44'$	$-4,26^\circ$	1,48003	2,70	24,70	27,40	34,00
IV.	Allažu dārzkopīb. b-bas paraugs I.	0,868	$+1^\circ 28'$	$+1,69^\circ$			7,70		
V.	Allažu dārzkopīb. b-bas paraugs. II.	0,871	$+3^\circ 15'$	$+3,731^\circ$			8,09		

Visi eļļas paraugi gandrīz bezkrāsaini vai tikai vāji dzeltāna krāsā. Gildemeister's savā grāmatā „Die ätherischen Öle“ (3. izd.) sniedz šādus vidējus datus priežu skuju eļļai: $d_{15^\circ} = 0,865 - 0,876$, $\alpha_D = -2^\circ$ līdz $+13^\circ$, $n_D = 1,474$ līdz $1,480$, skābes skaitlis līdz $2,8$, estera skaitlis $3 - 16$, estera skaitlis pēc acetilēšanas $14 - 26$. Ja mēs šos datus salīdzinām ar iepriekšējā tabulā dotajiem, tad duļķas acīs, ka īpatnējais svārs Latvijas eļļai visumā lielāks, nekā to aizrāda Gildemeisters. Tas laikam būs sakarā ar arī samērā lielāku spirtu un esteru saturu Latvijas eļļā, kam, zināms, ir pozitīva nozīme. Polārizācijas

plāksnes griešanas spēja un staru laušana apmēram sakrīt, izņemot paraugu № III., kam mazliet lielāka griešanas spēja uz kreiso pusi, nekā tas parasti mēdz būt.

Tuvākai sastāva izmeklēšanai tika ņemti 210 g pirmās eļļas parauga²³⁾ un pārtvaicēti vakuumā. Tika iegūtas šādas frakcijas zem 67—68 mm spiediena; pēdējā (140°—250°) frakcija pārtvaicēta zem 72 mm spiediena.

2. tabula.

Frakcija	Spiediens	α_{D20°	Daudzums g	Daudzums %	Piezīmes
40° — 72,5°	68 mm	+3° 02'	28,5	13,5	Lielākā daļa destillējas pie 65°—72,5°
72,5°—75°	68—67 mm	+2° 28'	40,0	19,0	
75° — 80°	67 mm	+0° 22'	38,5	18,3	
80° —100°	67 „	—2° 36'	32,0	15,2	
100° —140°	67 „	—9° 50'	10,0	4,7	
140° —250°	72 „	—4° 05'	41,0	19,5	
Atlikums			20,0	9,5	

Pirmai frakcijai (40—72,5) bija skāba reakcija. Tāpēc to skalojām vairakkārt ar ūdeni un pēc tam neutrālo eļļu žāvējām ar sauso natrija sulfātu. Skābo ūdens šķīdumu neutrālizējām ar natrija karbonātu un nelielu daļu pārtvaicējām. Iegūtā destillātā varēja konstatēt, tāpat kā sila priedes sveķu terpentīnēlā, acetonu ar šādām reakcijām.

1) Daļai destillāta pielējām dažus pilienus kalijšārmu, nedaudz pasildījām un pēc tam pielējām joda šķīdumu: radās amorfas dzeltanās jodoforma nogulsnes ar raksturīgo smaku.

2) Otrai destillāta daļai pielējām natrijsārmu un tad nitroprusid-natrija šķīdumu, pie kam radās brūna nokrāsa, kas, tūlīt paskābinot ar etiķskābi, pārgāja purpura sarkanumā.

Pēc acētona notvaicēšanas šķīdumu paskābinājām ar atšķaidīto sērskābi un pēc tam atkal pārtvaicējām. Skābā destillātā varēja viegli piem. ar ferrichlōrida šķīdumu un etiķstera iegūšanu konstatēt etiķskābi.

Pēc tam pirmās četras frakcijas tika pārtvaicētas 4 reizes zem parastā spiediena²⁴⁾; divas pēdējās reizes virs natrija. Tika iegūtas (sp. 759 mm) šādas frakcijas, kas tika pārbaudītas atsevišķi.

²³⁾ Ārstniecības vielu izmeklēšanas laboratorijā iegūtā eļļa nodereja kontrolei.

²⁴⁾ Tā pārtvaicējot līdz 180° tika uztverti 80,5% eļļas.

3. tabula.

Frakcija	d_{15°	α_{D20°	$[\alpha]_{D20^\circ}$	n_{D20°	Daudzums g	Daudzums %	Piezīmes
159°—162°	0,863	+4° 54'	+5,66°	1,46856	36,0	17,1	
162°—165°	0,863	+2° 08'	+2,46°	1,469936	30,0	14,3	
165°—167°	0,863	+1° 01'	-1,16°	1,47053	15,0	7,1	
167°—170°	0,863	-1° 31'	-1,75°	1,471608	11,0	5,2	
170°—179	0,865	-4° 06'	-4,73°	1,473774	6,0	2,9	

Procentuālais daudzums aprēķināts attiecībā uz eļļas daudzumu pirms destillēšanas vakuumā, t. ir 210 g.

Frakcija 159°—162°.

Šī frakcija gan vārās augstāk par α -pinēna viršanas temperatūru (155°—156°), bet tā kā priežu skuju eļļa jau konstatēts α -d-pinēns, tad izdarījam mēģinājumu uz to, pagatavojot nitrosochlōridu. Noteikšanu izdarījam pēc P. Ehestädt'a metodes²⁵⁾, kas ir daudz ērtāka nekā Wallach'a metode ar etilnitrītu vai amilnitrītu, kas paši par sevi vēl jāpagatavo un ir diezgan nepastāvīgi.

No chlōroforma šķīduma ar metilalkoholu nogulsnētā reakcijas produkta kušanas punkts 103°, t. ir tāds, kas atbilst pinēna nitrosochlōrida kušanas punktam.

Tā tad α -pinēns ir izmeklētā eļļa un, tā kā frakcija griež polārizācijas plāksni pa labi, tad jādoma, ka arī pinēns labā modifikācijā, lai gan ne ar lielu griešanas spēju.

Šai frakcijā vēl varētu būt arī kamfēns, ko Pigulevskis dažreiz atradis priežu skuju eļļā, bet dažreiz arī ne.

Šis terpēns, kā zināms, dabā pirmo reizi ir atrasts taisni skuju (*Abies sibirica*) eļļā, un tamdēļ arī varētu pielaist tā klātbūtni sila priedes skuju eļļā. Tā kā izsaldējot neizdevās to pierādīt, tad pielietojām Bertrama un Vālbauma metodi²⁶⁾.

Pēc reakcijas produktu saziēpošanas notvaicējam alkoholu un atlikumam pielējam ūdeni. Tā kā nekas ciets neizdalījās, kas arī bija sagaidāms, jo augšā attēlotajos apstākļos etiķskābe var arī iedarboties uz pinēnu, izsaucot terpeneola rašanos, tad iegūto eļļu pārtvaicējam ar

²⁵⁾ E. Gildemeister, „Die äth. Öle“. 3. Aufl. Bd. I (1928), 550.

²⁶⁾ Journ. für prakt. Chemie II 49 (1894), 1. Skat. arī O. Aschan, Ber. der deutsch. Chem. Ges. 40 (1907), 4923.

ūdens garaiņiem. Pie tam jau dzesinātājā sakrājās kristalli, kurus vairākkārt pārkristalizējot no petrolētera, ieguvām vielu ar kušanas punktu 204° — 205° . Tas nu gan nav izoborneola, kam šeit vajadzētu rasties, kušanas punkts (212°), bet ir literatūras aizrādījumi, ka šādā ceļā iegūtais izoborneols satur bieži līdz 20% borneola, kam kušanas punkts ir 203° — 204° . Šo vielu maisījums varētu kust arī 204° — 205° temperatūrā. Līdzīgu gadījumu novērojuši V. Krestinskis un L. Baženova-Kozlovskaja²⁷⁾ pie krievu terpentīnēllas, noteicot tanī kamfēnu. Arī iegūtā cieta produkta smaka ir līdzīga izoborneolam un borneolam. Mēs tomēr izdarījām vēl vienu mēģinājumu, lai pārliecinātos, vai tiešām šeit ir darīšana ar minētām vielām. To mēs izdarījām, oksidējot iegūto destillātu ar chrōmskābi. Ja izoborneols bija radies, tad tam vajadzēja būt arī destillātā un ar oksidēšanu pārvērsties par kamparu, ko viegli var noteikt kaut kāda savienojuma veidā. Mēs lietojām šai gadījumā semikarbasida hidrochlōridu, lai pagatavotu kampara semikarbazonu.

3 g destillāta atšķaidījām ar trīskārtīgu tilpumu ledus etiķskābes un oksidējām ar 1,6 g chrōmskābes, kas arī izšķīdināta ledus etiķskābē, rūpīgi dzesējot maisījumu ledū. Kad oksidēšana beigusies, tad zaļo šķidrums neutralizējām ar natrija karbonātu un pārtvaicējām ar ūdens garaiņiem. Destillātu kratījām ar ēteri. Pēdējo uzmanīgi iztvaicējot, ieguvām šķidru atlikumu. Pieliekot šā atlikuma 1 g šķidrums, kas sastāvēja no 1,5 g semikarbasida hidrochlōrida, 1,5 g kalija acētāta un 4,5 g ūdens, un kratot vairākas dienas, nogulsnes gan nebija radušās, bet tās tūlīt izkrita, kad pielika dažus pilienus metilalkohola. Nogulsnes nofiltrējām un pārkristalizējām no metilalkohola. Iegūtam semikarbazonom kušanas punkts 235° — 237° , kas atbilst kampara semikarbazona kušanas punktam. Tā tad kamfēns tiešām atrodas priedes skuju eļļā.

Frakcija 162° — 165° .

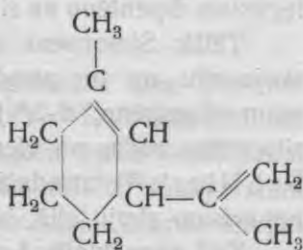
Šī frakcija diezgan liela. Tanī mēs varētu sagaidīt vispirms β -pinēnu, kas pēc Rao un Simonsena, Semmler'a un Schiller'a domām atrodas priedes skuju eļļā, un Δ^3 vai Δ^4 -karēnus. Arī Vācijas un Francijas sila priedes terpentīnēllā esot konstatēts β -pinēns, bet savādi, ka mums to nekad nav izdevies konstatēt ne Latvijas, ne Krievijas terpentīnēllā. Nav dzirdams, ka β -pinēns būtu konstatēts arī Somijas

²⁷⁾ Журн. прикладн. хим. III (1930), 688.

un Zviedrijas terpentīnēļās. To pastiprina arī Somijas un Krievijas pētnieki. Tā kā tomēr β -pinēna viršanas temperatūra ir starp 162° — 166° , tad lūkojām iegūt no šī terpēna raksturīgo nopinskābi un nopinonu, oksidējot attiecīgo frakciju ar kalija permangānātu. Oksidēšanu izdarījām pēc Gildemeistera un Köhler'a²⁸⁾ oriģinālās Wallach'a metodes veidojuma, tā tad ļoti uzmanīgi. Tomēr nopinskābes iegūmums neizdevās, un tā tad priedes skuju eļļā β -pinēna nav, vai arī tā ir tik maz, ka to ar minēto metodi nevar konstatēt.

Kas attiecas uz karēniem, tad Δ^3 -karēns gan ir, bet iekams pāriet uz tā pierādīšanu, ko izdarījām nākošās 165° — 167° un 167° — 170° frakcijās, man jāsaka kādi vārdi par šiem diviem terpēniem un to attiecībām pret silvestrēnu un dipentēnu vispār.

1877. g. Aterbergs, apstrādājot Zviedrijas terpentīnēļās (domājams sausas destillācijas produkta) ūdeņraža frakciju 173° — 175° ar chlōrūdeņradi, ir ieguvis dichlōrhidrātu ar kušanas punktu 72° — 73° , kam atņemot ar anilīnu chlōrūdeņradi rodas jauns ogļūdeņradis ar viršanas temperatūru tagad 175° — 180° . Aterbergs nosaucis šo ogļūdeņradi par silvestrēnu²⁹⁾. Pārbaudot šo atradumu Wallach's³⁰⁾ konstatējis, ka jaunais ogļūdeņradis nokrāsojas tumšzilā krāsā, ja tam pielej no sākuma etiķskābes anhidridu un tad koncentrēto sērskābi. 1894. g. Bayer's³¹⁾ publicēja darbu par jauna ogļūdeņraža pagatavošanu, izejot no dihidrokarvona, ko nosauca par karvestrēnu. Izrādījās, ka šis ogļūdeņradis dod arī Wallach'a zilo krāsas reakciju, bet ar chlōrūdeņradi dichlōrhidrātu ar kušanas punktu $52,5^{\circ}$. Jau tūlīt Bayer's izsacījis domas, ka karvestrēns ir optiski inaktīvā silvestrēna forma, tāpat kā tas ir ar dipentēnu attiecībā uz limonēnu, un noskaidroja vēlāk kopā ar Villigeru, ka šeit ir darīšana ar m-cimola derivātu. Sakarā ar šiem darbiem arī tika uzstādīta šāda silvestrēna formula.



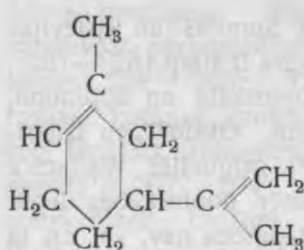
Vēlāk ar karvestrēna jautājumu it sevišķi nodarbojies Perkinss. Viņa pirmie pētījumi kopā ar Tattersall'u (1907) itin kā apstiprināja uzstādīto formulu, bet vēlākie darbi kopā ar Fischer'u (1908)

²⁸⁾ Wallachs Festschrift 1909, 414.

²⁹⁾ Ber. der Deutschen Chem. Ges. 10 (1877), 1206.

³⁰⁾ Liebigs Annalen 239 (1887), 24.

³¹⁾ Ber. der Deutschen Chem. Ges. 27 (1894), 3486.



un it īpaši turpmākie kopā ar Haworth'u un Wallach'u dod arī varbūtību šādai formulai. Haworth's, Perkins un Wallach's pat pielaiž, ka karvestrēnā un silvestrēnā varētu būt abu šo vielu maisījums.

Tas viss tomēr nebūtu galvenais. Lieta tā, ka pēdējā laikā ir stipri apšaubīts, vai tāds silvestrēns vispār dabā eksistē. Ir vairākkārt novērots, ka ogļūdeņradis, kas iegūts no silvestrēndichlōrhidrāta, vārās parasti augstāk nekā izejogļūdeņradis un ka pēdējam bieži nemaz nepiemīt īpatnējā Wallach'a zilā krāsu reakcija. Ņemot vērā to, Robinsons³²⁾, pagatavojot silvestrēna dichlōrhidrātu no *Pinus longifolia* eļļas, izsaka domas, ka izejviela varētu būt arī kāds cits ogļūdeņradis un ne silvestrēns. 1920. g. Simonsens³³⁾ noskaidro, ka šeit tiešām ir darišana ar jaunu ogļūdeņradi, kas dod raksturīgu nitrozātu. Šo ogļūdeņradi viņš nosauc par d- Δ^3 -karēnu. Drīz vien tas pats autors atrod *Andropogon Iwarancusa* eļļā ogļūdeņradi³⁴⁾, ko nosauc par d- Δ^4 -karēnu. Vislabāk pēdējo var noteikt, oksidējot to bezūdens acetonā ar kalija permangānātu. Tad rodas ketoskābe, kas dod ļābi raksturojamus savienojumus, piem. semikarbazonu ar kušanas punktu 182°—183°. Pats interesantākais tomēr tas, ka abi ogļūdeņraži, iedarbojoties ar chlōrūdeņradi, dod vienā laikā dipentēndichlōrhidrātu un silvestrēndichlōrhidrātu, no kuriem, atskaldot chlōrūdeņradi, mēs iegūstam dipentēnu un silvestrēnu (resp. silvestrēnus). (Sk. 415. lapp.)

Tālāk Simonsens un Rao³⁵⁾ nu ir izrakstījuši Zviedrijas priežu skuju eļļu un tur atraduši tai frakcijā, kur agrāk Aterbergs domāja esam silvestrēnu, d- Δ^3 -karēnu un tā uzskata par pilnīgi pierādītu, ka silvestrēns rodas no viena vai otra karēna. Pēc tam Semmler's un Schiller's³⁶⁾ atraduši abus karēnus Vācijas koka terpentīnēllā, bet nepavisam skuju eļļā, kas gan pati par sevi bijusi aizdomīga.

Tad nāca klajā Aschan's³⁷⁾ ar savu apgalvojumu, ka viņa isodiprēns esot identisks ar Δ^3 -karēnu un pinonēns ar Δ^4 -karēnu. Pirmais (isodiprēns) vāroties ap 167°—170°, otrs (pinonēns) ap 163°—160°.

³²⁾ Proc. of the Chem. Soc. London 27 (1911), 24.

³³⁾ Journal of the Chem. Soc. London 117 (1920), 570.

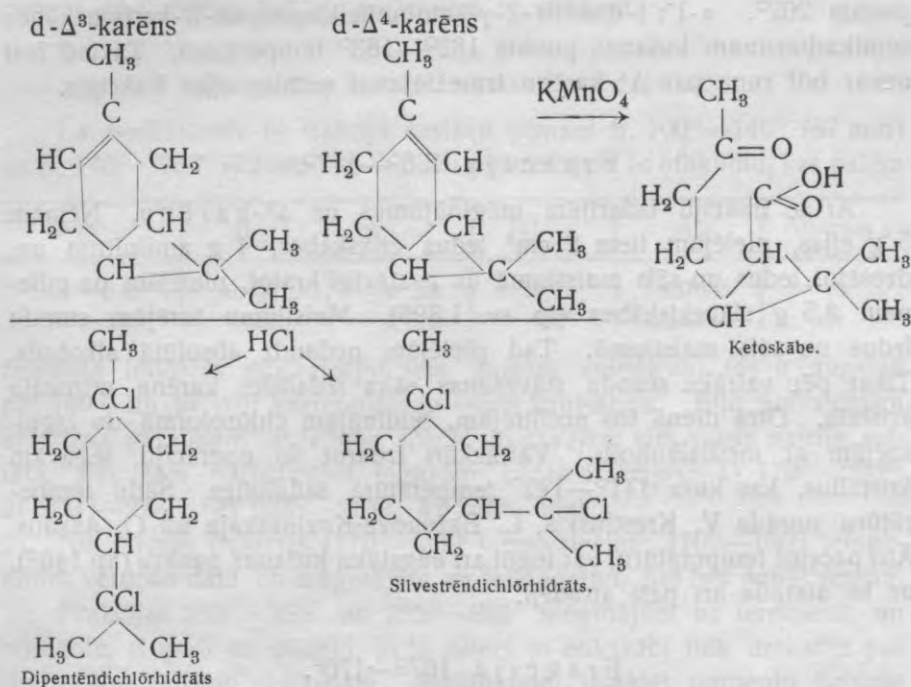
³⁴⁾ Journal of the Chem. Soc. London 119 (1921), 1644; 121 (1922), 2292.

³⁵⁾ Journal of the Chem. Soc. London 127 (1925), 2494.

³⁶⁾ Ber. der Deutsch. Chem. Ges. 60 (1927), 1606.

³⁷⁾ Liebigs Annalen 461 (1928), 1.

Man jāpiezīmē tomēr, ka pirmā saturam gan Askans dod pierādījumu, pagatavojot nitrozātu, bet par ketoskābes iegūšanu nav rakstā nekādas runas. Ir visumā diezgan liela neskaidrība par to, kādā temperatūrā īsti vārās abi jaunie bicikliskie ogļūdeņraži — Δ^3 -karēns un Δ^4 -karēns, jo tirā veidā tie nav vēl izolēti.



Simonsens min Δ^3 -karēnam viršanas temperatūru zem 705 mm spiediena $168^\circ\text{—}169^\circ$, kas līdzinātos apmēram $171^\circ\text{—}172^\circ$ zem 760 mm spiediena. Δ^4 -karēnam viršanas temperatūra norādīta $165,5^\circ\text{—}167^\circ$ zem 707 mm spiediena, kas būtu apmēram $168,5^\circ\text{—}170^\circ$ temperatūrā zem 760 mm spiediena. Kā redzams pēc Simonsena viršanas temperatūras ļoti tuvas, un tad abi ogļūdeņraži jāmeklē apmēram līdzīgās frakcijās, kamēr pēc Askana iznāktu lielāka starpība.

Lai pārlicinātos par Δ^4 -karēna klātbūtni eļļā, ņemām pa 5 g no frakcijas $162^\circ\text{—}165^\circ$ un frakcijas $165^\circ\text{—}170^\circ$ (maisījumam $\alpha_{D20} = +1^\circ 52'$). Šo eļļu šķīdinājām 100 cm³ absolūtā acētona un, dzesējot ledus un sāls maisījumā, oksidējām ar kalija permangānātu tā, kā to aprakstījis Simonsens³⁸⁾.

