

LATVIJAS
ŪNIVERSITĀTES RAKSTI
ACTA UNIVERSITATIS LATVIENSIS

ĶĪMIJAS FAKULTĀTES SERIJA

III. SĒJUMS
TOMUS

№ 9—12

LATVIJAS ŪNIVERSITĀTE

R I G Ā, 1 9 3 7

PLU
144K

8

L. T. ŽNĀTNISKĀ
BIBLIOTĒKA
93 - 3381

LATVIJAS
ŪNIVERSITĀTES RAKSTI
ĶĪMIJAS FAKULTĀTES SERIJA

ACTA UNIVERSITATIS LATVIENSIS
SERIES NOVA SECUNDUM ORDINES DIVISA
CHEMICORUM ORDINIS SERIES

III. SĒJUMS
TOMUS

RĪGĀ
LATVIJAS ŪNIVERSITĀTE

1936—1937

LATVIJAS
UNIVERSITĀTES RAKSTI
KĪMIJAS FAKULTĀTES SĒRIJA
ACTA UNIVERSITATIS LATVIENSIS
SĒRIJA KĪMIJAS FAKULTĀTES
CHEMICALIA



Rīgā, L. Maskavas ielā 11.

RĪGA
UNIVERSITĀTE
KĪMIJAS FAKULTĀTE
1985-1987

SATURS.
INDEX.

	Lapp. Page.
1. J. Eiduks. Techniskā ģipša tīrības pakāpes ātrs noteikšanas paņēmiens Eine schnelle Methode zur Reinheitsgradbestimmung der technischen Gipse	1 10
2. J. Auškāps (Auschkap). Eine einfache Absorptionsvorrichtung Vienkārša absorbcijas ierīce	11 14
3. J. Auškāps (Auschkap). Zur Schwefelsäurebestimmung im Leder . . . Par sērskābes noteikšanu ādās	15 23
4. J. Eiduks. Latvijas māli kā izejviela klinkeru ražošanai Lettländische Tone als Rohstoffe zur Klinkerherstellung	25 136
5. V. Šķilters. Daži dati par cilvēka zarnu parazītu izplatīšanos Latvijā (sevišķi Latgalē) Einige Daten über die Verbreitung von Darmparasiten in Lettland (besonders in Latgale)	145 227
6. M. Prīmanis (M. Priman). Pētījumi par Kurzemes Meldzeres rajona brūnoglēm Forschungen über die Braunkohle des Gebietes Meldzere in Kurzeme (Kurland)	229 310
7. Pauls Kalniņš (Paul Kalniņ). Par Knēvenagela „acētonanila“ merku- rēšanu Über Merkurierung des „Azeton-anils“ von Knoevenägel	315 320
8. E. Zariņš un J. Ozoliņš. Pētījumi par brōma un silīcija daudzumiem Rīgas jūras līcī un Baltijas jūrā Untersuchungen über den Brom- und Siliciumgehalt im Rigaschen Meerbusen und im Baltischen Meere	321 328
9. E. Zariņš un C. Putniņa. C vitamīns un tā daudzumi mūsu uztura vielās Über den Gehalt der lettländischen Nahrungsmittel an Vitamin C	329 381
10. Arvīds Veidemanis. Par ģipša sēra izmantošanas problēmu Zur Frage der Ausnutzung des Gipsschwefels	385 414
11. I. Robežniece. Miltu tauku skābes grāds Der Fettsäuregrad des Mehles	417 429
12. Jānis Blaus (J. Blau). Vienkārša metode pulverveidīgu vielu liofilijas noteikšanai Eine einfache Methode zur Bestimmung von Lyophilie fester Stoffe	433 435

C vitāmins un tā daudzumi mūsu uztura vielās.

Prof. Dr. E. Zariņš un cand. pharm. C. Putniņa.

Patlaban uztura vielu ķīmijas modernākā un visvairāk pētītā nozare ir vitāminu ķīmija. Literātūrā jau aprakstīti vairāk kā 12 vitāminu, no kuriem tuvāk izpētīti un iegūti tīrā vai gandrīz tīrā veidā pieci. Ikdienišķā dzīvē vitāminu nozīmi bieži vien stipri pārspilē arī veselībai par ļaunu.