³⁸⁾ Journal of the Chem. Soc. London 119 (1921) 1644; 121 (1922), 2292.

Reakcijas beigās palika 9 g biezas brūnas eļļas ar asu smaku. 4,5 g šīs eļļas pielējām maisījumu, kas sastāv no 6,2 g kalija acētāta, 6,2 g semikarbasida hidrochlōrīda un 21 g ūdens. Ar kratīšanu izdalījās diezgan daudz dzeltānu nogulšņu, kuŗas nofiltrējām, sabērzējām ar ēteri, atkal filtrējām un tad pārkristalizējām no metilalkohola. Vielas kušanas punkts 202° . α -1 : 1-dimetil-2- γ -ketobutilciklopropan-3-karbonskābes semikarbazonom kušanas punkts 182° — 183° temperatūrā. Tā tad šeit nevar būt runa par Δ^4 -karēnu izmeklēšanai ņemtās eļļas frakcijās.

Frakcija 165° — 167° .

Ar so frakciju izdarījām mēģinājumus uz Δ^3 -karēnu. Ņēmām 5 g eļļas, pielējām tiem 2 cm^3 ledus etiķskābes, 4 g amilnitrita un, dzesējot ledus un sāls maisījumā un pastāvīgi kratot, pielējām pa pilienam 3,5 g slāpekļskābes (ip. sv. 1,395). Maisījumu turējām stundu ledus un sāls maisījumā. Tad pielējām nedaudz absolūtā alkohola. Tikai pēc vairāku stundu stāvēšanas sāka izdalīties karēna nitrozāta kristalli. Otrā dienā tos nofiltrējām, šķīdinājām chlōroformā un izgulsnējām ar metilalkoholu. Vairākkārt izdarot šo operāciju, ieguvām kristallus, kas kusa 141° — 142° temperatūrā sadaloties. Šādu temperatūru norāda V. Krestinskis, L. Baženova-Kozlovskaja un O. Askans. Ātri paceļot temperatūru, var iegūt arī augstāku kušanas punktu (ap 146°), uz ko aizrāda arī paši atradēji.

Frakcija 167° — 170° .

Šinī frakcijā meklējām tāpat kā iepriekšējā Δ^3 -karēnu. Starpība tikai tā, ka šeit Δ^3 -karēna nitrozāta kristalli, kad pielēja alkoholu, izdalījās tūlīt, un stāvot to daudzums arvien pieauga. Kušanas punkts šiem kristalliem bija tāds pats. Acīm redzot šai frakcijā Δ^3 -karēna vairāk kā iepriekšējā.

Frakcija 170° — 179° .

Šai frakcijā izdarījām mēģinājumus uz silvestrēnu ar Wallach'a krāsu reakciju, bet tie bija negatīvi.

Tad mēģinājām iegūt dichlōrhidrātu. Samaisījām 3 g eļļas ar līdzīgu tilpumu ētera un, rūpīgi dzesinot (ar ledus un sāli), piesātinājām šķīdrumu ar chlōrūdeņraža gāzi. Pēc kādām dienām notvaicējām ēteri un lūkojām izkristalizēt dichlōrhidrātu, bet tas neizdevās. Negatīvi bija arī mēģinājumi iegūt no šī šķīdruma silveterpīneolu un silveterpīnu

pēc Wallach'a³⁹⁾. Atlikumā, kuņā vajadzētu būt silveterpīnam, nekādi kristalli neradās, bet ja to pasildīja ar atšķaidīto sērskābi, tad radās patikama smarža, pēc kuņas tomēr vien nekādus noteiktus slēdzienus nevar taistīt.

Tai pašā frakcijā lūkojām arī konstatēt fellandrēnu, pagatavojot parastā ceļā nitrītu, bet ar negatīviem rezultātiem.

Augstāki verdošās frakcijas.

Lai noskaidrotu šo frakciju sastāvu ņēmām fr. 100°—140° (67 mm) un fr. 140°—250° (72 mm) un tām vēl pievienojām to atlikumu, kas palika

Frakcija	d_{15°	α_{D20° ⁴⁰⁾	$[\alpha]_{D20^\circ}$	n_D	Daudzums g
100°—140°	0,904	—4° 55'	—10,91°	1,487605	10
140°—250°	0,972	—4° 05'	—4,2°	1,496668	41

zemākās frakcijas pārtvaicējot zem parastā spiediena, tas ir augstāk par 180°, un to visu saziepojām ar spirta kalijšķīdinājumu. Eļļu notvaicējām ar ūdens garaiņiem, atdalījām spirtu un žāvējām virs sausa nātrija sulfāta. Pēc tam pārtvaicējot ieguvām šādas frakcijas: 1) 170°—200°; 2) 200°—225°; 3) 225°—265°; 4) 265°—280°.

No pirmās frakcijas (170°—200°) notvaicējām 170°—180° temperatūrā verdošo daļu un mēģinājām uz fellandrēnu, bet bez panākumiem.

Frakcijas 200°—225° un 225°—265° mēģinājām uz terpīneolu un borneolu, it īpaši uz pēdējo, jo tā esters ar etiķskābi tiek uzskatīts par skuju eļļu galveno sastāvdaļu. Mēģinājumi izsaldēt borneolu beidzās nesekmīgi. Izfracionēt eļļu borneola viršanas temperatūras tuvākos apmēros bija grūti, jo vielas bija samērā maz un taisni borneola viršanas temperatūrā (212°) pārtvaicējās ļoti maz. Arī mēģinājums oksidēt varbūtējo borneolu ar hromskābi un pēc tam konstatēt kamparu, piem. semikarbazona veidā, beidzās nesekmīgi.

Tā kā šis jautājums ir tomēr ļoti interesants, jo borneolu it kā atraduši Zviedrijas priedes skuju eļļā, tad speciāli uz borneolu vēl izdarījām mēģinājumus ar dažiem citiem eļļas paraugiem, lūkojot dabūt pēc iespējas tīru borneola frakciju un tad tanī konstatēt borneolu, bet bez panākumiem.

Arī mēģinājumi uz terpīneolu deva vājus rezultātus.

³⁹⁾ Liebigs Annalen 357 (1907), 72.

⁴⁰⁾ Noteikts 0,5 stobriņa.

Šim mērķim ņemām 0,8 g frakcijas 200°—225° un kratijām 6 dienas ar 80 g 5% sērskābes. Pēc tam šķīdumu neitrālīzējam ar natrija karbonātu, pārtvaicējam ar ūdens garaiņiem un atlikumu kolbā filtrējām. Filtrātu ietvaicējam, paliek kristalliska masa, ko izvērijām vairākas reizes ar etilalkoholu. Pēc spirta ietvaicēšanas vajadzētu rasties terpīnhidrāta kristalli, bet tādi neradās, arī pēc pārkristalizēšanas no ūdens. Ja daļu atlikuma silda ar atšķaidīto sērskābi, tad tomēr rodas terpīneola smarža. Tā tad nelielam daudzumam terpīnhidrāta vajadzēja būt atlikumā, un tas varēja celties tikai no pirmatnēja terpīneola.

Tā tad abu spirtu: borneola un terpīneola, kušus brīvā vai saistītā ar etiķskābi veidā arvien vairāk vai mazāk noteikti min par priedes skuju eļļu galveno sastāvdaļu, nemaz šinī eļļā nav vai arī tie atrodas tur ļoti nelielos daudzumos.

Jāpiemin tomēr, ka etiķskābi gan var arvienu konstatēt atlikumā pēc saziepošanas, bet šī skābe ir saistīta priedes skuju eļļā ar citiem vēl nepazīstamiem spirtiem.

Visaugstākā frakcija vārījās 265°—280° temperatūrā. Tās $d_{15} = 0,941$; $\alpha_{D20} = +2^{\circ}39'$, $[\alpha]_{D20} = +2,81^{\circ}$. Sver 3,5 g. Kadinēnu viršanas temperatūra ap 274°—275°. Visus 3,5 g ogļūdeņraža atšķaidījam ar divkārtu daudzumu ētera un, dzesējot ledus un sāls maisījumā, piesātinājam ar chlōrūdeņradi. Pēc trim dienām ēteri notvaicējam. Atdzesējot palikušo šķīdumu, izdalās daudz kristallu un beidzot viss šķīdums sastingst cietā masā, ko nospiedām uz māla platēm, mazgājam ar etilspirtu un, vairākkārt pārkristalizējot no etiķestera, ieguvām dichlōrhidrātu ar kušanas punktu 116°—118°, kas atbilst kadinēna dichlōrhidrāta kušanas punktam. Tā tad kadinēns (vai kadinēni, jo pēdēja laikā domā, ka eksistē divi kadinēni, kas dod vienu un to pašu dichlōrhidrātu) ir tiešām priedes skuju eļļā.

Egles skuju eļļa.

Par egles skuju eļļu ir daudz mazāk datu literatūrā, nekā par sila priedes skuju eļļu, kas arī ir viegli izskaidrojams ar to, ka šī eļļa parasti nav sastopama tirgū, vismaz ar īsto nosaukumu. Nav šeit pētījumu par zariņu un skuju eļļu atsevišķi, ir tikai aizrādījumi, ka, pārtvaicējot egles jaunās audzes ar ūdens garaiņiem, var iegūt 0,288% eļļas ar īpatnējo svaru 0,9338⁴¹⁾ un no jauniem viengadīgiem ciekuriem

⁴¹⁾ Pharmaz. Zeitung 48 (1903), 574.

— destillātu ar $d_{15^\circ} = 0,8743$, $\alpha_D = -19^\circ 15'$, skābes skaitlis 1,8, estera skaitlis $3,9 = 1,4^0/0$ esteru, aprēķinātu bornila acētātā⁴²⁾. Smarža šai eļļai neesot bijusi sevišķi laba.

Parasti egles skuju eļļu iegūst tāpat, kā attiecīgo priedes skuju eļļu, no jauniem zariņiem kopā ar skujām, bet bez ciekuriem. Zināms, ka jaunie dzinumi arī tiek līdz destillēti.

Pirmie par egles skuju eļļas saturu ir interesējušies Bertrams un Walbaum's⁴³⁾. Viņi ieguvuši $0,15^0/0$ eļļas no svaigiem zariņiem kopā ar skujām. Eļļai ļoti patīkama smarža. $d_{15^\circ} = 0,888$, $\alpha_D = -21^\circ 40'$. Līdz 185° pārtvaicējas $70^0/0$ eļļas. Eļļā konstatēti 1- α -pinēns, 1-fellandrēns, dipentēns, 1-bornila acētāts ($8,3^0/0$) un kadinēns. Šie dati ir vēlāk tikai papildināti ar Aschan'a aizrādījumu⁴⁴⁾, ka Vācijas un Zviedrijas egles skuju eļļā atrodas zemākās frakcijās vēl arī santēns.

Arī par fizikālām eļļas īpašībām ir maz datu. Vācijā šī eļļa tiek iegūta Švarcvaldē, Tīringā un Tirolē.

Par tur iegūtām eļļām mēs atrodam Gildemeistera grāmatā: „Die ätherischen Öle“⁴⁵⁾ šādus datus:

No kurienes eļļa	d_{15°	α_D	Sk. sk.	Est. sk.	Bornilacētāta saturs
Švarcvaldes eļļa I. . .	0,8754	$-39^\circ 50'$	0,6	20,5	$7,2^0/0$
„ „ II. . .	0,8739	$-17^\circ 12'$?	29,9	$10,5^0/0$
Tīringas „ I. . .	0,8795	$-30^\circ 15'$	1,9	18,7	$6,5^0/0$
„ „ II. . .	0,8807	$-26^\circ 45'$	1,9	16,8	$5,9^0/0$
Tiroles „	0,8796	$-30^\circ 34'$	0,4	25,2	$8,8^0/0$
				Pēc acētīl. 41,1	Kopējais borneols $11,7^0/0$

Eļļas šķīst 4,5 līdz 6 tilpumos 90° spirta.

Kādai no Vjatkas guberņas atsūtītai eļļai esam konstatējuši šādas īpašības:⁴⁶⁾ $d_{15^\circ} = 0,895$, $\alpha_D = -28^\circ 42'$, skābes skaitlis 0,74, estera skaitlis 52,16, bornila acētāta saturs 18,25.

Ja vēl atzīmē, ka Killinens⁴⁷⁾ Igaunijā, destillējot adatas vien, ieguvis $0,27^0/0$ eļļas, tad tas arī būs viss, kas zināms par egles skuju eļļu.

⁴²⁾ Ber. Schimmel & C^o 1907 April, 44.

⁴³⁾ Arch. der Pharmazie 231 (1893), 295.

⁴⁴⁾ Ber. der Deutsch. Chem. Ges. 40 (1907), 4919.

⁴⁵⁾ 3. Auflage, II Band (1929), 179.

⁴⁶⁾ Ber. Schimmel & C^o 1923, 238.

⁴⁷⁾ Pharmacia 10 (1930), 69.

Eksperimentālā daļa.

Par izejmateriālu mūsu pētījumiem, kuŗos piedalījās arī cand. pharm. Anna Slemmers, izlietojām trīs eļļas. Viena no tām bija pagatavota L. Ū. Meža tehnoloģijas laborātorijā (№ I.) un laipnā kārtā prof. A. Kalniņa nodota manā rīcībā. Eļļas iznākums esot bijis 0,1^o/. Pēc vēlāk sniegtiem paskaidrojumiem eļļas iznākums ziemā līdzinoties 0,1—0,2^o/, bet sasmalcinot skuļas, līdz 0,25^o/. Pārtaicējot pavasarī no nesasmalcinātām skuļām, iznāk 0,25^o/. Otrs eļļas paraugs (№ II.) tika iegūts Ārstniecības vielu izmeklēšanas laborātorijā no Cēsu apriņķī Lizuma pagastā agrā pavasarī ievāktām skuļām. Eļļas iznākums no sasmalcinātām mitrām skuļām ir 0,207^o/, kas līdzinās 0,39^o/, pārreķinot uz sausām skuļām. Trešais paraugs (№ III.) tika saņemts īsi priekš pasaules kara no Vjatkas aptiekāra Boka ar apgalvojumu, ka šis paraugs ir egles skuļu destillāts. Tiešām eļļas īpašības ļoti līdzīgas Latvijā iegūtām egles skuļu eļļām. Ir zināms, ka Vjatkas apgabalā priežu skuļu eļļu un paegļu ogu eļļu bieži falsificē ar Sibīrijas egles (*Abies sibirica*) skuļu eļļu, parasti piemaisot šīs skuļas priedes skuļām jau destillējot, ar ko palielinās eļļas iznākums, un tai arī ir stiprāka smarža. Tā kā egles skuļu eļļu mazāk pieprasa, tad arī tās falsificēšana tiek mazāk piekopta⁴⁸⁾. Tā kā man šīs eļļas bija samērā daudz, tad to ņēmām par pamatu eļļas sastāva noskaidrošanai, bet abas šeit destillētas eļļas dažu mēģinājumu kontrolei. Fizikālās īpašības un parastās konstantas tika noteiktas zināms visiem eļļu paraugiem, pie kam Vjatkas eļļas paraugam tās noteiktas 3 reizes: pirmo reizi pirms apmēram 10 gadiem, kad labi aiztaisīto eļļas trauku vispirms atvērām, tad 1932. g. rudenī priekš un pēc pārtaicēšanas ar ūdens garaiņiem.

Iegūti šādi dati:

4. t a

Paraugš №	Eļļas	$d_{20^{\circ}}$	$\alpha_{D20^{\circ}}$	$[\alpha]_{D20^{\circ}}$	n_D
I.	L. Ū. M. techn. I. eļļa	0,8952	—28° 15'	—31,55°	1,4618
II.	Ārstniec. vielu izmekl. laborāt. eļļa	0,8897	—16° 18'	—18,53°	—
	Vjatkas eļļas I. dati	0,895	—28° 42'	—32,01°	—
III.	" " pirms dest.	0,9026	—28° 43'	—31,75°	1,4614
	" " pēc "	0,8950	—31° 03'	—34,66°	—

⁴⁸⁾ Tuvāki dati par skuļu eļļu ražošanu Krievijā sastopami manā darbā: „Über die Gewinnung der Coniferennadelöle in Russland“. (Ber. Schimmel & C^o 1923, 228).

Pēc Gildemeistera eļļas iznākums līdzinoties 0,15% līdz 0,25%, $d = 0,874$ līdz 0,888, $\alpha_D = -20^\circ 36'$ līdz -40° , $n_D = 1,474$ līdz 1,478. Bornila acētāta saturs 6 līdz 12%. Līdz 185° pārtvaicējas apm. 70%. Eļļa šķīst 3 līdz 6 tilpumos 90° spirta.

Ja uzmanīgi salīdzinām mūsu eļļām noteiktos skaitļus ar tikko minētiem, tad var novērot, tāpat kā pie priedes skuju eļļas, augstāku īpatnējo svaru un lielāku esteru un spirtu saturu. Pēdējais apstākļi runā par labu mūsu eļļām.

Pārtvaicējot 180 g Vjatkas eļļas zem pazemināta spiediena, ieguvām šādas frakcijas:

5. tabula.

Frakcija	Spiediens	α_{D20°	Daudzums	
			g	%
85°—95°	150 mm	$-17^\circ 11'$	16	8,8
95°—98°	140 "	$-17^\circ 20'$	36	20,0
98°—100°	140 "	$-17^\circ 18'$	15	8,3
100°—110°	140 "	$-17^\circ 10'$	29	16,1
110°—120°	140 "	$-17^\circ 00'$	16	8,8
120°—135°	140 "	$-15^\circ 03'$	15	8,3
135°—145°	140—138 mm	$-12^\circ 35'$	14	7,7
145°—160°	138—132 "	$-10^\circ 54'$	21	11,6
160°—178°	132—126 "	$-3^\circ 36'$	5	2,8
Atlikums			1,5	0,8

b u l a.

Pirms acētilēšanas			Pēc acētil.	Bornilac. %	Borneols %		Brīvs borneols % neacēt. eļļā
skābes s.	ēst. s.	saz. s.	est. s.		pirms acēt.	pēc acētil.	
2,8	74,5	77,3	85,2	26,07	20,6	23,45	2,95
0	49,79	49,79	82,35	17,41	13,7	22,64	8,94
0,74	52,16	52,9	—	18,21	14,3	—	—
1,389	58,6	59,99	91,8	20,51	16,06	25,24	9,18
0,6	52,8	53,43	78,6	18,5	14,5	21,16	6,66

Pirmās 7 frakcijas (=141 g) tika pārtvaicētas divas reizes zem parastā spiediena (767 mm), pie kam līdz 180° pārtvaicējas 46%, kā tas redzams no 6. tabulas.

6. tabula.

Frakcija	α_{D20°	Daudzums	
		%	g
155°—160°	—16° 18'	13	7,2
160°—162°	—17° 10'	13	7,2
162°—165°	—18° 03'	18	10,0
165°—170°	—18° 10'	25	13,9
170°—180°	—18° 07'	14	7,7
180°—190°	—16° 04'	8	4,4
190°—215°	—15° 28'	24	13,3
Atlikums	—11° 52'	15	8,3

No zemākās frakcijas (150°—160°) tika notvaicēti 2 g eļļas, kas vārījās līdz 155°, bet pārējās frakcijas līdz 190° pārtvaicētas divas reizes virs natrija. Pie tam tika iegūtas šādas frakcijas (sp. 769 mm):

7. tabula.

Frakcija	d_{20}	α_{D20°	$[\alpha]_{D20^\circ}$	Daudzums	
				g	%
155°—159°	0,8628	—16° 18'	—18,88°	12	6,6
159°—162°	0,8727	—17° 32'	—20,01°	10	5,5
162°—165°	0,8775	—18° 01'	—20,50°	20	11,1
165°—170°	0,8769	—17° 58'	—20,66°	22	12,2
170°—180°	0,8766	— 8° 48'	—10,36°	4	2,2
180°—182°	0,8817	— 9° 03'	—10,45°	5	2,7

Procentuālais daudzums aprēķināts attiecībā uz eļļas daudzumu pirms pārtvaicēšanas vakuumā (t. ir 180 g).

Frakcija līdz 155°.

Šai frakcijā varēja konstatēt ar tām pašām reakcijām, kā pie priedes skuju eļļas⁴⁹⁾, nelielu acētona saturu. Pēdējais tika noteikts arī šejienes destillāta ūdens slānī.

Frakcija 155°—159°.

Šī frakcija sastāv galvenā kārtā no l- α -pinēna, kas tika pierādīts, pagatavojot pinēna nitrosochlōridu ar kušanas punktu 102°—103°.

⁴⁹⁾ Arī tālāk, tur, kur nav sevišķi minēts, tika lietota tā pati metodika kā pie sila priedes skuju eļļas.

Frakcija 159°—162°.