Ja mēs pēc iespējas lietojam dabisku barību, kā pienu, piena produktus, dārzājus, augļus, kartupeļus, gaļu un rupjus miltus, bet mazāk cukura, smalko miltu un tauku, tad mūsu ēdiens satur visas organismam nepieciešamās vielas, un arī par vitāminu trūkumu nav jāraizējas. Izņēmums šinī ziņā ir C vitāmins. No pārējiem vitāminiem tas atšķiras ar to, ka cilvēka organisma prasība pēc tā ir stipri liela. Pieaugušam cilvēkam katru dienu nepieciešami 20—40 mg; slimības gadījumos, grūtniecības un laktācijas perioda laikā pat vēl vairāk. Turpretim pārējie vitāmini vajadzīgi 50—10.000 reiz mazākos daudzumos kā C vitāmins. Sakarā ar C vitāmīna lielo vajadzību tas arī dabā sastopams daudz lielākos daudzumos nekā pārējie vitāmini. Ievērojamos daudzumos tas atrodams gandrīz vienīgi augu valsts produktos, kā augļos, ogās, lapās un saknēs. C vitāmīna daudzumi augu produktos atkarājas no to nogatavošanās pakāpes. Līdz ar augļu un dārzāju attīstību un nogatavošanos tā daudzums pieaug. Turpretim pa glabāšanas laiku augļos un dārzājos C vitāmīna daudzums pakāpeniski mazinās, jo šis vitāmins ir ļoti nepastāvīgs. Tā kā vasarā, rudenī un ziemas sākumā augļu un dārzāju mēs parasti lietojam samērā daudz un tie satur arī C vitāmīna daudz vairāk nekā ziemas beigās un pavasarī, tad jāsecina, ka vasarā, rudenī un ziemas pirmajā pusē mūsu organisma prasība pēc šā vitāmīna ir pilnā mērā apmierināta. Ne tā tas ir ziemas pēdējā pusē un pavasarī, kad šo uztura līdzekļu palicis jau stipri mazāk un tie satur C vitāmīna daudz mazāk kā rudenī. Šinī laikā ar parasto uzturu bieži vien nedabū vajadzīgo C vitāmīna daudzumu, ar ko arī izskaidrojams, ka latentais skorbutis, C hipovītā-

mīnōze, ir galvenām kārtām pavasara slimība. Jautājuma noskaidrošanai, kādus daudzumus C vītāmīna satur mūsu uztura līdzekļi dažādos gada laikos, sevišķi ziemā un rudenī, un kā C vītāmīna daudzumu ietekmē šo produktu uzglabāšana, apstrādāšana un karsēšana, ir veltīts šis darbs.

C vītāmīna darbība organismā nav vēl pilnīgi pārskatāma. Tas ir viens no tiem vītāmīniem, kas palielina organisma spēju pretoties infekcijas slimībām. Tas līdz ar citiem vītāmīniem uztur arī nervu sistēmas līdzsvaru, novērš mazasinību un veicina sarkano asins ķermenīšu rašanos, sekmē zobu un kaulu augšanu un veidošanos. Organisma augšanu veicina visi vītāmīni, izņemot H vītāmīnu. C vītāmīns vēl sekmē olbaltumvielu noārdīšanu, jo aktīvē fermentus, kas tās šķel. Bez tam C vītāmīns aktīvē arī katepsīnu, argināzi, papaīnu, fosfātāzi un kviešu amilāzi¹. Šī iedarbība uz fermentiem, to darbību pastiprinot vai traucējot, tomēr nav C vītāmīnam īpatnēja, jo ir vielas, kuŗu konstitūcijā nav nekā līdzīga askorbinskābei un kas tāpat ietekmē fermentu darbību. Piemēram, dzelzs sāļi, sērūdeņradis, glūtations. Visas šīs vielas, kā liekas, rada reducētāju un oksidētāju sistēmu organismā, kas fermentu darbību dažos gadījumos paceļ, citos nomāc.

C vītāmīnu daudzums, kāds vajadzīgs, lai organisma darbība noritētu netraucēti, ir atkarīgs no veselības stāvokļa, vecuma, barības, dzīves veida, klimata un gada laikiem. Tomēr šo apstākļu ietekme nav vēl pilnīgi noskaidrota.