Šai frakcijā tika konstatēts pēc Bertrama un Valbauma metodes kamfēns. Iegūtā izoborneola kušanas punkts pēc vairākkārtējās pārkristalizēšanas līdzinās 211°—212°.

Frakcija 162°—165°.

Šai frakcijai lūkojām noteikt pēc Gildemeistera un Köhler'a⁵⁰⁾ metodes β -pinēnu, bet tas neizdevās. Drusku labāki rezultāti bija oksidējot 10 g tās pašas un nākošās frakcijas (165°—170°) maisījuma pēc Wallach'a metodes⁵¹⁾, t. ir ar kalija permangānātu sārmainā vidē. Pie tam izdevās iegūt nelielu daudzumu vielas, kas līdzinājās nopinskābes natrijam. Izdalot no tā ar atšķaidīto sērskābi brīvo nopinskābi un izskalojot ar ēteri, pēc pēdējā iztvaicēšanas palika pāri tikai ļoti neliels balts atlikums, ko nevarēja pārkristalizēt. Vielas kušanas punkts ap 100°—sašķeloties, kas gan nesakrīt ar nopinskābes kušanas punktu (127°), bet iegūtā viela nelielā daudzuma dēļ nebija nemaz pārkristalizēta. Jāpiezīmē, ka egles sveķu eļļā man noteikti izdevās konstatēt⁵²⁾ β -pinēnu, un tā kā egles zariņu eļļas sastāvam vajaga būt ļoti līdzīgam egles sveķu eļļas sastāvam, tad arī egles skuju eļļa droši vien satur β -pinēnu. Diemžēl mēģinājumu nebija iespējams atkārtot ar lielāku eļļas daudzumu.

Frakcija 165°—170°.

Šai frakcijā vispirms lūkojām konstatēt Δ^3 -karēnu ar nitrozāta reakciju, bet bez kādiem panākumiem.

Labāki rezultāti bija meklējot Δ^4 -karēnu. Šim mērķim oksidējām maisījumu, kas sastāvēja no 5 g frakcijas 162°—165° un 5 g frakcijas 165°—170° ar kalija permangānātu. Iegūtās ketoskābes semikarbazons pārkristalizētā veidā kusa 183°—184° temperatūrā, kas gandrīz sakrīt ar α -1:1-dimetil-2- γ -ketobutilciklopropan-3-karbonskābes semikarbazona kušanas punktu 182°—183°. Tā tad Δ^4 -karēns atrodas egles skuju eļļā.

Frakcija 170°—180°.

Šai frakcijā vispirms mēģinājām pierādīt silvestrēnu ar pazīstamo Wallach'a krāsu reakciju, bet bez panākumiem. Tad mēģinājām

⁵⁰⁾ Wallachs Festschrift 1909, 416.

⁵¹⁾ Liebigs Annalen 363 (1908), 1.

⁵²⁾ Archiv der Pharmazie 261 (1923), 99.

pagatavot silvestrēndichlōrhidrātu, piesātinot 3 g frakcijas ētera šķīdumā ar chlōrūdeņradi, rūpīgi dzesējot. Pēc ētera notvaicēšanas atlikums aukstumā (-8°) tiešām sastinga kristalliskā masā, no kušanas varēja nosūkt šķidro daļu. Cietās daļas kušanas punkts 40° . Pēc trīskārtējas pārkristalizēšanas kušanas punkts līdzinājās pirmai frakcijai $41-42^{\circ}$ un beidzamai $33-35^{\circ}$. Tas neatbilst ne silvestrēndichlōrhidrāta ($72-73^{\circ}$), ne dipentēndichlōrhidrāta (50°) kušanas punktam un ir acīm redzot šo abu vielu maisījums, kā man to vairākkārt ir gadījies novērot. Arī kristallu, it īpaši pēdējo, smaka stipri atgādina dipentēndichlōrhidrātu. Pēdējais varēja rasties vai nu tiešām no dipentēna vai arī drīzāk no karēna.

Tā kā Bertrams un Vālbaums konstatējuši egles skuju eļļā arī fellandrēnu, tad lūkojām to pierādīt, pagatavojot no frakcijas $170^{\circ}-180^{\circ}$ parastā ceļā nitrītu. 2,5 g frakcijas šķīdinājām 5 cm³ petrolēterī un tad pielējām šķīdumu, kas sastāv no 2,5 g nātrija nitrīta un 4 g ūdens. Tad, maisījumu ledū dzesinot un bieži kratot, tam piepilinājām 2,5 g ledus etiķa. Pie tam petrolētera slāni radās tikai duļķojums, bet ne kristalli, kas aizrāda, ka fellandrēns ir varbūt tikai nelielā daudzumā.

Frakcija $190^{\circ}-215^{\circ}$.

Šai frakcijā lūkojām atrast kamparu ar semikarbasīda hidrochlōrīdu parastā kārtībā. Izdevās tiešām iegūt gaiši dzeltānus kristallus ar kušanas punktu $240^{\circ}-242^{\circ}$, bet tie nebija kampara semikarbazona kristalli (kušanas punkts $236^{\circ}-238^{\circ}$). Šos dzeltānos kristallus mums ir nācies vairākkārt konstatēt dažādās skuju eļļās un arī terpentīnēļļā. Kušanas punkts un citas šīs vielas īpašības nesakrīt ar jau pazīstamiem semikarbazoniem. Mēģinājums izolēt pašu vielu brīvā veidā nav līdz šim izdevies.

Atlikums, kas vārās augstāk par 215° zem parastā spiediena.

Šai daļā lūkojām konstatēt terpīneolu (viršanas temp. $217^{\circ}-218^{\circ}$) pēc Tie m a n n'a un S c h m i d t'a⁵³) metodes, pārvēršot to terpīnhidrātā, kā tas aprakstīts agrāk. Tomēr iegūt pēdējo neizdevās.

Tikko minētās divas frakcijas iegūtas pārtvaicējot eļļas zemākās frakcijas zem parastā spiediena. Tālāk būs runa par visaugstākām frakcijām, kas iegūtas zem pazemināta spiediena.

⁵³) Ber. der Deutsch. Chem. Ges. 28 (1895), 1781.

Frakcija 145°—160° (138—132 mm sp.).

Šai frakcijā estera skaitlis 193, kas līdzinātos 53,07% borneola. Lai pārliecinātos, vai pēdējais tiešām ir, 10 g šīs frakcijas tika saziēpotas 6 stundas uz ūdens vannas ar 7,5 g kalija hidroksida un 27 g spirta. Jau saziēpojot kolbiņā rodas pusšķidra masa, ko pārtvaicējam ar ūdens garaiņiem, pie kam dzesinātājā sakrājas balta masa, kuņu šķīdinājam petrolēteri. Pēc pēdējā iztvaicēšanas atlikušo masu saldējām un izdalijušos kristallus žāvējām uz aukstām māla platēm. Tā ieguvām 4,5 g sausas vielas ar kušanas punktu 195°—200°. Vairākārt pārkristalizējot no petrolētera, ieguvām vielu ar kušanas punktu 205°—206°, kas gan drusku pārsniedz borneola kušanas punktu 203°—204°, bet pēc literātūras datiem novērota pie izoborneolu saturošiem borneoliem. $[\alpha]_{D20} = -30,16^\circ$ spirta šķīdumā. Spriežot pēc estera skaitļa šai frakcijā vajadzētu būt 53,07% borneola. Iegūts 45% jēlborneola. Kā redzams starpība nav visai liela. Tas varēja palikt pa daļai šķīdumā, bet man liekas, daļa spirtu nav nemaz borneols, bet citi kādi spirti, kā tas bija sila priedes skuju eļļās. Tas it sevišķi duņas acīs, ja pārrēķina šīs frakcijas borneola saturu (9,45 g) uz visu eļļu. Tad iznāktu, ka visa eļļa satur tikai 5,25% borneola, bet pēc eļļas estera skaitļa, pēc acētilēšanas spriežot, vajadzētu būt 21,61% spirtu, pārrēķinot borneolā. Bez šaubām daļa borneola atrodas arī zemākā un augstākā frakcijā (pēdējās estera skaitlis 76,2), bet daļa saistīto un brīvo spirtu būs ne borneols, bet kādi citi spirti, kas vēl jāizmeklē⁵⁴). Cik novērojumi rāda, tad borneols tomēr atrodas galvenā kārtā saistītā veidā ar etiķskābi, kas arī tika konstatēta.

Lai vēlreiz pārliecinātos, vai borneols tiešām ir egles skuju eļļā, notvaicējam mūsu laboratorijā iegūtai egles skuju eļļai daļu, kas vārās līdz 190° (52,3%) un pārējo saziēpojām līdzīgā kārtā. Arī šeit varēja iegūt borneolu ar kušanas punktu 202°—203°.

Tā tad bez šaubām egles skuju eļļā atrodas kreisais borneols acētāta un varbūt arī pa daļai brīvā veidā, kamēr priedes skuju eļļa to nesatur. Tamdēļ arī tīras sila priedes skuju eļļas smarža ir pavisam citāda nekā egles skuju eļļai.

Frakcija 160°—178° (zem 132—126 mm spied.).

Augstākās frakcijās Bertrams un Vālbaums atraduši kadinēnu, un tamdēļ arī mēs izdarījām mēģinājumu uz šo vielu. Diemžēl

⁵⁴) Šai virzienā tiek izdarīti mēģinājumi.

augstākās frakcijās mums tās bija maz, mēs to nevarējām sīkāk safrakcionēt, lai atdalītu citas vielas, to starpā esterus. Tamdēļ bija jāpiesātina visa frakcija (5 g) ētera šķīduma ar chlōrūdeņradi. Pēc ētera notvaicēšanas atlikušais šķidrums aukstumā sacietēja un no tā varēja nosūkt šķidro daļu. Pārkristalizējot cieto daļu no etiķestera, ieguvām kristallus ar kušanas punktu 98° — 100° , kas gan kūst zemāki par kadiņna dichlōrhidrāta kušanas punktu (116° — 118°), bet droši vien ir šīs vielas maisījums ar citiem chlōra savienojumiem, kas varēja viegli rasties chlōrūdeņradim iedarbojoties uz spirtiem un esteriem.

Paegļa skuju eļļa.

Ir daudz pētījumu par paegļa ogu eļļu, un šīs eļļas sastāvs ir diezgan labi noskaidrots⁵⁵). Arī par paegļa koka un mizas eļļu ir izdarīti pētījumi, bet par skuju eļļu ir tikai īsa piezīme Gildemeistera grāmatā par ēteriskajām eļļām, kā šo eļļu ieguvuši R. E. Harisons un E. W. B a b c o c k's⁵⁶) ar iznākumu 0,15—0,18%, $d_{20} = 0,8531$. Turpretim ir diezgan daudz un nopietnu pētījumu par citiem paegļiem, kas pie mums neaug. Par parastā paegļa (*Juniperus communis L.*) skuju eļļu man izdevās bez augšā minētās piezīmes atrast vēl tikai divus darbus, to ir par *Juniperus communis* adatu un jauno zariņu eļļu, bet otrs par skuju destillātu kopā ar ogām. Pirmo darbu izdarījis P i g u l e v s k i s⁵⁷) Krievijā. Iznākums bijis 0,44—0,58%, kas ir stipri augsts. Pēc Semenova⁵⁸) tas neesot lielāks par 0,15%. Eļļai $d_{4^{\circ}}^{15,6^{\circ}} = 0,9258$, $\alpha_D = -1,16^{\circ}$. Skābes skaitlis 10,71. Saziepošanas skaitlis 55,33. Pārvaicējas zem 29—35 mm spiediena.

65° — 69° — 42,07%, $\alpha_D = + 1,91^{\circ}$

70° — 119° — 25,05%, $\alpha_D = - 13,02^{\circ}$

119° — 150° — 16,30%, $\alpha_D = - 7,44^{\circ}$

Atlikums 15,68%.

Otrs darbs ir J e r m s t ä d t'a⁵⁹) par Norvegijas eļļu, bet tā ir iegūta, pārvaicējot skuju kopā ar ogām, un nākot tīrgū ar paegļu ogu eļļas

⁵⁵) Par Latvijas paegļa ogu eļļu: J. Maizīte, Latv. Farmac. Žurn. 12 (1934), 176.

⁵⁶) Journ. Amer. Chem. Soc. 28 (1906), 1201.

⁵⁷) Журн. Русск. Физ.-Хим. Общ. 51 (1919), 67.

⁵⁸) Завод хвойных эфирных масел 1921, 22.

⁵⁹) Norges Apotekerforenings Tidsskrift 1928, № 5 un 6. Gildemeister: „Die äth. Öle“. 3. Aufl. II. T. 262.

nosaukumu, kas zināms nav pareizi, bet ko tomēr pielaiž Norvegijas farmakopeja. Šādām eļļām bijis $d_{15} = 0,8684-0,8960$, $\alpha_D = +33,3^\circ$ līdz $-41,0^\circ$, $n_{D20} = 1,4729-1,4772$. Skābes skaitlis 0,33—0,88. Estera skaitlis 2,5—10,55. Saziepošanas skaitlis pēc acētilēšanas $20,43^\circ-47$.

Ekspimentālā daļa.

Par izejmateriālu mūsu darbiem, kuŗos piedalījās arī cand. pharm. Alide Blumbergs, izlietojām Ārstniecības vielu izmeklēšanas laborātorijā pārtvaicētu eļļu, ko ieguvām no Inčukalnā rudenī ievāktām paegļu skujām. Iznākums 0,18% no mitrām skujām. Eļļa bija dzidrs, mazliet zaļgani iedzeltāns šķidrums ar patīkamu paegļa smaržu. Reakcija neutrāla. Paraugšs I. Bez tam mūsu rīcībā bija vēl 3 paraugi (paraugi № II., III. un IV.) no L. Ū. Meža tehnoloģijas laborātorijas un viens paraugs (№ V.) no Allažu Dārzkopības biedrības. Kāds iznākums bijis pēdējai eļļai, nav zināms. Meža tehnoloģijas laborātorijā pavasarī un vasaras aukstākās dienās iegūts 0,4—0,45%, bet ziemā un vasaras karstākās dienās 0,15—0,3%⁶⁰).

Visiem paraugiem noteiktas fizikālās īpašības, skābes, estera un saziepošanas skaitlis, ka arī estera skaitlis pēc acētilēšanas, tāpat kā tas aprakstīts pie sila priedes eļļas.

Rezultāti redzami 8. tabulā.

8. tabula.

Pauga №	Eļļas	d_{20}	α_{D20}	$[\alpha]_{D20}$	n_{D20}	Pirms acētiliz.			Pēc acētil.
						sk. sk.	est. sk.	saz. sk.	est. sk.
I.	L. Ū. ārstn. v. iz. I.	0,879	+18° 47'	+21,37°	1,474754	1,033	29,46	30,49	40,80
II.	L. Ū. Mež. tech. I.	0,875	+15° 04'	+17,27°	1,475832	1,395	23,45	24,84	35,43
III.	" " " " "	0,873	+16° 45'	+18,98°	1,474651	0,250	22,20	22,45	37,51
IV.	" " " " "	0,878	+15° 48'	+17,98°	1,475118	0,550	23,93	24,48	36,11
V.	Allažu dārzk. sk.	0,8665	+11° 36'	+13,38°	1,48277	0	16,0	16,0	84,16

Kā redzams, pirmie četri paraugi ir apmēram vienādi, tikai pēdējais manāmi atšķirās gandrīz visos datos.

Tālākai izmeklēšanai pirmos divus eļļas paraugus salējam kopā, noteicām polārizāciju, kas bija $\alpha_{D20} = -18^\circ 34'$, un tad 150 g pārtvaicējam vakuumā.

⁶⁰) Pēc laipna privātziņojuma.

Pārvaicēšanas rezultāti redzami 9. tabulā.

9. tabula.

Frakcija	Spiediens	α_{D20°	Est. sk.	Daudzums		Piezīmes
				g	%	
68° — 73°	76 mm	+22° 06'	3,55	28,0	18,6	Lielākā daļa dest. 73°
73° — 73,5°	76 "	+21° 29'	2,33	38,0	25,3	
73,5° — 80°	75 "	+21° 21'	2,21	37,5	25,0	
80° — 90°	76 "	+19° 46'	—	13,5	9,0	
90° — 110°	79 "	+15° 20'	—	5,0	3,3	
110° — 160°	82 "	— 0° 22'	55,5	12,0	8,0	
Atlikums	—	—	60,06	16,0	10,6	

Pēc tam pirmās piecas frakcijas destillējām divas reizes zem parastā spiediena (755 mm). Šās pārvaicēšanas rezultāti redzami 10. tabulā. Līdz 180° pārvaicējas 59% eļļas.

10. tabula.

Frakcija	α_{D20°	Daudzums g	Daudzums %
155°—156°	—	0,5	0,33
156°—158°	+22° 04'	20,5	13,6
158°—160°	+21° 57'	27,0	18,3
160°—162°	+21° 55'	17,1	11,4
162°—165°	+22° 12'	6,5	4,3
165°—170°	+21° 44'	12,2	8,1
170°—180°	+21° 30'	4,5	3,0
180°—190°	+20° 52'	2,0	1,3

Beidzot, pārvaicējot pirmās septiņas frakcijas iepriekšējā destillāta virs natrija zem parastā spiediena (769,5 mm) ieguvām šādas frakcijas:

11. tabula.

Frakcija	d_{20}	α_{D20°	$[\alpha]_{D20^\circ}$	n_{D20°	Daudzums	
					g	%
155°—156°	0,8553	—	—	1,46479	0,5	0,33
156°—158°	0,8547	+21° 46'	+25,46°	1,46429	18,8	12,50
158°—160°	0,8543	+22° 04'	+25,98°	1,46459	40,6	27,0
160°—162°	0,8516	+22° 20'	+26,21°	1,46539	6,1	4,0
162°—165°	0,8515	+11° 05'	+26,00°	1,465788	10,7	7,1
165°—170°	0,8502	+11° 48'	+26,86°	1,46856	6,7	4,4
170°—180°	0,8466	+ 6° 02'	+28,46°	1,47053	1,0	0,6

Frakcija 155°—156°.

Ja šo frakciju skalo ar ūdeni, tad pēdējā var konstatēt ar nitroprusidnatrija un jodoforma reakcijām acetonu. Pēdējais sastopams arī līdz ar eļļu pārtvaicētajā ūdenī.

Frakcija 156°—158°.

Šai frakcijā noteicām α -pinēnu, pagatavojot nitrosochlōridu pēc P. Ehestādt'a metodes. Pārkristalizētam nitrosochlōridam kušanas punkts 103°. Tā kā attiecīgā frakcija griež polārizācijas plāksni pa labi, tad arī α -pinēnam vajaga būt ar labo griešanas spēju.

Frakcijas 158°—160° un 160°—162°.

Šais frakcijās tika konstatēts kamfēns, pārvēršot to pēc Bertrama un Vālbauma metodes izoborneola acētātā. Saziēpojot pēdējo un pārtvaicējot, ne dzesinātājā, ne arī destillātā neizdalijās izoborneols. Tamdēļ mēģinājām pārtvaicētu eļļu oksidēt etiķskābes vidē ar chrōmskābi, lai pārvērstu varbūtējo izoborneolu kamparā, no kuŗa tad mēģinājām pagatavot semikarbazonu, kas arī izdevās. Semikarbazona kušanas punkts 235°—237°.

Frakcija 162°—165°.

Šai frakcijā mēģinājām noteikt β -pinēnu ar Gildemeistera un Kōhler'a metodi, bet bez pozitīviem rezultātiem.

Frakcija 165°—170°.

No šās frakcijas mēģinājām pagatavot nitrozātu, lai pierādītu Δ^3 -karēnu, bet bez kādiem panākumiem.

Tāpat negatīvi bija mēģinājumi uz Δ^4 -karēnu. Šim mērķim mēs izlietojām šīs un iepriekšējās frakcijas maisījumu, oksidējot ar kalija permangānātu, bet, kā jau teikts, bez kādiem pozitīviem rezultātiem.

Frakcija 170°—180°.

Šai frakcijā izmēģinājām Wallach'a pazīstamo krāsu reakciju uz silvestrēnu, bet bez rezultātiem.

Lai iegūtu vairāk materiāla tālākai augstāko frakciju analīzei, salējām atlikušos divus Meza tehnoloģijas laborātorijas paraugus kopā un tad pārtvaicējām. Ieguvām šādas frakcijas:

155°—165° — 30 g

165°—170° — 14 g

170°—180° — 2 g

Atlikums 6 g

6 g atlikuma pievienojām pirmā destillāta augstākām frakcijām, bet 170°—180° frakcijā izdarījām mēģinājumus uz fellandrēnu, gatavojot nitrītu, bet bez kādiem pozitīviem rezultātiem.

Augstākās frakcijas.