C vītāmīna trūkums rada smagus traucējumus organismā. C avītāmīnōze, skorbutis, ir uzskatāms par pirmo slimību, kuŗu veda sakarā ar nepilnvērtīgu barību. Novērojumi bija mācījuši, ka kartupeļu un kāpostu neražas gados, tāpat kaŗos vai ilgos jūras braucienos, kad barībā trūkst dārzāji un augļi, cilvēki saslimst ar skorbutu. Šo slimību jau tad mācēja ārstēt, kad vēl nezināja tās cēloni. 16. gs. indiāņi pret skorbutu lietoja skuju novārijumu. Vikingi savos jūras braucienos to dziedināja ar sipoliem un vēlākā laikā ar citroniem un tō sulu. Skorbutu raksturo slimīgas pārmaiņas zobos, smaganu iekaisumi, kaulu trauslums, locītavu sapampumi ar iekšējām asiņošanām un vispārējs ķermeņa sabrukums. Skorbutis pie mums smagā raksturīgā veidā reti sastopams, bet stipri izplatīta C hipovītāmīnōze, latentais skorbutis. Tas izpaužas nogurumā, nospīstā garastāvoklī, ēstgribas trūkumā vai izsalkumā pēc tam, kad cilvēks tikko pilnīgi pietiekoši paēdis, locītavu un kaulu sāpēs un

lielā jūtībā pret infekcijas slimībām. Tās ir pirmo stadiju skorbuta parādības un tām vēl trūkst spilgtās raksturīgās skorbuta pazīmes. Parasti slimnieks nemaz neapzinās savu slimību un uzskata minētos preskorbuta simptomus par nejaušu, pārējošu parādību. Tā tas arī pa daļai ir, jo līdz ar vasaru, kad barībā sāk lietot vairāk dārzeņus, ogas un augļus, slimīgās preskorbuta parādības pazūd. C hipovitamīnīzei tomēr jāpiegriež nopietna vērība tamdēļ, ka, slimojot ar preskorbutu, organisms kļūst ļoti jūtīgs pret infekcijām.

C vitamīns ir raksturīgs arī ar to, ka suņi, raglopi un žurkas var iztikt ar barību, kas C vitamīna nesatur. Ka C vitamīnu tie ražo paši, tas redzams no tā, ka viņu iekšējie organi, galvenām kārtām blakusnieres, satur ievērojamus C vitamīna daudzumus arī tādus gadījumos, kad šos dzīvniekus ilgu laiku baro ar uzturu, kas C vitamīnu nesatur. Tā tad C vitamīnam piemīt arī hormonu raksturs. Arī zīdaiņi pirmajos dzīvības mēnešos var iztikt ar barību, kas C vitamīna nesatur, jo viņi paši to ražo. Sākot ar piekto dzīvības mēnesi zīdaiņa organisma C vitamīna ražošanas spēja zūd.

C hipervitamīnīze nav konstatēta. Nav arī pierādīts, ka C vitamīnam būtu provitamīns.

Sistematiska C vitamīna pētīšana varēja sākties, kad *Holst's* un *Frölich's*² atrada, ka jūras cūciņas ir vispiemērotākie dzīvnieki mēģinājumiem, lai noskaidrotu skorbuta cēloņus un simptomus. Minētajiem pētniekiem izdevās laborātorijā ar attiecīgu barību, kas C vitamīnu nesatur, radīt šo dzīvnieku saslimšanu ar skorbutu. Bet ievērojamākie panākumi C vitamīna pētīšanā iegūti daudz gadus vēlāk. Pirmo reaģentu C vitamīna ķīmiskai noteikšanai deva *N. Bezssonoff's*³. Pēc *Bezssonoff'a* fosformolibden-volframskābe ar C vitamīnu dod zilu krāsu. Bet drīz vien daudzi pētnieki līdz ar pašu autoru atzina, ka minēto krāsojumu C vitamīns tomēr nedod. Lieli nopelni C vitamīna koncentrēšanā un tīrīšanā, pirms to izolēja *Szent-György's*, nenoliedzami ir *Zilva*⁴ ar līdzstrādniekiem. *Zilva* noskaidroja, ka C vitamīns nesatur slāpekļa un ka tā molekulsvars līdzinās apmēram heksōzes molekulsvaram. *Zilva* un *Bezssonoff's* arī pierādīja, ka anti-skorbutiskiem šķīdumiem piemīt lielas reducēšanas spējas. Šie šķīdumi reducē jōdu un sudraba nitrātu skābā vidē, kā arī *Fehling'a* šķīdumu, kalija permangānātu u. c. vielas. Pamatojoties uz šīm reducēšanas īpašībām, *Szent-György's*⁵ pirmoreiz to izolēja no vēršu blakusnieru ārējās kārtas, no kāpostiem un no apel-