Mēs vispirms savienojām frakciju 110°—160° un atlikumu, kas iegūti pirmo eļļas daļu pārtvaicējot vakuumā (82 mm), ar atlikumu no beidzamās destillācijas un tad visu kopā: 35 g eļļas saziepojām ar 20 g kalija hidroksida, kas bija šķīdināti 60 g spirta. Pēc 6 stundu sildīšanas vielu pārtvaicējām ar ūdens garaiņiem. Pārtvaicējās zaļgani dzeltēna eļļa, kas pēc ūdens atdalīšanas un žāvēšanas svēra 18 g. Atlikumu kolbā paskābinājām ar sērskābi un no jauna pārtvaicējām. Skābā destillāta varēja pēc tam pierādīt piem. ar ferrichlōrida šķīdumu etiķskābi.

Iegūto eļļu mēģinājām dzesēt, bet pat stiprā aukstumā (līdz —20°) nekas neizdalījās. Tad to pārtvaicējām un ievācām šādas frakcijas (spied. 759 mm): 170°—200° — 1,5 g, 200°—210° — 3 g, 210°—220° — 3 g, 220°—230° — 2 g, 230°—260° — 3 g un 260°—285° — 5 g. Pirmās frakcijas bezkrāsainas, pēdējās iedzeltānas.

Frakcija 200°—210°.

Šai frakcijā izdarījām mēģinājumus uz ketoniem ar semikarbasida hidrochlōridu, bet bez kādiem panākumiem.

Frakcija 210°—220°.

Šī frakcija atbilst borneola un terpīneola viršanas temperāturai un, tā kā šie abi spirti ir bieži atrasti skuju koku ēteriskās eļļās, kā redzējām arī egles skuju eļļā, tad izdarījām arī šeit mēģinājumus uz minētām divām vielām. Varbūtējo terpīneolu mēģinājām pārvērst terpīnhidrātā pēc Tiemann'a un Schmidt'a metodes, bet terpīnhidrāta kristalli nebija izolējami. Tomēr sildot atlikumu ar atšķaidīto sērskābi, varēja sajūst īpatnējo terpīneola smaržu, bet ja terpīneols eļļā būtu bijis lielākā daudzumā, tad būtu izdalījušies terpīnhidrāta kristalli.

Arī mēģinājumi uz borneolu bija neveiksmīgi. Tas neizdalījās, dzesinot šķīdumu, neizdevās arī, oksidējot ar chrōmskābi etiķskābes vidē, iegūt kamparu un to pierādīt ar semikarbasida hidrochlōridu.

Frakcija 230°—260°.

Arī šai frakcijā mēģinājām izsaldējot nogulsnēt cietas vielas, un iedarbojoties ar semikarbasida hidrochlōridu, pierādīt ketonus, bet bez kādiem panākumiem.

Frakcija 260°—285°.

Šīs frakcijas bija pavisam 5 g. Fizikalās īpašības šādas: $d_{20} = 0,9401$, $\alpha_D = +2^{\circ}18'$, $(\alpha)_{D20} = +2,46^{\circ}$.

Skuju eļļās un arī paegļa ogu eļļā šai frakcijā konstatēts kadinēns (varbūt arī kadinēni), un tamdēļ arī mēs lūkojām šo vielu noteikt, pagatavojot parastā ceļā dichlōrhidrātu. Tas tiešām arī izdevās, jo pēc piesātināšanas ar chlōrūdeņradi un ētera notvaicēšanas šķidrums atdziestot sasala cietā masā, ko žāvējām starp māla platēm. Pēc tam kristallus mazgājām ar etilspirtu un pārkristalizējām no etiķestera. Jau pēc vienreizējas pārkristalizēšanas savienojums kusa 117°—118° temperatūrā, kas atbilst kadinēna dichlōrhidrāta kušanas punktam.

Slēdzieni.

Šai darbā ir runa par sila priedes (*Pinus silvestris*), egles (*Picea excelsa*) un paegļa (*Juniperus communis*) skuju eļļām. Izmeklēto eļļu īpašības raksturotas tekstā.

Attiecībā uz sastāvu visām trim izmeklētām eļļām ir daudz kas kopējs, un tamdēļ apskatīsim vēlreiz dažus gūtos novērojumus kopā.

1) Zemākās frakcijās galvenā sastāvdaļa ir α -pinēns, kas atrodas priedes un paegļa skuju eļļās labā, bet egles skuju eļļā kreisā modifikācijā. Priedes un egles skuju eļļās šī sastāvdaļa jau konstatēta, bet paegļa skuju eļļā pirmo reizi.

2) Visās trīs eļļās atrasts arī kamfēns, kas priežu skuju eļļā vienreiz konstatēts, bet pārējās divās eļļās ne. Kamfēna saturs ir daudz mazāks nekā pinēna.

3) Tāpat ļoti nelielos daudzumos eļļās atrodas acētons, kas laikam gan būs dažu eļļas sastāvdaļu šķelšanās produkts.

4) β -pinēns konstatēts tikai egles skuju eļļā, pie kam šis fakts ir vēl jāpārbauda.

5) No karēniem priedes skuju eļļā konstatēts Δ^3 -karēns, uz ko aizrāda jau Rao un Simonsens, bet egles skuju eļļā Δ^4 -karēns. Paegļa skuju eļļā šo ogļūdeņražu nav.

6) Mūsu mēģinājumi pastiprina pēdējā laikā izteikto uzskatu, ka silvestrēns nav dabā sastopams, bet tā dichlōrhidrāts rodas no karēniem, kad iedarbojas uz tiem ar chlōrūdeņradi.

7) Visu trīs eļļu augstākās frakcijās atrodas kadinēns vai kadinēni, kas dod vienu un to pašu dichlōrhidrātu.

8) Īpatnējo smaržu izmeklētām eļļām un tā tad arī skuļām, no kurām tās iegūtas, piedod spirti, kas atrodas galvenā kārtā etiķskābes esteru veidā. Šī doma ir izteikta jau arī agrāk par sila priedes un egles skuļu eļļām, bet nebija īsti skaidrs, kas tie par spirtiem. Visvairāk izteikti aizrādījumi uz borneolu un retāk uz terpineolu. Izdarītie mēģinājumi ir pierādījuši, ka egles skuļu eļļā borneola acētāts atrodas tiešām ievērojamā daudzumā, bet tas neatrodas sila priedes un paegļa skuļu eļļās. Nav arī terpineols (vismaz ievērojamā daudzumā) pēdējās divās eļļās. Lai noskaidrotu šo spirtu sastāvu, tiek izdarīti mēģinājumi.

9) Latvijas skuļu eļļu esteru skaitļi priekš un pēc acētilēšanas ir samērā augsti un sakarā ar to arī eļļas kvalitāte laba, bet lai tas tā būtu, jāpārtaicē pēc iespējas jaunie zariņi ar skuļām.

10) Eļļas iznākums stipri pieaug, ja skuļas priekš partvaicēšanas sasmalcina, piem. pie priedes skuļām apmēram divreiz, pie egles un paegļa gan ne tik lielā mērā, bet šeit arī eļļas iznākums sasmalcinātām skuļām stipri augstāks. Pēc L. Ū. Meža tehnoloģijas laborātorijā gūtiem novērojumiem arī pavasara un vasaras vēsās dienās eļļas iznākums lielāks nekā ziemā.

No nesasmalcinātām mitrām skuļām destillējot, eļļas iznākums no sila priedes skuļām līdzinās apmēram 0,15—0,2%; no egles un paegļa skuļām tas caurmērā drusku mazāks.

Iesniegts fakultātei 1934. g. 26. maijā.

Über die lettländischen Koniferennadelöle.

J. Maizīte.

Zusammenfassung.

Es wurden die Nadelöle der in Lettland wachsenden Koniferen: der Kiefer (*Pinus silvestris*), der Rottanne (*Picea excelsa*) und des Wachholders (*Juniperus communis*) untersucht. Die Öle wurden meist im Universitätslaboratorium aus jungen, frischen Zweigen destilliert. Die mittleren Ausbeuten des Öles glichen bei der Kiefer 0,15 bis 0,20%; bei der Rottanne und dem Wachholder waren dieselben im Durchschnitt etwas geringer. Durch die Zerkleinerung können die Ausbeuten fast auf das Doppelte gesteigert werden. Die Nadeln allein enthalten gewöhnlich etwas weniger Öle, als die Zweigspitzen ohne Nadeln. Die physikalischen Eigenschaften der Öle und Esterzahlen vor und nach der Azetylierung sind aus den Tabellen № 1 (*Pinus silvestris*) № 4 (*Picea excelsa*) und № 8 (*Juniperus communis*) ersichtlich. In den untersuchten Ölen wurden folgende Terpene gefunden:

a) Im Kiefernadelöle: α -d-Pinen, Kampfen, Δ^3 -Karen und Kadinen. β -Pinen und Δ^4 -Karen wurden nicht gefunden.

b) Im Rottannennadelöle: α -l-Pinen, Kampfen, β -Pinen (?), Δ^4 -Karen und Kadinen. Die Versuche auf Δ^3 -Karen und Phellandren verliefen resultatlos.

c) Im Wachholdernadelöl: α -d-Pinen, Kampfen und Kadinen. β -Pinen, Δ^3 -Karen, Δ^4 -Karen und Phellandren wurden nicht gefunden. Die bekannte Farbenreaktion auf Sylvestren war bei allen untersuchten Ölen negativ. Es liessen sich aber z. B. aus dem Rottannennadelöle Dichlorhydrate herstellen, welche die Eigenschaften eines Gemisches von Dipenten- und Sylvestrendichlorhydrat hatten, was die Möglichkeit des Entstehens derselben aus Karenen bestätigt.

Der spezifische Geruch der Koniferennadelöle wird meist durch die Anwesenheit des Bornylazetates (seltener Terpenylazetates) erklärt. Es stellte sich heraus, dass das Rottannennadelöl wirklich bedeutende Mengen von Bornylazetat enthält, die beiden anderen Öle aber wohl

Essigsäure, aber kein Borneol enthalten. Auch Terpeneol war nicht oder nur in Spuren vorhanden.

In den niedrigsten Fraktionen der Öle sind kleine Mengen von Azeton vorhanden. Dasselbe wurde auch im Destillationswasser konstatiert.

Bei der Destillation der untersuchten Öle wurde darauf Acht gegeben, dass nur die Zweigspitzen einer Pflanze gleichzeitig destilliert werden, was bei den Handelsprodukten nicht immer der Fall ist. Auch wurden möglichst junge Zweigspitzen, allerdings Nadeln zusammen mit Ästchen aber ohne Zapfen oder Beere destilliert. Das Wachholder-nadelöl ist bis jetzt nicht näher untersucht worden.

Der Gehalt der in Lettland eingesammelten Blätter von *Arctostaphylos uva ursi Sprengel* und der Einfluss der Jahreszeiten auf die Bestandteile derselben.

O. Grauze.

(Aus dem Laboratorium des Pharmakognostischen Instituts der Universität Latvija.)

Arctostaphylos uva ursi Sprengel ist eine schon im Mittelalter bekannte Arzneipflanze. Hieronymus Bock in seinem „Kreuterbuch“ (1546), wo er deutsche Arzneipflanzen beschreibt, erwähnt diese Pflanze als *Erica major*. Jetzt findet man die Droge in fast allen Pharmakopoen, und sie wird ziemlich viel bei Blasenleiden, wie auch zum Teil als Diureticum verwendet^{1,2)}.

Die Wirkung der Bärentraubenblätter bei Blasenkatarrhen beruht nach Schulz³⁾ auf der Abspaltung von Hydrochinon aus dem Glykosid Arbutin beim Durchgange durch den Organismus. Der in die Blase gelangende Harn wird hydrochinonhaltig. Das Hydrochinon besitzt deutlich ausgesprochene antiseptische Eigenschaften, und die günstige Kombination von Gerbsäure und Arbutin, wie man sie in den Bärentraubenblättern findet, muss als ursächliches Moment für die Heilung des Blasenkatarrhs angesprochen werden. Nach Wasicky⁴⁾ wird das Arbutin in der Leber und in der Niere hydrolytisch gespalten. Das in der Leber frei gewordene Hydrochinon erfährt die Umwandlung zu wirkungslosen Schwefelsäure- und Glukuronsäureestern, dagegen muss das in der Niere entstandene Hydrochinon eine gewisse desinfizierende Wirkung entfalten. Die Gerbstoffe sind an der Harnwirkung unbeteiligt, da sie unzeretzt nicht zur Resorption kommen.

Folium Uvae ursi enthält, wie bekannt, ausser Arbutin noch Methylarbutin, Ericolin und Urson. Auch sind darin enthalten: Gerbstoffe, Gallussäure, wie auch die Spal-

tungsprodukte des Arbutins und Methyларbutins: das Hydrochinon, Methylhydrochinon, Glukose und das Ferment Arbutase.

E. C. Hugues⁵⁾ isolierte im Jahre 1847 aus den Blättern von *Arctostaphylos uva ursi* ein kristallinisches Produkt, das er als „Ursin“ bezeichnete. Näher beschrieb er den isolierten Stoff jedoch nicht.

Kawalier⁶⁾ erhielt im Jahre 1852 aus einem Dekokt von *Fol. Uvae ursi* nach dem Abscheiden von Gerbstoffen mit essigsauerm Bleioxyd einen Bitterstoff, der sich in langen, farblosen, sternförmig gruppierten Nadeln kristallisierte. Diese Substanz benannte er „Arbutin“. Nach der Arbeitsweise zu urteilen, ist das Arbutin mit dem Ursin von Hugues identisch. Kawalier fand auch, dass das Arbutin in wässrigen Lösungen mit geringen Mengen von Emulsin sich spaltet und zwei neue Produkte liefert: den Traubenzucker und einen Stoff, welchen er als Arctuvin bezeichnete. Kawalier stellte auch als erster die empirische Formel des Arbutins, $C_{32}H_{24}O_{21}$, auf und führte die Reaktionen des Arbutins und Arctuvins mit Ammoniak an. Ausser dem Arbutin, isolierte Kawalier aus den Bärentraubenblättern noch das Ericolin, welches mit verdünnten Säuren sich zersetzte und einen flüchtigen Stoff — das Ericinol bildete. Nach dem Bearbeiten des Niederschlags, den Kawalier durch Fällen des Dekokts von *Fol. Uvae ursi* mit essigsauerm Bleioxyd erhielt, gewann er Kristalle von Gallussäure. Auf Grund der Beobachtung deutete Kawalier an, dass in den Blättern von *Arctostaphylos uva ursi* eine Substanz enthalten ist, die ähnlich dem Emulsin die Fähigkeit besitzt, das Arbutin in Arctuvin und Zucker zerfallen zu lassen. Nur viel später, im Jahre 1909, fand Sigmund⁷⁾ in *Fol. Uvae ursi* das Ferment Arbutase, welches das Arbutin in Hydrochinon und Zucker spaltet.

Trommsdorff⁸⁾ isolierte im Jahre 1854 aus dem wasserunlöslichen Teile des Spiritusextraktes von *Fol. Uvae ursi* einen indifferenten Stoff, welchen er als Ursin bezeichnete.

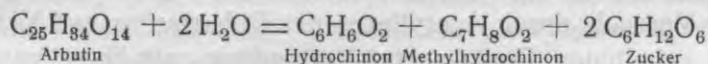
Strecker⁹⁾ bearbeitete das Arbutin im Jahre 1858 mit verdünnten Säuren und erhielt auf diesem Wege ein Spaltungsprodukt, das mit dem Arctuvin von Kawalier identisch war. Bei näherer Untersuchung des isolierten Produktes gelang es Strecker zu beweisen, dass dieses, sowie auch das Kawalier'sche Arctuvin nichts

anderes als Hydrochinon war. Strecker stellte auch die empirische Formel des Arbutins $C_{12}H_{16}O_7$ auf ($C = 12$).

Ulloth¹⁰⁾ isolierte im Jahre 1859 aus *Fol. Uvae ursi* ein Produkt — Ericinon.

Hesse¹¹⁾ und Zwenger¹²⁾ bewiesen später, dass Ericinon kein neues Produkt, sondern nur unreines Hydrochinon war.

Interessante Daten bieten Hlasiwetz¹³⁾ und Habermann¹⁴⁾ in ihren Arbeiten, die sie in Jahren 1875 und 1883 publizierten. Die Autoren fanden, dass das bei der Hydrolyse des Arbutins entstandene Hydrochinon aus zwei verschiedenen Produkten besteht: 1) aus Hydrochinon und 2) aus einem anderen Produkt, welches später sich als Methylhydrochinon erwies. Auf Grund dieser Beobachtung stellten sie eine neue Formel für das Arbutin auf und nahmen an, dass bei der Spaltung des Arbutins drei Produkte — Zucker, Hydrochinon und Methylhydrochinon — entstehen. Nach Hlasiwetz und Habermann verläuft die Spaltung des Arbutins nach folgender Gleichung:



Grosse Verdienste in Aufklärung der Konstitution des Arbutins hatte Hugo Schiff¹⁵⁾, welcher sich mit dieser Frage vom 1870 bis 1883 beschäftigte. Da die obengenannten Forscher aus *Fol. Uvae ursi* ein Arbutin mit verschiedenen Schmelzpunkten erhielten und das isolierte Arbutin sich verschieden gegen chemische Reagentien verhielt, nahm Schiff an, dass in dem bisher ausgeschiedenen Arbutin sich zwei verschiedene Sorten von Arbutin befinden und dieses Arbutin ein Gemisch von Arbutin und Methylarbutin sei. Er versuchte auch das Arbutin durch fraktionierte Kristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln, sowie auch durch Überführen des Arbutins in andere, weniger lösliche, höhere Alkilderivate vom Methylarbutin zu trennen. Alle seine Bemühungen blieben, jedoch, erfolglos. Schiff gibt auch an, dass das Arbutin einen doppelten Schmelzpunkt besitzt: es schmilzt zunächst bei 142° , wird darauf wieder fest und schmilzt dann nochmals bei 162 — 165° . Als Reaktiv zum Nachweis des Arbutins in kleinen Mengen benutzte Schiff die Salpetersäure. Dieselbe Reaktion benutzte auch später Tunmann³³⁾ zum mikrochemischen Nachweis des Arbutins.

Mit der Trennung des Arbutins von Methyларbutin beschäftigten sich H é r i s s e y¹⁶⁾ 1910 und M a n n i c h¹⁷⁾ 1912.

Da das Arbutin, wegen seines Phenolcharakters, in alkoholischer Lösung mit Kaliumhydroxyd ein unlösliches Kaliumphenolat liefert, so versuchte H é r i s s e y das reine Arbutin aus dem Roharbutin in dieser Weise auszuscheiden. Das sei ihm auch angeblich gelungen. Jedoch die Versuche Mannich's zeigten, dass nach dieser Methode gewonnenes Arbutin noch Methyларbutin enthält.

M a n n i c h (l. c.) bearbeitete das aus *Fol. Uvae ursi* ausgeschiedene Arbutin mit Hexamethylentetramin (gelöst in Methylalkohol) und hoffte aus der erhaltenen kristallinischen Arbutin-Hexamethylentetramin-Verbindung, durch Spalten der letzteren mit Salzsäure, ein völlig reines von Methyларbutin freies Arbutin zu gewinnen. Allein beim Kontrollieren des auf diesem Wege gewonnenen Arbutins auf den Gehalt von Methyларbutin nach der Zeisel'schen Methode überzeugte er sich, dass in dieser Weise eine völlige Trennung des Arbutins vom Methyларbutin nicht möglich war. Auch sein zweiter Versuch, durch Acetylieren des Roharbutins und Verseifung der so erhaltenen Penta-acetyl-Verbindung mit Barytwasser ein reines Arbutin aus dem Roharbutin zu gewinnen, führte nicht zum Ziele, denn eine vollständige Beseitigung des Methyларbutins war auch auf diesem Wege nicht möglich.

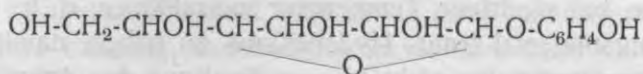
Bereits im Jahre 1912 bemerkte M a n n i c h (l. c.), dass die tiroler und die spanischen Bärentraubenblätter sehr verschiedene Mengen von Arbutin und Methyларbutin enthalten: bei der Verarbeitung der tiroler Blätter erhielt er 4% Roharbutin mit ca. 25% Methyларbutin, die Ausbeute von Roharbutin aus den spanischen Blättern betrug dagegen 7% mit ca. 5% Methyларbutin. Später (1926—1929) untersuchte L. R o s e n t h a l e r¹⁸⁾ die Blätter von *Arctostaphylos uva ursi* verschiedener Herkunft (Tirol, Wallis, Bern, Spanien, Polen, Dänemark, Norwegen, Finnland) und fand, dass alle Blätter des Alpengebietes ein Arbutin mit sehr hohem Methyларbutingehalt (25—31%) liefern, das Arbutin aus den in Spanien und im europäischen Norden wachsenden Blättern enthält indessen kein Methyларbutin oder nur Spuren davon, denn bei der Methoxylbestimmung nach der Zeisel'schen Methode konnte man in diesem Arbutin nur Spuren von Jodsilber beobachten.