sīniem kā vielu, kas ietilpst organisma peroksidāzes sistēmā. Pēc tam kad Clarks⁶ ar līdzstrādniekiem noskaidroja, ka augu sulas reducē dibrōmfenol-indofenolu un dichlōrfenol-indofenolu, tās atkrāsojot, Tillmans⁶ ar līdzstrādniekiem atrada, ka uztura vielu reducēšanas spēju noteikšanai ļoti piemērots ir 2,6-dichlōrfenol-indofenols. Bioloģiskie šķidumi reducē šo krāsvielu par bezkrāsainu leukosavienojumu. Sākot ar 1930. gadu, Tillmans⁷ izdarīja daudz mēģinājumu antiskorbutisku preparātu reducēšanas spēju noteikšanai un nāca pie slēdziena, ka šīs spējas, piemēram, attiecībā pret krāsvielu 2,6-dichlōrfenol-indofenolu piemīt C vītāmīnam. Zilva⁸ šīs reducēšanas spējas noteica, titrējot ar fenol-indofenolu, un mēģinājumos ar dzīvniekiem pierādīja, ka šādi oksidēta citronu sula tomēr pasarga jūras cūciņas no saslimšanas ar skorbutu. Koncentrējot C vītāmīnu, Zilva to izgulsnēja ar svina acētātu un pie tam atrada reducētāju vielu nevien dziednieciski aktīvajā, bet arī inaktīvajā frakcijā. Šie novērojumi pamudināja Zilvu domāt, ka reducētāja viela nav C vītāmīns. Pretēji minētajam autoram Tillmans⁸ atrada pilnīgu saskaņu starp reducētājām un antiskorbutiskām īpašībām dažādās citronu sulas frakcijās, kas izgulsnētas ar svina acētātu pie dažādiem pH. Tillmans⁸ arī konstatēja, ka ar 2,6-dichlōrfenol-indofenolu C vītāmīns oksidējas līdz pirmajai oksidācijas pakāpei, kurai vēl piemīt dziednieciskas spējas. Tillmans⁹ iegūtie C vītāmīna koncentrāti deva pozitīvas ogļhidrātu, bet negatīvas fenolu, miecvielu un olbaltumvielu reakcijas.

Tanī laikā likās, ka norveģis O. Rygh¹⁰ ieguvis C vītāmīnu tīrā veidā. Rygh¹⁰ to atzina par alkaloida narkotīna atvasinājumu metilnornarkotīnu. Rygh¹⁰ atklājums guva plašu ievēribu, bet visos turpmākos mēģinājumos izrādījās, ka minētam preparātam nav antiskorbutisku spēju un ka tas nav C vītāmīns.

1932. gadā Szent-Györgyi¹¹ konstatēja, ka heksuronskābe $C_6H_8O_6$, ko viņš izolēja pirms četri gadiem, ir identiska ar C vītāmīnu. Noteicot tās antiskorbutiskās īpašības, Szent-Györgyi kopā ar Svirbely atrada, ka 1 mg heksuronskābes, kas iegūta no vēršu blakusnieņu ārējās kārtas, aizsarga jūras cūciņu no saslimšanas ar skorbutu. Ar to bija apstiprinātas Tillmans¹² izteiktās domas par šo divu vielu identitāti. Tā kā šī viela dziedina skorbutu, tad Szent-Györgyi to nosauca par askorbīnskābi. Šis nosaukums tagad plaši ieviesies. Szent-Györgyi¹³ izstrādāja arī metodi dabiskā C vītāmīna izolēša-

nai no paprikas. No 35 kg savvaļas rožu augļu (šķietaugļu) Tillman's¹⁴ ieguva 5,7 g kristalliska C vītāmīna resp. askorbinskābes. Tillman's arī izstrādāja pirmo ķīmisko metodi C vītāmīna daudzuma noteikšanai augu valsts produktos.