Auch M. G o w o r o w s k i¹⁹⁾ bestätigte die Beobachtungen Rosenthaler's: in den Bärentraubenblättern polnischer Herkunft konnte er keine methylierten Derivate des Arbutins finden.

Nach Rosenthaler könnte man annehmen, dass es hier vielleicht um zwei biochemisch verschiedene Rassen von *Arctostaphylos uva ursi* handelt.

Nachdem die Versuche A. M i c h a e l's²⁰⁾, ein synthetisches Arbutin herzustellen, erfolglos blieben, gelang es M a n n i c h (l. c.) das Arbutin auf synthetischem Wege aus Aceto-brom-glukose und Hydrochinon darzustellen. Das auf diesem Wege dargestellte synthetische Arbutin, ebenso wie das natürliche, ist optisch linksdrehend und besitzt einen doppelten Schmelzpunkt: es schmilzt zunächst bei 163—164°, erstarrt bei weiterem Erhitzen und schmilzt dann nochmals bei 199,5—200°.

Was den Zucker, der bei der Hydrolyse des Arbutins entsteht, betrifft, so konstatierten S c h u n c k und M a r c h l e w s k y²¹⁾ im Jahre 1893, dass dieser mit d-Glukose identisch ist. M a c b e t h und M a c k a y²²⁾ bewiesen in ihrer Arbeit, die sie im Jahre 1924 veröffentlichten, dass diese Glukose ein „Butylenoxyd“ ist. Die Formel des Arbutins wäre somit:



B o u r q u e l o t und H é r i s s e y²⁴⁾ bestimmten im Jahre 1908 das optische Drehungsvermögen des Arbutins und Methylarbutins und A. F i c h t e n h o l z²⁵⁾ publizierte im selben Jahre ihre Arbeit, worin sie die quantitative Bestimmung des Arbutins in den Blättern von *Arctostaphylos uva ursi* und anderen Pflanzen ausführte. Diese Bestimmung gründeten sie darauf, dass das Arbutin optisch linksdrehend ist. Nach der Hydrolyse, jedoch, wurde eine deutliche Verschiebung der Polarisationssebene nach rechts bemerkbar. Auf Grund ihrer und der Arbeit von B o u r q u e l o t und H é r i s s e y (l. c.) ermittelte Fichtenholz, dass 100 g getrockneter *Fol. Uvae ursi* mindestens 1,664 g Arbutin enthält. Fichtenholz konstatierte auch, dass die Gerbstoffe und Gallussäure die hydrolytische Wirkung des Emulsins stark zurücksetzen und, um eine quantitative Arbutinbestimmung auszuführen, dieselben vorher ausgeschieden werden müssen.

Bourquetot und Fichtenholz²⁶⁾ haben den Gehalt eines Gemenges an Arbutin und Methylarbutin nach der Hydrolyse mit alkalischer Kupferlösung ermittelt.

Auch R. Bass²⁷⁾ versuchte eine quantitative Bestimmung des Arbutins auszuführen, indem er das Arbutin mit Säuren hydrolysierte und das erhaltene Spaltungsprodukt — Zucker — im Gärungsröhrchen vergärte.

L. Zechner²⁸⁾ bestimmte den Arbutingehalt in Pflanzen, indem er das Spaltungsprodukt des Arbutins — das Hydrochinon mit $\frac{n}{10}$ Jodlösung titrierte.

Auf dasselbe Prinzip ist auch die Methode von Clemens Grimm²⁹⁾ zur quantitativen Bestimmung des Arbutins begründet.

O. Tunmann³⁰⁾ und L. Rosenthaler³¹⁾ beschäftigten sich mit mikrochemischem Nachweis des Arbutins in Pflanzen. Tunmann sublimierte Arbutin in höheren Temperaturen und stellte im Sublimat das Spaltungsprodukt des Arbutins — Hydrochinon fest. Da in den Sublimat auch viele Produkte der trockenen Destillation übergehen und den Nachweis von Hydrochinon hindern, so empfiehlt Tunmann das Arbutin vorher zu hydrolisieren, um die Mikrosublimation bei niedriger Temperatur auszuführen, d. h. um schon im Ausgangsmaterial freies Hydrochinon zu haben, damit man die Sublimationstemperatur nicht bis zur Spaltung des Arbutins zu erhöhen brauche. Zu diesem Zwecke durchfeuchtete Tunmann feinschnittene Blätter von *Arctostaphylos uva ursi* mit verdünnter Salzsäure und unterwarf darauf diese der Mikrosublimation.

L. Rosenthaler (l. c.) führte die Mikrosublimation des Arbutins im Vakuum aus und erhielt hiermit viel reineres Sublimat und besser gebildete Hydrochinonkristalle, als Tunmann.

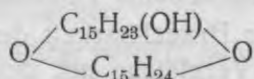
In letzter Zeit haben R. Fischer und E. Linser³²⁾ eine Methode zum mikrochemischen Nachweis des Arbutins in Pflanzen ausgearbeitet. Ebenso wie O. Tunmann und L. Rosenthaler, stellten die obengenannten Autoren nicht das Arbutin direkt, sondern sein Spaltungsprodukt — das Hydrochinon fest, indem sie letzteres sublimierten. Da im Sublimate sich viele flüchtigen Pflanzenstoffe befinden, die zum Nachweis des Hydrochinons hinderlich sind, so wurde das Hydrochinon nach der Hydrolyse des Arbutins aus dem Pflanzenpulver mit Äther ausgezogen, der ätherische Auszug im

Sublimationsröhrchen verdunstet und der Rückstand sublimiert. Im Sublimate wurde das Hydrochinon mit entsprechenden Reaktiven festgestellt.

Zum Nachweis des Arbutins in Pflanzen benutzte O. T u n m a n n³³⁾ auch die Salpetersäure, wodurch die arbutinhaltigen Zellen in den Pflanzenschnitten dunkelgelb bis orange gefärbt wurden.

O. T u n m a n n (l. c.) führt auch zwei charakteristische mikrochemische Reaktionen an, um die Bärentraubenblätter von Verfälschungen zu unterscheiden. Als Reaktive benutzte er Vanillin-Salzsäure und Ferrosulfatlösung, womit er die Pflanzenschnitte behandelte.

Wie schon erwähnt, isolierte T r o m m s d o r f⁸⁾ aus *Fol. Uvae ursi* einen indifferenten Stoff, welchen er als Urson bezeichnete. Bei näherer Untersuchung dieses Produktes stellte W. G i n t l³⁴⁾ im Jahre 1893 fest, dass es nahe den Sesquiterpenen stehe und seine Formel



ist. Gintl gibt auch eine charakteristische Reaktion des Ursons an: gelöst in Essigsäureanhydrid, gibt Urson mit konzentrierter Schwefelsäure rote Färbung, welche bald in violette, dann durch blau in grüne übergeht. Diese Reaktion gleicht der des Cholesterins.

Später, im Jahre 1903, führte H i r s c h s o h n³⁴⁾ eine Reaktion an, wie man das Urson von Cholesterin unterscheiden kann.

R. F i s c h e r und E. L i n s e r³²⁾ bearbeiteten zum Nachweis des Ursons das Pflanzensublimat mit 15%-iger Kaliumhydratlösung, welche mit Urson eine unlösliche kristallinische Verbindung lieferte.

Den Gehalt an Gerbstoffen und Gallussäure in *Fol. Uvae ursi* haben folgende Autoren untersucht: K a w a l i e r⁶⁾, U l o t h³⁵⁾, F i l h o l und F r e b a u l t³⁶⁾, B. L. d e G r a f f e³⁷⁾, D e k k e r³⁸⁾ und in neuester Zeit O. L i n d e und H. T e u f e r³⁹⁾

Ausser in *Arctostaphylos uva ursi*, ist das Arbutin zusammen mit Methylarbutin in verschiedenen anderen Pflanzen, besonders in den Familien *Ericaceae* und *Pirolaceae* nachgewiesen worden²³⁾. Ausser diesen Familien ist das Arbutin nur in *Pirus communis* L., *Saxifraga crassifolia* L. und *Hackea laurina* R. Br. konstatiert^{23k)} worden.

Experimenteller Teil.

Am Beginn unserer Arbeit über die Blätter von *Arctostaphylos uva ursi* interessierten uns mehrere Fragen, die wir nach Möglichkeit zu lösen versuchten. Zu allererst stand uns eine praktische Frage vor: wieweit sich zur pharmazeutischen Verwendung eine in verschiedenen Gegenden in Lettland eingesammelte Droge *Fol. Uvae ursi* eignet. Ferner interessierte uns die Frage, ob beim Aufbewahren der Droge die Menge der wirksamen Bestandteile mit der Zeit abnimmt, denn nach den Beobachtungen P. Keegan's⁴⁰⁾ soll die Droge schon nach Aufbewahrung von 9 Monaten ihren Arbutingehalt verlieren. Ferner interessierte uns eine Frage theoretischen Charakters, nämlich: welchen Einfluss der Zeitpunkt des Einsammelns auf den Arbutingehalt der Droge wie auch auf das Verhältnis von Arbutin und Methylarbutin in der Pflanze hat. Endlich interessierten wir uns auch dafür, wie weit unterscheiden sich die Blätter verschiedener Herkunft in morphologischer Hinsicht.

Zur Ermittlung der Brauchbarkeit der in Lettland eingesammelten Droge, wurden Vergleiche mit den schon im Handel sich befindenden spanischen und tiroler Bärentraubenblättern ausgeführt.

In Lettland wurden die Blätter von *Arctostaphylos uva ursi* in folgenden Gegenden eingesammelt: 1) im Walde von B i k e r n i e k i im Februar 1927, August 1928 und Mai 1929, 2) in den Dünen des Strandortes B u l l i im August 1928, Mai 1929 und im Jahre 1932 allmonatlich von April bis zum Dezember; 3) in D u r b e im November 1928; 4) in D u n d a g a im November 1928 und April 1929; 5) bei C ē s i s im April 1929.

Die zum Vergleich benutzten spanischen Blätter wurden von der Firma „C a e s a r u n d L o r e t z“ und die tiroler Blätter von der Firma „G e h e u n d C o.“ bezogen.

Morphologie der Droge.

Nach ihrer äusseren Beschaffenheit unterschieden sich die Blätter von *Arctostaphylos uva ursi* verschiedener Herkunft wesentlich nicht voneinander; nur die spanischen Blätter waren viel grösser und ihre Farbe heller und gelblicher, als die tiroler und lettischen Blätter, die eine dunkelgrüne Farbe besaßen.

Die Blätter sind glänzend, dick, lederig, verkehrteiförmig mit einer ausgesprochen netzartigen Nervatur. Das Blatt ist ganzrandig und in der Nähe des Stieles, sowie auch der Stiel selbst, schwach behaart, was besonders auf jungen und frischen Blättern zu sehen war. Bei getrockneten Blättern waren die Haare zum Teil schon abgerieben. Es ist möglich, dass bei einigen Blättern, abhängig von Herkunft der Pflanze und anderen Umständen, diese Haare fehlen, denn in der Literatur findet man in dieser Frage sich widersprechende Angaben^{41,42}). In dem zu unserer Verfügung befindlichen Material konnte man die Haare am Blattstiele und am Rande der Blätter unweit vom Stiele immer konstatieren. Besonders reich an Haaren waren die in den Dünen von B u l l i eingesammelten Blätter.

Zum Vergleiche der Grösse der Bärentraubenblätter verschiedener Herkunft wurden dieselben in allen drei Dimensionen gemessen. Zum Feststellen der Länge und Breite wurden in jedem Falle 100 Blätter gemessen und aus den gewonnenen Zahlen das arithmetische Mittlere angegeben.

Was die Dicke der Blätter betrifft, so wurde der Querschnitt der Blätter im Mikroskope mit Hilfe des Okularmikrometers gemessen.

Die Durchschnittsresultate der Messungen sind in der Tabelle I angeführt.

Tabelle I.

Die Grösse der Blätter von *Arctostaphylos uva ursi* verschiedener Herkunft.

Herkunft der Droge	Länge mm			Breite mm			Dicke mm		
	Min.	Max.	Das Mittlere aus 100 Messungen	Min.	Max.	Das Mittlere aus 100 Messungen	Min.	Max.	Das Mittlere aus 10 Messungen
Bikernieki	9,0	25,5	18,12	4,5	10,0	7,24	0,392	0,490	0,414
Durbe	9,0	23,0	15,03	4,0	9,0	5,945	0,357	0,455	0,415
Dundaga	9,0	20,0	13,61	4,0	8,5	5,565	0,253	0,476	0,413
Bullji	11,0	25,0	17,515	3,5	11,0	6,31	0,331	0,486	0,391
Cēsis	7,0	20,0	12,97	3,5	9,0	5,575	0,346	0,424	0,391
Tirol	10,0	30,0	17,30	4,5	14,0	7,20	0,418	0,594	0,474
Spanien	14,0	32,0	20,79	5,0	13,5	9,245	0,419	0,579	0,487

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass die Grösse der Blätter, ausgenommen spanische Blätter, die länger und breiter sind, nicht besonders variierte. Aus den in Lettland gesammelten Blättern die kleinsten waren die Blätter, die in der Umgebung von Cēsis und in

Dundaga eingesammelt waren, die grössten — im Walde von Biķernieki. Was die Dicke der Blätter betrifft, so zeigt die Tabelle, dass in dieser Hinsicht die in Lettland gesammelten Blätter keinen wesentlichen Unterschied aufweisen, wohl aber die tiroler und spanischen Blätter durchschnittlich etwas dicker waren, als die lettischen.

Das mikroskopische Bild aller Blätter entsprach dem gewöhnlichen Aufbau von *Fol. Uvae ursi*⁴³); nur in den spanischen Blättern wurde der Gefässteil des Mittelnervs durch Markstrahlen meistens in 7—8 Teile zerlegt, während die lettischen und tiroler Blätter gewöhnlich 5—6 dieser Teile aufwiesen, ausgenommen von ganz grossen Blättern, wo auch mehr dieser Strahlen zu sehen war. Dieser Unterschied ist, nach unserer Meinung, auf die grösseren Dimensionen der spanischen Blätter im Vergleich mit den Blättern anderer Herkunft zurückzuführen.

Pharmakochemische Untersuchung.

Um die therapeutisch wertvollen Bestandteile der Droge (Arbutin, Methylarbutin, Gerbstoffe u. a.) festzustellen und zu ermitteln, wurden die Blätter in gewöhnlicher Temperatur getrocknet und nachher zerkleinert. Um ein Pulver gleicher Feinheit zu erhalten, wurde dasselbe durch ein Sieb gesiebt, wobei der Rückstand auf dem Siebe weiter gepulvert, gesiebt und mit dem ersten Pulver vereinigt wurde. Das zerkleinerte, zu Versuchen gebrauchte Material wurde am trockensten vom Lichte geschützten Orte in geschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Extraktivstoffe. Um festzustellen, in welchen Lösungsmitteln die grösste Menge der Bestandteile der Bärentraubenblätter übergeht, wurde das Pulver derselben mit verschiedenen Lösungsmitteln bearbeitet. Die Extraktivstoffe wurden in jedem der Lösungsmittel für sich, wie auch durch stufenweise Extraktion der Droge mit den Lösungsmitteln ermittelt. Zu diesem Zwecke wurde je 20 g Drogenpulver ein und derselben Herkunft (Biķernieki) im Soxleth'schen Apparat nacheinander mit Petroläther, dann wiederum 20 g Pulver mit Äther, dann mit Chloroform, Alkohol und Wasser ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Kolben samt Extrakt bei 100° C bis zum beständigen Gewicht getrocknet und der Extraktgehalt in Prozenten berechnet.

Der Petrolätherauszug war gelb, anfangs klar. Bei weiterem Extrahieren schied sich aus demselben ein amorpher, gelber Niederschlag aus, der sich in Petroläther nicht mehr löste. Aus 20 g Drogenpulver wurde 0,9772 g = 4,88% trockenen Extraktes erhalten. Der im Petroläther ausgeschiedene Niederschlag wurde zum Zwecke der Reinigung mit Petroläther auf dem Wasserbade mit Rückflusskühler bearbeitet, bis der Niederschlag fast weiss wurde. Der erhaltene Niederschlag war geschmacklos, in Wasser, Petroläther, Pentan unlöslich, ziemlich leicht löslich in Essigester, Äther, Chloroform; schwerer — im Alkohol, Methylalkohol, Benzol und Xylol. Aus den obengenannten Lösungsmitteln konnten wir ein kristallinisches Produkt nicht erhalten. Der Niederschlag, gelöst in Essigsäureanhydrid, gab mit Schwefelsäure eine rote Färbung, welche bald in violette, dann blaue und endlich in grüne überging. Mit konzentrierter Schwefelsäure gab der Niederschlag beim Erwärmen auf dem Wasserbade eine violette Färbung. Der Schmelzpunkt des mit Alkohol gereinigten Produktes war 210—212° C.

Der ätherische Auszug war dunkelgrün, anfangs klar, beim weiteren Extrahieren schied sich ein heller Niederschlag aus, der sich im Äther nicht mehr löste. Aus 20 g Drogenpulver wurde 1,7917 g = 8,95% trockenen Extraktes erhalten. Der sich im Äther ausgeschiedene Niederschlag wurde mehrmals mit Äther gewaschen und getrocknet. Das Produkt war in Wasser unlöslich, schwer löslich in Chloroform, Petroläther, Benzol und Aceton; beim Erwärmen löste es sich in Toluol, Xylol und Alkohol. Aus der Alkohollösung schied sich der Niederschlag in kleinen weissen Nadeln aus. In konzentrierter Schwefelsäure lösten sich die nadelförmigen Kristalle mit gelblich-oranger Farbe auf. Die Kristalle, gelöst in Essigsäureanhydrid, gaben mit konzentrierter Schwefelsäure eine rote Färbung, welche in violette, dann blaue und endlich in grüne überging. Der Schmelzpunkt der Kristalle lag bei 263° C. Alle diese Merkmale deuteten darauf hin, dass der sich im Äther ausgeschiedene Niederschlag *U r s o n* ist⁸⁾.

Der Chloroformauszug war dunkelgrün, ohne Niederschlag. Chloroform zog aus 20 g Drogenpulver 1,6706 g = 8,35% trockenen Extraktes aus, der fast ohne Rückstand in Alkohol löslich war.

Der Alkoholauszug war dunkelgrünlich-braun, fast schwarz. Aus 20 g Drogenpulver wurde 10,10 g = 50,5% trockenen Extraktes erhalten.

Der Wasserauszug war dunkelbraun, trübe. Das Wasser zog aus 20 g Drogenpulver 9,6122 g = 48,61% trockenen Extraktes aus.

Die Resultate der Extraktion sind in der Tabelle 2. angeführt.

Tabelle 2.

Lösungsmittel	Extraktgehalt		Bemerkungen
	g	in % berechnet	
Petroläther . . .	0,9772	4,88	Ein hellgelber Auszug mit Niederschlag
Äther	1,7917	8,95	Ein grüner Auszug mit Niederschlag.
Chloroform. . .	1,6706	8,35	Dunkelgrüner Auszug.
Alkohol 95° . .	10,1000	50,50	Dunkelgrünlich-brauner Auszug.
Wasser	9,6122	48,61	Brauner, trüber Auszug.

Aus der Tabelle 2. ist ersichtlich, dass die grösste Menge von Extraktivstoffen der Droge in Alkohol und Wasser übergang, Petroläther gab die kleinste Extraktmenge, wogegen in Chloroform- und Ätherauszügen der Extraktgehalt ziemlich der gleiche war.

Die Droge wurde auch stufenweise, d. h. nacheinander mit Lösungsmitteln folgendermassen bearbeitet: 20 g Drogenpulver wurde im Soxhlet'schen Apparat zuerst mit Petroläther, dann mit Äther, nachher mit Chloroform, Alkohol und, endlich, mit Wasser nacheinander ausgezogen. Nach jeder Extraktion wurde das Lösungsmittel aus der Droge verdunstet und nur dann das Pulver mit folgendem Lösungsmittel weiter bearbeitet. Die erhaltenen Auszüge wurden auf dem Wasserbade eingengt, der Rückstand bei 100° C bis zum konstanten Gewichte getrocknet und die erhaltene Trockensubstanz in Prozenten berechnet. Die in solcher Weise erhaltenen Resultate sind in der Tabelle 3. angeführt.

Aus der Menge der Extraktivstoffe, die mit den genannten Lösungsmitteln sich ausziehen lassen, können wir einen approximativen Einblick in der Verteilung der Stoffe in der Pflanze gewinnen. Petroläther zieht, wie bekannt, Lipide, einen Teil der Wachse, Farbstoffe, Phytosterine und einen Teil von Harzen aus. Im ätherischen Auszuge könnten sich in diesem Falle Harze, Farbstoffe, Gallussäure, andere ätherlösliche Säuren und das Ursol befinden. Das letztere

Tabelle 3.

Lösungsmittel	Extraktgehalt		Bemerkungen
	g	in % berechnet	
Petroläther . . .	0,9781	4,89	Ein gelber Auszug mit Niederschlag.
Äther	1,0399	5,20	Ein grüner Auszug mit Niederschlag.
Chloroform . . .	0,2364	1,68	Dunkelgrüner Auszug.
Alkohol 95° . . .	8,8778	44,39	Dunkelgrüner Auszug.
Wasser	0,9850	4,93	Gelblichbrauner trüber Auszug.

konnten wir auch in dieser Fraktion feststellen. Der Chloroformauszug besteht grösstenteils aus kautschukartigen, in Äther sich nicht gelösten Stoffen. Im alkoholischen Auszuge würden wir in unserem Falle hauptsächlich Gerbstoffe, Arbutin, die im Äther und Chloroform noch nicht gelösten Chlorophyll und Farbstoffe, wie auch einige andere Stoffe und einen Teil von Zucker erwarten. Die Wasserfraktion, endlich, wird den in Alkohol ungelösten Teil von Zucker und Glykoside, wie auch einen Teil von Salzen, Eiweissstoffen und die ganze Menge Gummi und Schleime erhalten.

Die Gerbstoffe. *Fol. Uvae ursi* wird, wie bekannt, zu den Gerbstoffdrogen gerechnet, obwohl die Droge weniger wegen ihres Gerbstoffgehaltes, als wegen des Arbutins gebraucht wird. Der Gerbstoffgehalt der Droge interessierte uns nur als Massstab zur Vergleichung der Drogen verschiedener Herkunft. Nach Lind e und Te u f e r³⁹⁾ enthalten die Blätter Phloroglucintannide, d. h. Gerbstoffe, die Phloroglucin abspalten, denn die Droge gibt mit Vanillin-salzsäure eine rote Färbung.

Zur Bestimmung der Gerbstoffe wurden 20 g Drogenpulver mit Wasser befeuchtet, nach einer Stunde auf das durchfeuchtete Pulver 300 g Wasser aufgegossen und eine halbe Stunde gekocht. Die dekantierte Flüssigkeit wurde auf ein Saugfilter abfiltriert, die ausgezogenen Blätter nochmals mit derselben Menge Wasser übergossen, eine halbe Stunde gekocht und durch dasselbe Filter filtriert. Nach dieser Operation wurde auch der Rückstand auf das Saugfilter gebracht und mit heissem Wasser gewaschen, bis einige Tropfen der Flüssigkeit mit Eisenchlorid keine wesentliche Gerbstoffreaktion aufwies. Die filtrierte Flüssigkeit samt Waschwasser wurde in einen Litermesskolben gebracht und nach dem Abkühlen mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Die Gerbstoffe wurden nach der Hautpulvermethode bestimmt, wie es im „Lehrbuch der Pharmazeu-

tischen Chemie“ von E. Schmid⁴⁴⁾ angegeben ist, wobei zusammen mit den Gerbstoffen auch die Gesamtmenge der übrigen löslichen Stoffe, wie auch Aschengehalt im Extrakte der Drogen bestimmt wurde. Die Ergebnisse der Analysen sind in der Tabelle 4 angeführt.

Tabelle 4.
Gerbstoffgehalt der Blätter von *Arctostaphylos uva ursi*.

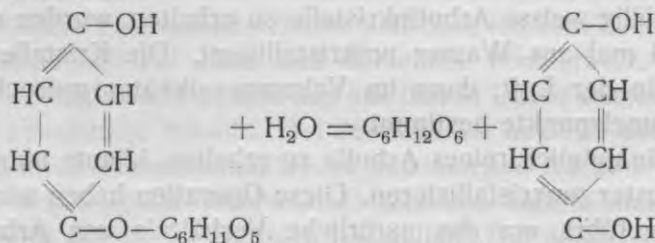
Herkunft der Droge	Zeitpunkt des Einsammelns	Menge der löslichen Stoffe %	Asche im Extrakte, berechnet auf d. Drogen-gewicht %	Gerbstoffe %
Bikernieki . . .	1927 Februar	47,44	1,27	25,25
Bikernieki . . .	1928 August	48,05	1,25	23,37
Bikernieki . . .	1929 Mai	47,78	1,28	23,20
Durbe	1928 November	44,80	1,27	20,59
Dundaga	1928 November	47,35	1,61	22,33
Dundaga	1929 April	47,38	1,61	22,41
Bulji	1928 August	47,40	1,47	23,11
Bulji	1929 Mai	47,01	1,40	22,93
Cēsis	1929 April	45,47	1,46	21,89
Tirol	—	42,16	1,55	20,32
Spanien	—	42,70	1,14	14,31

Aus der Tabelle 4. ist zu ersehen, dass der Gerbstoffgehalt der in Lettland in verschiedenen Gegenden und Zeitpunkten eingesammelten Droge keine wesentlichen Schwankungen aufwies. Die tiroler Blätter wichen dem Gerbstoffgehalte nach auch nur unwesentlich von den in Lettland eingesammelten Blättern ab. Die spanischen Blätter, dagegen, wiesen einen wesentlich geringeren Gerbstoffgehalt auf. Auch die Menge der löslichen Stoffe schwank in der in Lettland eingesammelten Droge nur in engen Grenzen, mit Ausnahme der Drogen, die in Durbe und der Umgebung von Cēsis eingesammelt wurden, wo die Menge der gelösten Stoffe ein wenig geringer war, als bei Drogen anderer Provenienz. Die tiroler und spanischen Blätter enthielten weniger Extraktiv- bzw. gelöste Stoffe, als die in Lettland eingesammelte Droge.

Arbutin und Methylarbutin. Der wertvollste Bestandteil der Droge ist, wie bekannt, das Arbutin und Methylarbutin, obwohl es bis jetzt noch nicht bestimmt ist, ob es der einzige therapeutisch wertvolle Bestandteil der Droge ist und ob auch das Urson sich nicht in irgendeiner Weise physiologisch beteiligt. Da das Arbutin resp. Methylarbutin durch Spalten im Organismus einen zweiwertigen

Phenol Hydrochinon resp. Methylhydrochinon liefert, das antiseptische Eigenschaften aufweist, so wird die Droge bei Blasenleiden verwendet. Auch den Gerbstoffen könnte man eine gewisse physiologische Wirkung zuschreiben.

Das Arbutin ist, wie bekannt, ein Ester der d-Glukose und des Hydrochinons. Es spaltet sich mit verdünnten Säuren oder mit dem Enzym Arbutase oder mit Emulsin in seine Komponente nach folgendem Schema:



Da das Arbutin in Pflanzen zusammen mit dem Methylarbutin sich befindet, welches in derselben Weise, wie das Arbutin, ausgeschieden wird, so enthält das aus den Bärentraubenblättern isolierte Arbutin regelmässig eine gewisse Menge von Methylarbutin.

Gewinnung des Arbutins. Das Arbutin aus *Fol. Uvae ursi* wurde in unseren Versuchen auf folgende Weise gewonnen: 200 g grob gepulverter Bärentraubenblätter wurden in einen 2-Literkolben gebracht und in Wasser eingeweicht. Nach 1—2 Stunden wurden die eingeweichten Blätter mit ca. 1,5 Liter kochendem Wasser übergossen und bei häufigem Umschwenken ca. 1 Stunde in kochendem Wasserbade erwärmt. Danach wurde die Flüssigkeit abgossen, die Blätter nochmals mit kochendem Wasser übergossen und im Wasserbade eine Stunde erwärmt. Nach Abgiessen der Flüssigkeit wurde dieselbe Operation nochmals wiederholt. Die abgossene und abgepresste Flüssigkeit wurde filtriert und mit genügender Menge Bleiessig versetzt, der reichliche grünlich-gelbe Niederschlag abfiltriert und das Filtrat durch Schwefelwasserstoff entbleit. Das Bleisulfid wurde abfiltriert, gründlich mit heissem Wasser gewaschen, das farblose Filtrat samt der Waschflüssigkeit bis zur Konsistenz eines dünnen Sirupes auf dem Wasserbade eingedampft und in einen kühlen Ort zur Kristallisation belassen. Innerhalb einiger Tage schieden sich aus der Flüssigkeit lange nadelförmige Kristalle aus. Die Kristalle wurden abgesaugt, das Filtrat

nochmals eingengt und zur weiteren Kristallisation zur Seite gestellt. Diese Operation wiederholten wir solange, bis keine Kristalle mehr sich ausschieden und eine dunkelbraune sirupartige Masse nachblieb. Alle Kristallisationsfraktionen wurden vereinigt und aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Das nach dieser zweiten Kristallisation gewonnene getrocknete „Roharbutin“ wurde gewogen und die Ausbeute in Prozenten auf die zum Versuche genommene Drogenmenge umgerechnet.

Um völlig weisse Arbutinkristalle zu erhalten, wurden dieselben noch 3—4 mal aus Wasser umkristallisiert. Die Kristalle wurden zunächst in der Luft, dann im Vakuumexsikkator getrocknet und deren Schmelzpunkte bestimmt.

Um ein möglich reines Arbutin zu erhalten, könnte man es noch aus Essigester umkristallisieren. Diese Operation haben wir, jedoch, nicht ausgeführt, um das natürliche Verhältnis von Arbutin und Methylarbutin im Roharbutin nicht zu beeinflussen. Die Menge des in obenerwähnter Weise gewonnenen Arbutins aus verschiedener Herkunft und die Schmelzpunkte desselben sind in der Tabelle 5. angeführt.

Das Arbutin wurde aus der Droge unmittelbar nach deren Einsammeln im Jahre 1928—1929 gewonnen, mit Ausnahme der im Februar 1927 eingesammelten Droge, die im Frühjahr 1929 bearbeitet wurde.

Tabelle 5.

Die Ausbeute von Arbutin aus *Fol. uvae ursi*.

Herkunft der Droge	Zeitpunkt dez. Einsammelns	Arbutin		
		gewonnene Menge %	Schmelzpunkt C°	
			I	II
Bikernieki . . .	1927 Februar	3,8		196—197
Bikernieki . . .	1928 August	4,1		196,5
Bikernieki . . .	1929 Mai	3,8		196,5
Durbe	1928 November	4,0		191—192
Dundaga	1928 November	3,95		194,5
Dundaga	1929 April	3,9	158—159	193—194
Bulji	1929 Mai	4,0		196—197
Bulji	1928 August	4,0		196—197
Cësis	1929 April	3,9	158	194—195
Tirol	—	3,95	146—147	178—180
Spanien	—	8,1		196

Aus der Tabelle 5. ersieht man, dass die Ausbeute von Arbutin aus den in verschiedenen Gegenden Lettlands eingesammelten Blättern nur wenig schwankte. Ungefähr dieselbe Arbutinausbeute erhielten wir aus den tiroler Blättern. Aus den spanischen Blättern, dagegen, konnten wir etwa eine doppelte Menge von Arbutin gewinnen.

Was den Schmelzpunkt des Roharbutins betrifft, so schmolz das aus den in Lettland im Walde von Bikernieki und in Bulli eingesammelten Blättern gewonnene Arbutin unabhängig vom Zeitpunkte des Einsammelns fast bei einer und derselben Temperatur. Den niedrigsten Schmelzpunkt besass das aus den in Durbe eingesammelten Blättern gewonnene Arbutin. Bei dem aus der in Cēsis und Dundaga im Frühjahr eingesammelten Droge gewonnenen Arbutin wurde der doppelte Schmelzpunkt beobachtet; dasselbe konnte man auch bei dem Arbutin aus tiroler Blättern feststellen. Bei anderen Arbutinen wurde diese Erscheinung nicht beobachtet. Auch M a n n i c h¹⁷⁾ führt an, dass bei dem natürlichen Arbutin der doppelte Schmelzpunkt wohl bisweilen, aber nicht immer, beobachtet wird. Nach seiner Meinung liegt es offenbar daran, dass ein Laboratorium, in dem längere Zeit mit Arbutin gearbeitet worden ist, mit Keimen der hochschmelzenden; stabilen Modifikation infiziert ist, sodass häufig direkt diese auskristallisiert. Das aus den spanischen Blättern gewonnene Arbutin schmolz bei derselben Temperatur, wie das Arbutin, welches aus der lettischen Droge ausgeschieden wurde, während das Arbutin der tiroler Blätter einen bedeutend niedrigeren Schmelzpunkt aufwies.

Uns interessierte auch die Tatsache, ob man aus den Zweigen und Stengeln der Pflanze das Arbutin gewinnen kann. Zu diesem Zwecke bearbeiteten wir auf obenangeführte Art 280 g von zerstoßenen Pflanzenzweigen und versuchten aus dem gewonnenen Auszuge das Arbutin auszukristallisieren. Nach dem Eindampfen des Filtrates auf dem Wasserbade hinterblieb, jedoch, nur eine dunkelbraune, sirupartige Masse, aus welcher sich kein Arbutin auskristallisierte. Auch das Bearbeiten des Sirups mit Tierkohle, wie auch dessen Vergären führte zu keinem Resultate: aus den Pflanzenzweigen liess sich kein Arbutin auskristallisieren.

Mikrochemischer Nachweis von Arbutin in Fol. Uvae ursi. Das Arbutin, wie schon erwähnt, lässt sich in der

Pflanze mit Salpetersäure oder durch Mikrosublimation der Droge mikrochemisch nachweisen. Dünne Schnitte von *Fol. Uvae ursi* wurden auf den Objektträger in verdünnte Salpetersäure eingelegt. Im Mikroskope sah man, dass einige Zellen des Präparates sofort eine gelbe Färbung annahmen, während andere farblos blieben. Die gelbe Färbung ist, wie bekannt, auf die Bildung des Dinitroarbutins zurückzuführen. In dem Salpetersäure-Präparat der Blätter von *Arctostaphylos uva ursi* konnte man feststellen, dass das Arbutin sowohl in den Palisadenzellen, als auch im Schwammparenchym des Blattes vorkommt und dass die Zahl der arbutinhaltigen Zellen recht bedeutend war. Auch in den mit Salpetersäure behandelten Präparaten der Blattstiele konnte man das Arbutin in ziemlich bedeutenden Mengen feststellen.

Beim Vergleich der mit Salpetersäure behandelten Präparate von spanischen und lettischen Blättern konnte man konstatieren, dass die Zahl der arbutinhaltigen Zellen der in Lettland eingesammelten Droge durchaus nicht geringer war, als dieselben in der spanischen Droge, obwohl letztere bedeutend mehr Arbutin enthält. Nur die Intensität der Färbung von arbutinhaltigen Zellen war in der lettischen Droge viel schwächer. In Querschnitten der spanischen Blätter wurden letztere leuchtend gelb-orange gefärbt, während in den Schnitten von lettischen wie auch tiroler Blättern die obengenannten Zellen nur von blassgelber Farbe schienen; nach kurzer Zeit verblasste auch diese Färbung, während in den Schnitten von spanischen Blättern die gelbe Färbung noch längere Zeit erhalten blieb.

Das Arbutin versuchten wir ausserdem im Drogenpulver durch Mikrosublimation nachzuweisen. Die Mikrosublimation führten wir in gewöhnlicher Art⁴⁵⁾ wie auch im E d e r s c h e n Apparat im Vakuum aus. Im Sublimat erhielten wir in einigen Fällen unbedeutende Mengen von winzigen unbestimmten Kristallen; meistens jedoch gelang es uns kein kristallinisches Sublimat zu erhalten.

Alsdann haben wir, den Angaben T u n n m a n n's³⁰⁾ folgend, das Drogenpulver mit verdünnter Salzsäure befeuchtet, getrocknet und nachher sublimiert. Wir erhielten in diesem Falle ein dichtes Sublimat, das aus winzigen Kristallen unbestimmter Art, sowie auch aus grösseren Stäbchen und Prismen, oft mit gespalteten Enden, oder aus kreuz- oder scherenweise zusammengesetzten Kristallen bestand.

Im Ederschen Apparate erhielten wir aus der mit Salzsäure behandelten Droge weit besser ausgebildete und grössere Hydrochinonkristalle, als bei der direkten Sublimation.

Bestimmung von Methylarbutin im Arbutin.
Die Bestimmung von Methylarbutin im Roharbutin haben wir nach der Methode von Zeisel, wie es in „Die quantitative organische Mikroanalyse“ von Pregl⁴⁶⁾ beschrieben ist, ausgeführt. Gewisse Schwierigkeiten hatten wir darin, dass die Jodwasserstoffsäure sich sehr schnell zersetzte. Eine von der Firma E. Merck hergestellte Jodwasserstoffsäure von der Dichte 1,7, als wir sie erhielten, war schon tiefbraun und undurchsichtig und lieferte, als wir sie mit Nerolin kontrollierten, zu niedrige Methoxylwerte. Nach A. Friedrich⁴⁷⁾ sollte man zu Methoxylbestimmungen nur farblose oder schwach gelb gefärbte Jodwasserstoffsäure benutzen. Eine Säure, die schon braun oder rotbraun geworden ist, soll man, nach A. Friedrich, vor jeder einzelnen Bestimmung einer Kontrolle mit reinen Testsubstanzen unterwerfen und, falls sie zu niedrige Methoxylwerte liefert, das Reaktiv reinigen. Die Regeneration der Jodwasserstoffsäure haben wir nach A. Friedrich (l. c.) ausgeführt.

Da der Methoxylgruppengehalt im Molekül des Arbutins sehr gering ist, so haben wir, um eine womöglich grössere Menge von Jodsilber zu erhalten, was den Fehler verringern würde, die für die Bestimmung erforderliche Substanzmengen nicht 3—5 mg, wie in der Vorschrift angezeigt, sondern viel mehr — 15—25 mg — genommen. Andererseits zu grosse Mengen (50 mg und mehr) der zu untersuchenden Substanz gaben schlechte Resultate: die Silbernitratlösung in der Vorlage blieb vollständig klar. In diesem Falle wurde wahrscheinlich die Jodwasserstoffsäure durch die eingeführten grossen Mengen der zu untersuchenden Substanz zu stark verdünnt und ihre Konzentration war zu gering, um die Methoxylgruppe vom Molekül abzuspalten.

Die Resultate der ausgeführten Versuche sind in der Tabelle 6. angeführt.

Aus der Tabelle 6. folgt, dass das Arbutin, welches aus der in Lettland eingesammelten Droge gewonnen war, sehr geringe Mengen, oder nur Spuren Methylarbutin enthielt. Eine quantitative Methylarbutinbestimmung im Arbutin, das so geringe Mengen Methylarbutin

Tabelle 6.

Der Gehalt von Methyларbutin im Roharbutin.

Herkunft der Droge	Arbutin mg	AgJ mg	OCH ₃ %	Methyларbutin	
				mg	%
Biķernieki . . .	15–30 mg	In der Vorlage erhielten wir nur Spuren von Silberjodid, die man nicht wiegen konnte, oder, in einigen Fällen, etwa 1–2 Zehntel mg AgJ.	S p u r e n		
Bulli . . .					
Dundaga . . .					
Durbe . . .					
Spanien . . .	21,62	3,72	2,27	4,53	20,95
Tirol . . .					

enthält, ist, in Bezug auf die zulässige Fehlergrenze der Methode⁴⁸), praktisch unmöglich.

Was den Methyларbutingehalt des aus den spanischen Blättern gewonnenen Arbutins anlangt, so war jenes Arbutin dem der in Lettland eingesammelten Droge gleich. Das Arbutin der tiroler Blätter unterschied sich, jedoch, stark von den anderen durch seinen hohen Methyларbutingehalt.