Nākošos gados tika izstrādātas vairākas askorbinskābes sintezes, un tagad rūpniecībā to gatavo lielos daudzumos.

C vītāmīns (askorbinskābe) ir balts kristallu pulveris ar skābu garšu. Pa uzglabāšanas laiku tas pamazām šķeļas. Tas viegli šķīst ūdenī, etilalkoholā, metilalkoholā, n-butilalkoholā, propilalkoholā un acetonā, bet nešķīst taukos un to šķīdinātājos. Askorbinskābe ir optiski aktīva un griež polārizētas gaismas plāksni pa labi.

C vītāmīns ir spēcīgs reducētājs. Gaisa skābeklis to viegli oksidē resp. sašķeļ; sevišķi viegli oksidācija norit sārmainā šķīdumā. Skābā vidē tas ir stabilāks. Oksidēšanās lielā mērā ir atkarīga no temperatūras; paaugstināta temperatūra to veicina. Tomēr jāņem vērā, ka C vītāmīnu nešķeļ paaugstinātā temperatūra, bet tā tikai veicina oksidācijas procesu. Ja C vītāmīnu karsē vidē, kas skābekļa nesatur, tad tas nebojājas pat 140° temperatūrā. Arī ultravioletie stari C vītāmīna oksidēšanu veicina. C vītāmīnu viegli oksidē jōds, chlōrs un indofenola krāsvielas. Interesantas pēc Tillman's¹⁵ un citu autoru pētījumiem ir C vītāmīna attiecības pret ūdeņraža peroksīdu. Ūdeņraža peroksīds parastajā temperatūrā to tūlīn neoksidē. Tāpat ūdeņraža peroksīds momentāni neoksidē leukokrāsvielu par 2,6-dichlōrfenol-indofenolu. Paaugstinātā temperatūrā C vītāmīna oksidācija ar ūdeņraža peroksīdu norit neka vējoties.

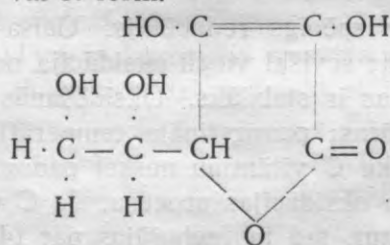
Kā novērojumi rāda, C vītāmīns oksidējas divās oksidācijas pakāpēs. Oksidējot C vītāmīnu ar 2,6-dichlōrfenol-indofenolu, jōdu vai ūdeņraža peroksīdu, iegūstam pirmās pakāpes oksidācijas produktu. Šai vielai vēl piemīt antiskorbutiskas īpašības, kā to rāda mēģinājumi ar dzīvniekiem, bet tā ir mazāk stabila par neoksidēto C vītāmīnu un viegli pāriet otrajā oksidācijas pakāpē. C vītāmīna pirmās oksidācijas pakāpes produktu var reducēt; vispiemērotāks šim nolūkam ir sērūdeņradis. Ūdeņradis in st. nascendi šādi oksidētu C vītāmīnu nereducē. Otrās pakāpes oksidācija nav apgriezeniska, un oksidācijas produktam nav vairs antiskorbutisko īpašību. Gaisa skābeklis oksidē C vītāmīnu neapgriezeniski, chlōrs pa daļai apgriezeniski, pa daļai neapgriezeniski.

C vītāmīna šķelšanu katalizē daži metalli; kā sevišķi aktīvi katalizātori minami varš un sudrabs. Niķelis, aluminijs un chrōms C vītāmīna šķelšanos neietekmē.

C vītāmīnu adsorbē asiņu ogle. Fullera zeme un dzelzsoksids neutrālā šķīdumā to neadsorbē. Adsorpcija ir atkarīga no pH.