Quantitative Bestimmung des Arbutins und des freien Hydrochinons. Bei der quantitativen Bestimmung des Arbutins interessierte uns hauptsächlich die Frage, in welchem Monat man die Droge am besten einsammelt. Zur Lösung dieser Frage haben wir nur die Blätter einer und derselben Herkunft (die Dünen von Bulli) verwendet, die vom Anbeginn des Frühlings bis zum Spätherbst eingesammelt worden waren. Das Arbutin haben wir quantitativ nach der Methode von L. Zechner²⁸) bestimmt. Diese Methode gründet sich darauf, dass das Arbutin bei Hydrolyse Hydrochinon liefert. In schwach alkalischer Lösung wird das Hydrochinon mit einer $\frac{n}{10}$ Jodlösung titriert, wobei die Oxydation des Hydrochinons zu Chinon erfolgt. Nach dem Verbrauch der Jodlösung wird der Hydrochinon- resp. Arbutingehalt in der Droge berechnet. Die Resultate der Versuche werden, nach Beobachtungen von L. Zechner, in keiner Weise durch die Anwesenheit von Methyларbutin beeinflusst, da das Spaltungsprodukt des Methyларbutins — Methylhydrochinon — mit Jod nicht mittitriert wird. Ausserdem,

wie aus den vorhergehenden Versuchen folgt, enthalten unsere, in Lettland eingesammelten Blätter fast gar kein Methylarbutin. Wir führten die Bestimmung in folgender Weise aus: 5 g lufttrockene, grob gepulverte Bärentraubenblätter wurden in einen kleinen Glasperkolator gebracht. Zur Perkolation wurde 400 ccm destilliertes Wasser abgemessen und hiervon soviel in den Perkolator gegossen, bis die Droge mit der Flüssigkeit vollständig bedeckt war. Der Perkolator wurde geschlossen und der Inhalt 48 Stunden mazeriert. Nach dieser Zeit wurde die Droge mit dem Reste der abgemessenen Wassermenge perkoliert. Die Perkulationsgeschwindigkeit wurde auf 5—6 Tropfen in der Minute eingestellt. Das Perkolat war anfangs dunkelbraun, bald, jedoch, wurde es hellgelb, dann farblos. Das so gewonnene Perkolat wurde mit 10 ccm einer basischen Bleiacetat-lösung versetzt und nach öfterem Umrühren über Nacht stehen gelassen. Am anderen Morgen wurde die klare Flüssigkeit durch ein glattes Filter filtriert und der Niederschlag gründlich mit Wasser nachgewaschen. Das Filtrat mit dem Waschwasser wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, durch ein glattes Filter vom Bleisulfid abfiltriert und der Niederschlag gründlich mit warmem destillierten Wasser ausgewaschen. Statt des Schwefelwasserstoffes haben wir zur Beseitigung des Bleies auch Natriumsulfat benutzt, wodurch, wie unsere Versuche ergaben, die Resultate nicht beeinflusst wurden. Das vom Blei befreite Filtrat wurde im Vakuum auf ca. 10 ccm eingeengt, der Rückstand samt Waschwasser, was zusammen etwa 25 ccm betrug, quantitativ in einen Scheidetrichter gebracht und, um das freie Hydrochinon, das infolge Spaltung des Arbutins stets in der Droge in geringen Mengen vorhanden ist, abzuscheiden, wurde die Flüssigkeit viermal hintereinander mit je 25 ccm Äther ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge wurden gesammelt und zu einer Bestimmung des freien Hydrochinons in der Droge verwendet. Die mit Äther ausgeschüttelte Flüssigkeit wurde in einen Messkolben von 50 ccm Inhalt gebracht, mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt und durch ein kleines trockenes Filter in ein trockenes Gefäß filtriert. Je 10 ccm dieses Filtrates wurden in drei Erlenmeyerkölbchen gebracht, mit je 10 ccm verdünnter (16,66%) Schwefelsäure versetzt und auf einem Asbestnetze eine Stunde, gerechnet vom Beginne des Aufkochens, gekocht. Zur Vermeidung von Spritz- und Kochverlusten wurde in die Kölbchen

ein kleiner Trichter eingehängt wie auch dann und wann die Flüssigkeitsmenge im Kölbchen durch Zugabe einiger Kubikzentimeter destillierten Wassers ergänzt. Durch Regulation der Gasflamme wurde die Flüssigkeit in leichtem ununterbrochenen Sieden gehalten. Nach Beendigung des Kochens und Erkalten der Flüssigkeit wurde der Trichter mit etwas Wasser gut abgespült, zum Inhalte jedes Kölbchens zur Reduktion der oxydierten Produkte ca. 1 g Zinkstaub zugesetzt und bis zur Entfärbung geschwenkt, wobei, wenn nötig, der Zusatz von Zinkstaub wiederholt wurde. Nach der Entfärbung der Flüssigkeit wurde dieselbe durch ein kleines, glattes Filter in ein Gefäß, das bei 150 ccm mit einer Marke versehen war, filtriert, das Kölbchen und der Trichter mit destilliertem Wasser gut nachgespült und das Waschwasser mit dem Filtrate vereinigt. Die Flüssigkeit wurde mit festem, chem. reinem Natriumbikarbonat, das frei von Natriumkarbonat war, neutralisiert und mit destilliertem Wasser bis zur Marke 150 ccm verdünnt. Nach Auflösen von noch 1 g Natriumbikarbonat in der Flüssigkeit und Zugabe von $\frac{1}{2}$ ccm einer 1%-igen Stärkelösung wurde dieselbe mit $\frac{n}{10}$ Jodlösung bis zum Auftreten einer Blaufärbung, die erst nach ca. einer Minute verschwand, titriert.

Die in 1 g *Fol. Uvae ursi* befindliche Arbutinmenge wurde nach folgender Formel berechnet:

$$\text{ccm } \frac{n}{10} \text{ Jodlösung} \times 0,014055 = \text{g Arbutin.}$$

Gleichzeitig mit dem Arbutin wurde auch die Menge des freien Hydrochinons in den Blättern von *Arctostaphylos uva ursi* bestimmt. Zu diesem Zwecke wurden die vereinigten Ätherausschüttelungen, die wir durch mehrmaliges Ausschütteln des eingeengten Auszuges der Droge erhielten, mit Traganthpulver geklärt, filtriert und der Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde in 150 ccm Wasser gelöst und nach Zugabe von 1 g Natriumbikarbonat mit $\frac{n}{10}$ Jodlösung titriert. Die in 5 g *Fol. Uvae ursi* befindliche Menge an freiem Hydrochinon wird durch Multiplikation der verbrauchten ccm $\frac{n}{10}$ Jodlösung mit 0,00551 ermittelt.

Die Resultate der Versuche sind in der Tabelle 7. vermerkt.

Tabelle 7.

Der Gehalt von Arbutin und freiem Hydrochinon in *Fol. uvae ursi*.

Herkunft der Droge	Zeitpunkt des Einsammelns	Arbutin %	Hydrochinon %	Bemerkungen
1. Bułli . . .	2. April 1932	8,89	0,258	In der Droge, zwischen grünen Blättern, befanden sich auch ziemlich viele gelblich-schwarzbraune Blätter.
2. " . . .	2. April 1932	8,40	0,287	Zum Versuche wurden nur die ausgesuchten dunkelbraunen Blätter genommen. Wegen ungenügender Menge der Droge ist dieser Versuch nur mit einem einzigen Auszuge der Droge ausgeführt worden.
3. " . . .	21. Mai 1932	8,63	0,352	
4. " . . .	11. Juni 1932	8,21	0,263	An den Spitzen von einzelnen Pflanzenstengeln befanden sich junge Sprossen.
5. " . . .	11. Juni 1932	5,36	?	Zum Versuche sind nur die ausgesuchten jungen Blätter genommen. Die jungen Sprossen sind hellgrün, weich, nicht lederig.
6. " . . .	11. Juni 1932	8,33	0,222	Dieselbe Droge № 4 ohne junge Sprossen, die nach Möglichkeit entfernt sind.
7. " . . .	5. Juli 1932	8,49	0,557	
8. " . . .	5. Juli 1932	5,63	1,234	Zum Versuche sind bloss junge Blätter genommen, die hellgrün, ein wenig lederig sind.
9. " . . .	5. Juli 1932	8,73	0,395	Dieselbe Droge № 7 ohne junge Sprossen, die nach Möglichkeit entfernt sind.
10. " . . .	17. August 1932	8,40	0,640	
11. " . . .	14. September 1932	8,31	0,558	
12. " . . .	30. Oktober 1932	8,45	0,386	
13. " . . .	8. Dezember 1932	8,12	0,254	
14. Biłernieki	Februar 1927	8,19	—	
15. Durbe . .	November 1928	8,35	—	Die Versuche wurden im Jahre 1933 ausgeführt.
16. Spanien . .	—	10,35	0,482	
17. Tirol . . .	—	6,08	0,408	

Aus der Tabelle 7. folgt, dass der Zeitpunkt des Einsammelns der Blätter von *Arctostaphylos uva ursi* keinen bemerkenswerten Einfluss auf den Arbutingehalt der Droge ausübte. Die Blätter einer und derselben Herkunft wiesen ihren höchsten Arbutingehalt im Anfang des Frühlings auf. Zum Beginn der Sprossung war die Arbutinmenge in der Droge durchschnittlich etwas geringer, was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, dass die jungen Sprossen

bedeutend weniger Arbutin als die alten Blätter enthalten, was aus den Proben 5. und 8. der Tabelle 7. ersichtlich ist.

Was den Gehalt an freiem Hydrochinon in der Droge betrifft, so hängt derselbe merklich vom Zeitpunkte des Einsammelns der Droge ab. Die im Frühjahr und spät im Herbst eingesammelte Droge wies ziemlich die gleiche Menge von freiem Hydrochinon auf. Mit Beginn der Sprossung stieg der Gehalt von freiem Hydrochinon in den Blättern, und in der zweiten Hälfte des Sommers (Juli, August, September) war derselbe fast doppelt so hoch, wie in den übrigen Jahreszeiten. Besonders viel freies Hydrochinon enthielten die jungen Blätter (Sprossen) der Pflanze, so z. B. die Probe 8. der Tabelle 7. wies in den jungen Sprossen sogar 1,234% freies Hydrochinon auf, während die alten Blätter nur 0,395% enthielten. Im Herbst fing der Hydrochinongehalt in den Blättern an zu sinken und am Anfang des Dezembers glich er dem der in April eingesammelten Blätter.

Aus den Versuchen (Tabelle 7, Proben 14 u. 15) folgt, dass der Arbutingehalt der Droge, die 5—6 Jahre in einer dunklen, trockenen Stelle aufbewahrt worden war, sich nicht merklich verändert hatte. Die Angaben von P. K e e g a n⁴⁰⁾ müssen somit mit einer gewissen Kritik aufgenommen werden.

Der Versuch 17. der Tabelle 7. zeigt, dass die Probe der tiroler Blätter weniger Arbutin, als die lettischen Blätter enthielt. Da aber das aus den tiroler Blättern gewonnene Arbutin 20,95% Methylarbutin enthielt (Tabelle 6), was bei der quantitativen Bestimmung des Arbutins nach L. Zechner nicht mitbestimmt wird, so wären die tiroler Blätter an Roharbutingehalt (Arbutin + Methylarbutin) den in Lettland eingesammelten Blättern gleichzustellen, was auch aus der Tabelle 5. ersichtlich ist. Die spanischen Blätter, dagegen, enthielten erheblich grössere Mengen von Arbutin, als die tiroler und die lettischen Blätter (Tabelle 7, Probe 16).

Zusammenfassung.

Die Resultate unserer Untersuchungen kurz zusammenfassend können wir Folgendes berichten:

Die in Lettland eingesammelte Droge *Fol. Uvae ursi* wies im Vergleiche mit den im Handel schon befindlichen tiroler und spanischen Bärentraubenblättern in ihrer äusseren Beschaffenheit keine merkbare Unterschiede auf. Die spanischen Blätter waren nur grösser als die Blätter anderer Herkunft und ihre Farbe heller und gelblicher.

Dem Gerbstoffgehalte nach stand die lettische Droge näher der tiroler, als der spanischen Droge; die letztere wies einen viel geringeren Gerbstoffgehalt, als die lettische und tiroler Droge auf.

Was den Arbutingehalt der Droge betrifft, so waren die lettischen Bärentraubenblätter an Roharbutingehalt (Arbutin + Methylarbutin) den tiroler Blättern gleichzustellen. Die spanischen Blätter, dagegen, enthielten bedeutend grössere Mengen Arbutin. Dem Methylarbutingehalte nach glich die spanische Droge jedoch der in Lettland eingesammelten Droge, während die tiroler Blätter einen sehr hohen Methylarbutingehalt aufwiesen.

Den höchsten Arbutingehalt wies die im Frühjahr eingesammelte Droge auf, in welcher Zeit auch der geringste Gehalt an freiem Hydrochinon zu bemerken war. Obwohl der Gehalt an freiem Hydrochinon sich merklich mit dem Zeitpunkte des Einsammelns der Blätter änderte, übte die Zeit des Einsammelns einen kaum bemerkenswerten Einfluss auf ihren Arbutingehalt aus. Auch eine an dunkler, trockenen Stelle 5 Jahre lang aufbewahrte Droge enthielt ungefähr die gleiche Menge von Arbutin, wie eine frische Droge.

Der Gehalt an freiem Hydrochinon änderte sich mit der Zeit des Einsammelns der Droge: am höchsten war er in der zweiten Hälfte des Sommers, d. h. Juli, August und teilweise im September. Besonders viel freies Hydrochinon enthielten die Blätter der jungen Sprossen der Pflanze. Im Herbst fing der Hydrochinongehalt in den Blättern an zu sinken, und im Anfang des Dezembers glich er dem der im April eingesammelten Blätter.

- i) L. Zechner: Pharmaz. Monatshefte 1931, 12, 4 u. R. Gager und L. Zechner: Pharmaz. Monatshefte 1934, p. 93.
- k) Molisch: Pflanzenchemie und Pflanzenverwandschaft 1933, p. 49.
- ²⁴⁾ M. Bourquelot et H. Hérissey: Journ. d. Pharmac. 1908, p. 421.
- ²⁵⁾ A. Fichtenholz: Journ. d. Pharmac. 1908, p. 255.
- ²⁶⁾ M. Bourquelot und A. Fichtenholz: Jahresber. d. Pharmaz. 1910, p. 257.
- ²⁷⁾ R. Bass: Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 10, p. 120—31 (durch Chem. Zentralbl. 1912, p. 741).
- ²⁸⁾ L. Zechner: Pharmaz. Monatshefte 1929, p. p. 170, 194.
- ²⁹⁾ Grimme: Pharm. Zentralhalle 1933, Nr. 44 (durch Latv. Farm. žurn. 1934, p. 17).
- ³⁰⁾ O. Tunmann: Ber. d. Pharmaz. Ges. 1911, p. 312.
- ³¹⁾ L. Rosenthaler: Ber. d. Pharmaz. Ges. 1911, p. 338.
- ³²⁾ R. Fischer und E. Linser: Arch. d. Pharmaz. 1930, p. 185.
- ³³⁾ O. Tunmann: Pflanzenmikrochemie, p. 355.
- ³⁴⁾ E. Hirschsohn: Chem. Zentralbl. 1903 II, p. 1026.
- ³⁵⁾ Uloth: Journ. pr. Chemie 78, p. 324.
- ³⁶⁾ Filhol und Frebault: Journ. d. Pharmac. 30, p. 204.
- ³⁷⁾ B. L. de Graffe: Amer. Journ. of Pharm. 1896, p. 313 (durch Tschirch-Handb. d. Pharmakogn. Lief. 40, p. 1342).
- ³⁸⁾ Dekker: Gerbstoffe.
- ³⁹⁾ O. Linde und H. Teuier: Pharm. Zentralhalle 1929, p. 55.
- ⁴⁰⁾ P. Keegan: Chem. News 108, p. 61.
- ⁴¹⁾ J. Schrenk: Jahresber. d. Pharmaz. 1888, p. 55.
- ⁴²⁾ P. L. Simmonds: Amer. Journ. of Pharm. 1890 (durch Jahresber. d. Pharmaz. 1890, p. 3).
- ⁴³⁾ Gilg-Brandt: Pharmakognosie, p. 288.
- ⁴⁴⁾ E. Schmidt: Lehrb. d. Pharm. Chem. VI. Aufl. Bd. II, p. 1575.
- ⁴⁵⁾ Deutsches Arzneibuch: 6. Ausg. XXXVIII.
- ⁴⁶⁾ Fr. Pregl: Die quantitative organische Mikroanalyse, p. 178.
- ⁴⁷⁾ A. Friedrich: Mikrochemie 1929, p. 191.
- ⁴⁸⁾ Abderhalden: Handb. d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. 1. T. 3, p. 535.

Der Fakultät vorgelegt d. 14. 12. 1934.

Dažādos Latvijas novados ievākto *Arctostaphylos uva
ursi Sprengel* lapu sastāvs un ievākšanas laika ietekme
uz šo sastāvu.

O. Grauze.

(No Latvijas universitātes Farmakognōzijas institūta laborātorijas.)

Kopsavilkums.

Dažādos Latvijas novados ievāktās miltenāju lapas, salīdzinot tās ar Tiroles un Spānijas miltenāju lapām, ko parasti sastop tirdzniecībā, pēc sava ārējā izskata sevišķi manāmi neatšķirās vienas no otrām; tikai Spānijas lapas ir lielākas un krāsas ziņā bālākas par pārējo augtņu lapām.

Ģērvielu satura ziņā Latvijas droga stādāma tuvāk Tiroles, nekā Spānijas drogai; pēdējā saturēja ievērojami mazāk ģērvielu, kā Latvijas un Tiroles drogas.

Kas attiecas uz arbutīna saturu, tad Latvijā ievāktās miltenāju lapas jēlarbutīna (arbutīns + metīlarbutīns) daudzuma ziņā varēja pielīdzināt Tiroles lapām. Spānijas lapas, turpretim, saturēja ievērojami vairāk arbutīna. Metīlarbutīna satura ziņā Spānijas lapas varēja pielīdzināt Latvijā ievāktai drogai, jo abu minēto augtņu lapās nebija iespējams pierādīt metīlarbutīnu mikroķīmiski pēc Z e i s e l'a metodes. Tiroles lapas, turpretim, saturēja ievērojami vairāk metīlarbutīna.

Visvairāk arbutīna saturēja agrā pavasarī Latvijā ievāktā droga. Tai pašā laikā lapās varēja novērot arī vismazāko brīvā hidrochinona saturu. Lai gan šāda hidrochinona saturs drogā, kā mēģinājumi pierādīja, lielā mērā atkarīgs no lapu ievākšanas laika, tad tomēr šis laiks neatstāja uz arbutīna saturu spilgti manāmu ietekmi. Tāpat arī Latvijas droga, kas uzglabāta 5 gadus sausā, tumšā vietā, saturēja apmēram tos pašus arbutīna daudzumus, kādi atradās svaigā drogā. Šis novērojums stāv pretstatā ar K e e g a n'a apgalvojumu, ka droga jau pēc 9 mēnešu uzglabāšanas it kā zaudējot arbutīnu.

Brīvā hidrochinona daudzums drogā stipri mainījās atkarībā no tās ievākšanas laika: agrā pavasarī un vēlā rudenī ievāktā drogā brīvā hidrochinona saturs bija gandrīz vienāds. Līdz ar jauno lapiņu parādīšanos brīvā hidrochinona daudzums sāka pieaugt. Vasaras otrā pusē (jūlijā, augustā un pa daļai arī septembrī) tas bija apmēram divreiz lielāks, attiecinot to uz izmeklējamo materiālu, kas sastāvēja no jaunām un vecām lapām, nekā pārējos gada laikos. Sevišķi daudz brīvā hidrochinona saturēja auga jaunās lapas. Rudeni hidrochinona saturs lapās sāka pamazināties, un decembra mēneša sākumā ievāktā drogā tas bija tāds pats, kā aprīlī ievāktās lapās.

Kas attiecas uz praktiskas dabas jautājumu, vai mūsu miltenāju lapas būtu uzskatāmas kā līdzvērtīgas Spānijas un Tiroles lapām, tad jāaizrāda, ka Latvijas drogu tirdzniecībā sastopamas vienīgi Tiroles un, pēdējā laikā, arī Latvijas lapas. Tā kā jēlarbutīna saturs Tiroles un Latvijas lapās apmēram vienāds, bet Tiroles lapas satur uz jēlarbutīna rēķina prāvus metilarbutīna daudzumus, un nav iemesla domāt, ka metilarbutīns iedarbības ziņā spēji atšķirtos no arbutīna, kā arī tannidu daudzuma ziņā abu augtņu lapas manāmi neatšķiras, tad nevarētu būt iebildumu, ka Tiroles lapu vietā stātos Latvijas miltenāju lapas.

Par kalcija noteikšanu oksida veidā.