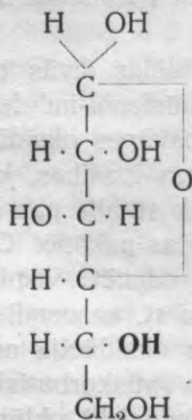
Pēc Tillmans'a¹⁶ novērojumiem svina acētāts, atkarībā no šķīduma ūdeņraža iōnu koncentrācijas, izgulsnē dažādus C vītāmīna daudzumus. Baziskais svina acētāts gan pilnīgi izgulsnē C vītāmīnu, bet šāda izgulsnēšana nav ieteicama, jo C vītāmīns sārmainā vidē viegli šķeļas.

Askorbinskābes (C vītāmīna) molekulas svars 176,06 un struktūras formula ir 1.¹⁷ vai 3. form.



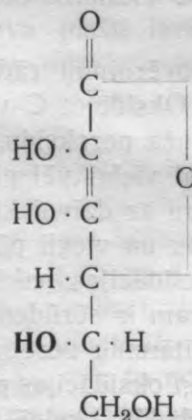
1. formula.

Ķīmiski askorbinskābe ir atvasināma no heksōzēm. Ja salīdzinām d-glikōzes formulu $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ar askorbinskābes formulu $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, tad redzam, ka glikōzes molekula satur četrus ūdeņraža atomus vairāk nekā askorbinskābes molekula. Tā tad askorbinskābi var uzskatīt par glikōzes dehidrācijas produktu. Šo vielu radniecība redzama salīdzinot to struktūras formulas (2. form. un 3. form.).



2. formula.

d — glikōze (gliko-furanōze).

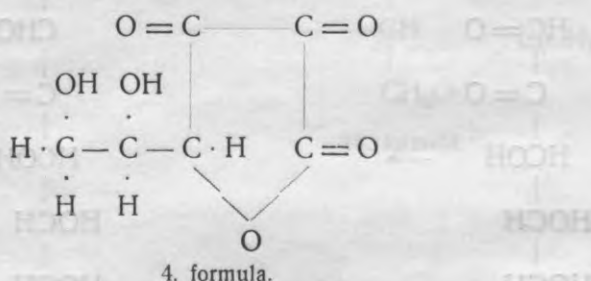


3. formula.

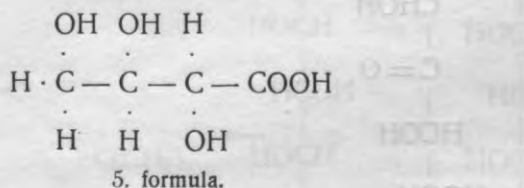
l — askorbinskābe jeb C vītāmīns.

Askorbinskābes molekulā ir konstatējamas četras hidroksila grupas. Divas no tām ir saistītas ar oglekļa atomiem, kas atrodas blakus un savienoti ar divkāršu saiti un ietilpst laktona gredzenā. Šīm hidroksila grupām ir enola raksturs. Viena no tām ir skābe un viegli titrējama ar natrija sārmu, lietojot fenolftaleīnu par indikatoru. Šī hidroksila grupa atrodas laktona gredzena trešajā vietā. Tā tad skābes īpašības C vītāmīna molekulā neizteic skābēm raksturīgā COOH grupa, bet minētais hidroksils. Laktona gredzens ir ļoti izturīgs pret sārmu. Abas minētās hidroksila grupas metilējas ar diazometānu. Iegūtam dimetila savienojumam nav ne skābo, ne reducētāju, ne arī antiskorbutisko īpašību. Divas pārējās hidroksila grupas dod ar acētonu savienojumu. Tām ir alkohola raksturs, un tās atrodas sānu ķēdē blakus. Askorbinskābes acētona savienojumam dziedinātāja iedarbība ir zudusi, bet reducētājas īpašības nav mainījušās. Dziednieciskās spējas var atjaunot, ja acētona grupu nodala.