A. Ieviņš.

Kalcija noteikšana pieder parastākām un izplatītākām noteikšanām katrā analitiskā laborātorijā, ievērojot kalcija savienojumu lielo izplatību dabā un to svarīgo nozīmi ļoti daudzās rūpniecības nozarēs. Ar to ir izskaidrojams diezgan lielais darbu skaits līdz pat pēdējam laikam, kāds ziedots kalcija noteikšanas metožu pētīšanai. Viena no visvairāk izplatītām metodēm, sevišķi vecākajā ķīmiķu paaudzē, ir kalcija noteikšana oksida veidā. Šo metodi ieteic kā labu daudzi mācības un rokas grāmatu autori, kā Treadwell's, Hillebrand's, Lunge u. c. Tā plaši kritizēta, un uz viņas trūkumiem ir daudzkārt literatūrā aizrādīts¹⁾. Slēdziens visiem vienāds: ja kalciju sver kā oksīdu, rezultāti vienmēr ir par augstiem, kam esot vairāki iemesli. Kalcija oksīds ir tik higroskopisks, ka rodas grūtības pasargāt to no mitruma uzņemšanas pa atdzesēšanas un svēršanas laiku. Platīna tīģelis ilgāk karsējot, kas vajadzīgs, lai karbōnātu pilnīgi pārvērstu oksidā, zaudē no sava svara. Daži autori, kā O. Brunck's, L. W. Winkler's, ir tais domās, ka kalcija karbōnāts grūti disociējot, arī pēc karsēšanas uz pūtliesmas vēl paliekot nedaudz nedisociētā karbōnāta. Citi, kā H. Basset's, W. F. Hillebrand's²⁾, turpretim, atrod, ka karbōnātu varot pārvērst oksidā pat uz laba bun-

¹⁾ R. Fresenius und A. Souchay, Ztschrft. f. analyt. Chem. 10, 323 (1871);

O. Brunck, Ztschrft. f. analyt. Chem. 45, 77 (1906); 94, 81 (1933);

L. W. Winkler, Ztschrft. f. angew. Chem. 31, 187 (1918);

A. Franke und R. Dwarzak, Ztschrft. f. analyt. Chem. 72, 129 (1929);

H. Basset, J. Chem. Soc. 1934. p. 1270.

²⁾ W. F. Hillebrand, The Analysis of Silicate and Carbonate Rocks p. 147 (1929) kriev. izd.

zendegļa liesmas. Arī H. Basset'am, nosakot kalcija oksida saturu ķīmiski tīrā kalcija karbōnātā, neizdodas iegūt pilnīgi apmierinošus rezultātus. Domāju, ka kļūdu cēlonis šeit nav meklējams nepilnīgā kalcija karbōnāta disociācijā, bet gan citur. Visi minētie autori ir karsējuši kalcija oksidu deggāzes liesmā. Tā strādājot, kā turpmāk redzēsīm, kalcija oksids vienmēr uzņem no deggāzes sadegšanas produktiem SO_3 . Kaut gan kļūdu cēloņi, noteicot kalciju oksida veidā, literātūrā ir plaši iztirzāti, tomēr man neizdevās atrast nevienu norādījumu, kur taisni šim apstāklim būtu piegriezta vajadzīgā vērība. Kā sērs no degšanas produktiem var pāriet nogulsnēs, to jau sen ņem vērā, nosakot sēru akmeņoglēs.

Nepamatoti ir arī aizrādījumi par nepilnīgu kalcija karbōnāta disociāciju karsējot nogulsnes pūtliesmā, jo vidēja lieluma platīna tīģelus (ap 12 g svara) uz pūtliesmas var sakarsēt līdz $1200^{\circ}C$, ko viegli pārbaudīt ar optisko pīrometru. Saviem turpmāk apskatītiem mēģinājumiem lietoju ēlektrisko krāsniņu (Heraeus tīģeļu krāsniņa), kuŗas max. temperātūra bija $1140^{\circ}C$. Pusstunda vai pat īsāks karsēšanas laiks, atkarībā no nogulšņu daudzuma, izrādījās pilnīgi pietiekošs, lai sasniegtu konstantu svaru.

Jau agrāk, noteicot kalciju kā oksidu, dažreiz novēroju, ka jo ilgāk karsē gāzes liesmā, jo nogulsnes top smagākas. Sākumā nevarēju atrast šai parādībai piemērota izskaidrojuma. Arī O. Brunck's³⁾ apraksta gadījumus, kur karsējot kalcija karbōnāta nogulsnes vaļējā platīna tīģelī deggāzes liesmā apm. $800^{\circ}C$ temperātūrā nogulsnes tapušas smagākas. Viņš mēģina izskaidrot šo parādību tādējādi, ka tīģelī ieplūstot degšanas produkti ar augstu CO_2 parciālo spiedienu, kamdēļ kalcija oksids uzņemot atpakaļ ogļskābi. Kalcija oksida svara pieaugumu karsējot deggāzes liesmā es novēroju $900^{\circ}C$ un pat augstākās temperātūrās un izskaidroju to ar SO_3 uzņemšanu no degšanas produktiem. Pie tāda slēdziena mani noveda nejaušs gadījums. Nosakot tīra $Ca(OH)_2$ šķīšanu ūdenī, es ņēmu ļoti tīru $Ca(OH)_2$ (Kahlbaum, pro analysi) un, lai aizdzītu ūdeni un iespējamo CO_2 , prēparātu ievietoju platīna bļodiņā un izkarsēju 2 stundas slēgtā ar deggāzi apsildāmā mufelī $900^{\circ}C$ temperātūrā. Šamotes mufelis bija pilnīgi vesels, bez plaisām, un liesma karsējamam prēparātam nepieskārās. Deg-

³⁾ O. Brunck, Ztschrft. f. analyt. Chem. 45, 77 (1906).

šanas produkti mufelī varēja iekļūt tikai difundējot caur tā sienām. Šādi sagatavots prēparāts ūdenī ātri izpārsloja, kas parasti ar tīru $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nenotiek. Noskaidrojot koagulācijas cēloni, izrādījās, ka karsējot prēparāts uzņēmis 0,38% SO_3 . Karsējot kalcija oksalātu vai karbōnātu tīgelī gāzes liesmā, kā to parasti dara kalcija noteikšanā, SO_3 uzņemšanas iespējamības vēl lielākas.

Lai noskaidrotu, cik daudz SO_3 pāriet nogulsnēs zināmā karsēšanas laikā, izdarīju šādus mēģinājumus. Dažādus iesvarus tīra CaCO_3 no 1 līdz 0,2 g karsēju vaļējā platīna tīgelī uz tekludegļa un pēc tam $\frac{1}{2}$ stundu elektriskā krāsnī 1140—1100°C temperatūrā, jo ir izteiktas domas, ka stiprāk karsējot SO_3 varot izgaist. Nogulsnes izšķīdināju sālsskābē un noteicu SO_3 , gulsnējot kā BaSO_4 . Otru novērojumu seriju izdarīju ar kalcija oksalāta nogulsnēm, sadedzinot tās pusmitras ar visu filtru, kā tas parasts kalcija noteikšanā. Arī šīs nogulsnes $\frac{1}{2}$ stundu karsētas elektriskā krāsnī 1140—1100°C temperatūrā un, tāpat kā iepriekšējās, noteikts SO_3 . Tādā ceļā iegūtie skaitļi sakopoti 1. tabulā.

1. tabula.

Nē Nē	Karsējamo nogulšņu sastāvs	CaO saturs izkarsētās nogulsnēs	Karsēšanas ilgums uz degļa st.	Tīģeja lielums un materiāls	SO ₃ saturs nogulsnēs	
					mg	%
1	CaCO ₃	0,5607 g	2	18,5 g plat.	4,20	0,75
2	"	0,5607 g	2	18,5 g plat.	4,15	0,74
3	"	0,1122 g	1	12 g plat.	0,62	0,55
4	"	0,1869 g	1	8 g plat.	1,30	0,70
5	"	0,1122 g	$\frac{1}{2}$	12 g plat.	0,48	0,43
6	"	0,1122 g	$\frac{1}{4}$	12 g plat.	0,34	0,30
7	"	0,5607 g	2	18,5 g plat.	0,30	0,05
8	"	0,5607 g	2	15 g porc.	2,00	0,36
9	"	0,2804 g	1	5 g porc.	0,70	0,25
10	"	0,2804 g	$\frac{3}{4}$	5 g porc.	0,63	0,22
11	CaC ₂ O ₄ · H ₂ O ar filtr.	0,2253 g	2	12 g plat.	1,75	0,78
12	"	0,2253 g	1	18,5 g plat.	1,40	0,62
13	"	0,1122 g	1	18,5 g plat.	1,25	1,10
14	"	0,1122 g	1	18,5 g plat.	1,15	0,99

Uzņemtais SO_3 daudzums pieaug ar karsēšanas ilgumu un ir atkarīgs no nogulšņu daudzuma. Mazas nogulsnes uzņem relatīvi vairāk SO_3 . Porcellāna tīģeļos karsētajās nogulsnēs SO_3 saturs ir mazāks nekā platīna. $\frac{1}{4}$ stundas ilga nogulšņu karsēšana,

ieskaitot arī filtra sadegšanas laiku, slīpi novietotā tīģeli ir pietiekoša, lai tās pagūtu uzņemt jau 0,3% SO_3 . 7. mēģinājumā (1. tab.) tīģelis visu laiku bija noslēgts ar labi piegulošu vāciņu. Uzņemtais SO_3 daudzums ievērojami mazāks.

Karsējot CaO nogulsnes 1 stundu uz pūtliesmas vai arī elektriskā krāsnīnā 1140°C temperatūrā SO_3 saturs tais nesamazinās. $\text{Ca}(\text{OH})_2$, kas pirms karsēšanas saturēja 1,88% SO_3 (vidējais no vairākām analizēm), pēc izkarsēšanas uzrādīja vēl 1,87%, 1,88%, 1,86% SO_3 , jo 1200°C temperatūrā CaSO_4 disociācija vēl ir samērā maza⁴⁾.

Lai dabūtu SO_3 brīvas nogulsnes, karsējot jālieto aizsargu plāksnes no asbesta papes vai māla. Šādas plāksnes ieteic J. Löwe⁵⁾, un tās ir atradušas arī pielietošanu (S noteikšana ar Eschka's metodi), bet līdz šim neviens nav aizrādījis, ka tās absolūti nepieciešamas arī kalcija oksīda noteikšanā. Caurumam plāksnē jābūt tieši tīģeļa resnumā, lai gāzes neplūstu gar tīģeli uz augšu. Mēģinājumi rādīja, ka šādi izkarsētas CaO nogulsnes ir pilnīgi brīvas no SO_3 . Tomēr arī šim paņēmienam ir savas vājās puses. CaO nogulsnes jākarsē augstā temperatūrā, kāpēc asbests viegli sadrūp. Tā šķiedriņas pielīp pie tīģeļa un karsējot pūtliesmā var pat piekausēties, sevišķi ja lieto porcellāna tīģeļus, jo asbesta kušanas temperatūra ir ap 1200°. J. Löwe's ieteiktās māla plāksnes nav pietiekoši izturīgas pret temperatūras maiņām, kā arī kritieniem. Pateicoties plāksnes siltuma vadīšanai, sasniedzamās tīģeļa temperatūras ir zemākas. Šīs neērtības atkrit, ja filtra apogļošanu un nogulšņu izkarsēšanu veic elektriskā krāsnī. Tādā ceļā, ievērojot vajadzīgo uzmanību sverot, kalcija noteikšana oksīda veidā dod apmierinošus rezultātus, kā to konstatē arī A. Franke un R. Dwarzak's (l. c.). Visgrūtākais uzdevums ir pasargāt nogulsnes no mitruma uzņemšanas pa atdzišanas un svēršanas laiku. Parastie eksikātori ar sērskābes vai chlōrkalcija pildījumu šim nolūkam nav noderīgi. Basset'a u. c. novērojumi liecina, ka izkarsēts CaO uzņem mitrumu, kaut gan lēnāk, arī virs fōsfora pentoksīda glabāts. Par labāko pildmāteriālu eksikātoriem šai gadījumā ir izrādījies svaigs dedzināts kaļķis⁶⁾.

⁴⁾ P. Budnikoff, K izsēdovaniju gipsa l. p. 99. (1930).

⁵⁾ J. Löwe, Ztschrft. analyt. Chem. 20, 224 (1881).

⁶⁾ A. Franke und R. Dworzak l. c.

2. tabulā sakopoti daži skaitļi, kas iegūti, noteicot kalciju kā oksīdu, vērā ņemot visus augšā minētos norādījumus. Kalcijs nogulsnēts parastā ceļā kā oksalāts. Mitrās nogulsnes apogļoju un izkarsēju elektriskā krāsnijā platīna tīģelī. Šim nolūkam noderīgāki ir mazie tīģeļi 7—8 g svarā. Tie ātrāk atdziest un ērti ievietojami mazā sveramā glāzītē. Atzēsēju eksikatorā virs svaigi izkarsēta CaO. Pēc 7 min., kad tīģelis bija atdzisis, pārliku to sveramā glāzītē un svēru pēc 1/2 stundas ilgas stāvēšanas pie svariem. Ilgi turēt eksikatorā nav ieteicams. Tā kā man neizdevās atrast pilnīgi hermētiski pieslīpētu sveramo glāzīti, kurā stāvēdamas, CaO nogulsnes svarā nepieņemtos, tad pieslīpētās virsmas ietaukoju ar „paraffinum liquidum“, kas šim nolūkam izrādījās par ļoti piemērotu. Iepriekš vajadzēja pārbaudīt, vai ietaukotās glāzītes svars pats par sevi ir konstants. Izrādījās, ka pat nelielā uzsildīšana līdz apm. 40°C svāra pastāvību neietekmēja. Izmēģināju arī divus vazelīnus, bet tie izrādījās par nepiemērotiem.

2. tabula.

Kalcijs svērts kā oksīds			Kalcijs svērts kā CaC ₂ O ₄ · H ₂ O		
Ņemts CaO	Atrasts CaO	Starpība	Ņemts CaO	Atrasts CaO	Starpība
0,2822 g	0,2824 g	+ 0,2 mg	0,2822 g	0,2824 g	+ 0,2 mg
0,2822 g	0,2826 g	+ 0,4 mg	0,2822 g	0,2827 g	+ 0,5 mg
0,2822 g	0,2824 g	+ 0,2 mg	0,1121 g	0,1121 g	± 0 mg
0,2822 g	0,2828 g	+ 0,6 mg	0,1121 g	0,1120 g	- 0,1 mg
0,1121 g	0,1122 g	+ 0,1 mg	0,0565 g	0,0565 g	± 0 mg
0,1121 g	0,1120 g	- 0,1 mg	0,0565 g	0,0566 g	+ 0,1 mg

Ievietot hermētiski noslēgtā sveramā glāzītē siltu tīģeli, nemaz eksikatorā neatzēsējot, kā to dara L. W. Winkler's (l. c.), nav ieteicams. Pēc atdzišanas glāzīte jāatver, lai izlīdzinātu spiedienu. Ja to nedara, tad rezultāti var svārstīties par 1—2 mg. Tīģeļa pārlikšanu, glāzītes atvēršanu, noslēgšanu un novietošanu uz svariem veic ar knaiblēm un pinceti, ar rokām nepieskaroties.

Kļūdas, kas rodas no tīģeļa samazināšanās svarā, nav lielas, sevišķi maziem tīģeļiem. Pilnīgi jauns platīna tīģelis (apm. 7 g svarā) pēc 10 kalcija noteikšanām samazinājās svarā par 0,6 mg. Ilgāk lietotiem lielākiem tīģeļiem zudums var būt lielāks. Nevar pielaist, ka viss šis platīna daudzums iztvaiko. Mēs zinām, ka BaO, un mazākā mērā arī CaO, platīnu šķīdina. Tas galvenā

kārtā pāriet nogulsnēs. Hillebrand's (l. p. 152) aizrāda, ka no-
teicot CaO nogulsnēs pārgājušo platīna daudzumu, tas gandrīz,
bet dažreiz pat pilnīgi, sakrīt ar tīģeļa svara zudumu. Tāpēc
nepareizi rīkojas A. Franke un R. Dworzak's, kas visu tīģeļa
svara zudumu pēc iztīrīšanas ar HCl pieskaita nogulsnēm.

Izejot no tīra CaCO₃ (Kahlbaum, pro analysi) un izkarsējot to,
dabūti šādi skaitļi:

Ņemts CaO	Atrasts CaO	Starpība
0,3856 g	0,3856 g	± 0 mg
0,5167 g	0,5169 g	+0,2 mg

Salīdzināšanas dēļ 2. tabulā ievietoju arī dažus kalcija no-
teikšanas rezultātus, sverot to kā oksalātu un ievērojot O.
Brunck'a aizrādījumus. Šie rezultāti nav korrigēti. Novērojumi rāda,
ka jo lielākas CaC₂O₄·H₂O nogulsnes, jo rezultāti ir augstāki. L. W.
Winkler's, kurš šo metodi ieteic, ir atradis arī vajadzīgās korrek-
tūras. Vēlāk L. Szebelledy⁷⁾, pārbaudīdams Winkler'a metodi, šīs
korrektūras ir ievērojami samazinājis. Pēc saviem novērojumiem
spriežot, domāju, ka L. Szebelledy skaitļi ir pareizāki. Īstenībā
rezultātiem vajadzētu būt zemākiem par teoretiskajiem, jo kal-
cija oksalāts, kaut gan nedaudz, tomēr šķīst. Pēdējā laikā E. B.
Sandell's un I. M. Koltoff's⁸⁾ ir mēģinājuši noskaidrot kļūdas cē-
loni un secina, ka kalcija oksalāts esot higroskopisks un uz sa-
vas virsmas adsorbējot zināmu daudzumu ūdens. Minētie autori
dod arī norādījumus, kā iegūt nehigroskopiskas kalcija oksalāta
nogulsnes. Viņu ieteiktais paņēmieni ir diezgan garlaicīgs un ne-
ērts. Literatūrā vēl nav norādījumu, ka kāds to būtu izlietojis.

Ja kalciju gulsnē no SO₄²⁻ ionus saturošiem šķīdumiem, tad
nevar dabūt tīras kalcija oksalāta nogulsnes. Tās vienmēr sa-
tur, kaut arī nedaudz, CaSO₄. Ja šādas nogulsnes sver kā ok-
sidu, rezultāti ir par augstiem. Winkler's šādos gadījumos ieteic
nogulsnes svērt kā oksalātu, iedomājoties, ka pēc žāvēšanas
SO₃ tur atradīsies kā CaSO₄·½H₂O. Tā kā CaC₂O₄·H₂O un
CaSO₄·½H₂O molekulārsvari stāv ļoti tuvu — 146,10 un 145,14,

⁷⁾ L. Szebelledy, Ztschrift. f. analyt. Chem. 70, 39 (1927).

⁸⁾ E. B. Sandell and I. M. Koltoff, Journ. Phys. Chem. 37, 153 (1933).

tad kļūda ar maziem SO_3 daudzumiem nav liela. Tomēr tik lielus SO_3 daudzumus (2,26 mg), kā Winkler's atrod, strādādams līdzīgos apstākļos, neesmu dabūjis. Domāju, ka daļa SO_3 viņam būs iekļuvusi nogulsnēs, karsējot deggāzes liesmā. Mani skaitļi ir 3 reizes zemāki: 0,6—0,7 mg SO_3 .

Visumā kalcijs noteikšana oksalāta veidā ir pašlaik jāuzskata par ērtāko, ātrāko un arī precīzāko starp visām kalcijs noteikšanas metodēm, bet noteikšana oksīda veidā būtu atmetama uzrādīto trūkumu dēļ. Labus rezultātus sola arī jau sen atrastā molibdāta metode, kas pēdējos gados atkal tiek celta dienas gaismā⁹⁾, bet plašāku novērojumu vēl trūkst.

Kopsavilkums.

1. Ja kalcijs nosaka oksīda veidā, nogulsnes jāizkarsē tā, lai tās nenāktu sakarā ar SO_3 saturošiem deggāzes degšanas produktiem, t. i. jālieto aizsargplāksne. Vēl labāka ir nogulšņu izkarsēšana elektriskā krāsnī.

2. Ieteicamāks kalcijs noteikt oksalāta, bet ne oksīda veidā.

Iesniegts fakultātei 1935. g. 13. februārī.

⁹⁾ R. C. Wiley, Ind. Eng. Chem. anal. Edit. 3, 127 (1931);
H. Brintzinger und E. Jahn, Ztschrft. f. analyt. Chem. 97, 312 (1934).

Zur Bestimmung des Calciums als Oxyd.

Autoreferat von A. Ievičš.

Es wird gezeigt, dass bei der Bestimmung des Calciums als Oxyd, die auf dem Bunsenbrenner oder Gebläse ohne Vorsichtsmassregeln geglühten Carbonat- oder Oxalat-Niederschläge immer SO_3 -haltig sind. Um richtige Resultate zu erhalten, ist es unbedingt erforderlich, das Glühen im elektrischen Ofen vorzunehmen oder eine Schutzscheibe zu verwenden, damit nicht die Niederschläge mit den SO_3 -haltigen Flammgasen in Berührung kommen.

50,-

LU bibliotēka



220040870

1344210

PLV
1444

LŪR ķīm. II.	AUL chem. II.
Nr. 13. J. Maizīte. Par Latvijas skuju eļļām . . .	401
Über die lettländischen Koniferennadelöle . . .	433
Nr. 14. O. Grauze. Der Gehalt der in Lettland ein- gesammelten Blätter von <i>Arctostaphylos uva</i> <i>ursi Sprengel</i> und der Einfluss der Jahres- zeiten auf die Bestandteile derselben . . .	435
Dažādos Latvijas novados ievākto <i>Arctosta-</i> <i>phylos uva ursi Sprengel</i> lapu sastāvs un ievākšanas laika ietekme uz šo sastāvu . . .	462
Nr. 15. A. Ieviņš. Par kalcija noteikšanu oksīda veidā	465
Zur Bestimmung des Calciums als Oxyd . . .	472