C vītāmīna pirmās oksidācijas pakāpes produktam pēc K a r e r'a ir šāda struktūras formula (4. form.):



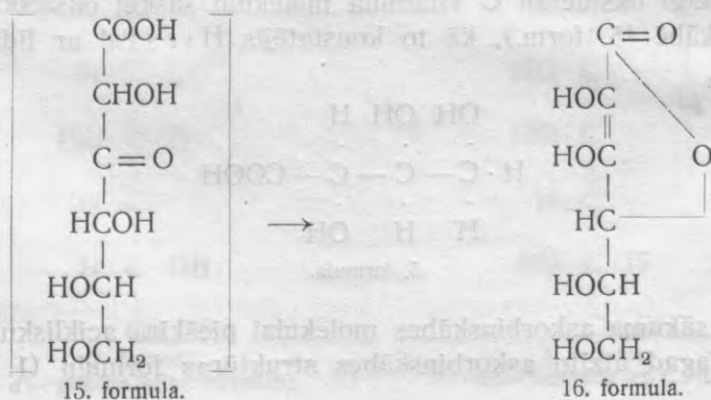
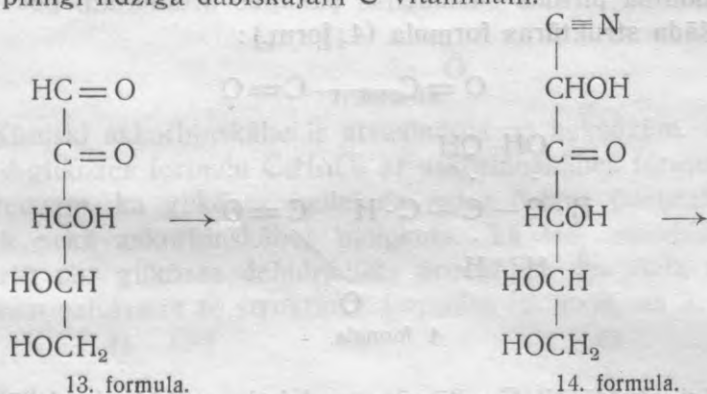
Spēcīgi oksidētāji C vītāmīna molekulu sašķel oksalskābē un l-treonskābē (5. form.), kā to konstatējis Hirst's⁴ ar līdzstrādniekiem.



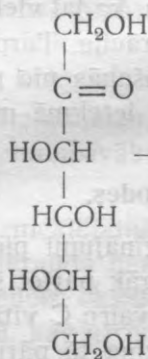
No sākuma askorbinskābes molekulai piešķīra aciklisku struktūru. Tagad atzīto askorbinskābes struktūras formulu (1. form.)

devuši Hirst's, Percival's un Smith's⁴ un gandrīz tanī pašā laikā H. v. Euler's un Martius's⁴. Minētie autori pierādījuši, ka C vītāmīnam raksturīgās skābās un reducējošās īpašības izteic — C(OH)=C(OH)—CO — grupa. C vītāmīns ir vienbaziska skābe un dod kristallisku natrija sāli C₆H₇O₆Na.

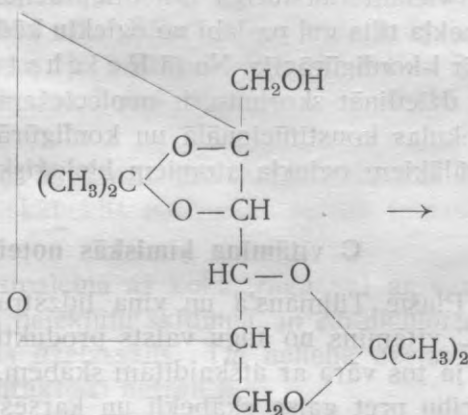
Pienemtās struktūrformulas pareizumu apstiprina C vītāmīna sintezes. Vispirms T. Reichstein'am, A. Grüssner'am un R. Oppenauer'am¹⁸ izdevās d-askorbīnskābes, kas ir C vītāmīna antipods, sinteze. Šie autori iedarbojās uz d-ksilozonu ar zilskābi un tad uz cianhidrīnu ar atšķaidītu minerālskābi, to saziēpējot. Iegūto skābi enolizē un laktonizē. Uz šā paša principa Reichstein's¹⁹ ar līdzstrādniekiem, kā arī W. Haworth's¹⁷ ar līdzstrādniekiem no l-ksilozona ieguva l-askorbīnskābi. No l-ksilozona (13. form.) ar zilskābi iegūst β-keto-heksonskaābes nitrilu (14. form.) un to saziēpējot β-keto-skābi (15. form.), kas, noslēdzoties laktona gredzenā, dod askorbīnskābi (16. form.). Šādi sintezēta skābe izrādījās pilnīgi līdzīga dabiskajam C vītāmīnam.



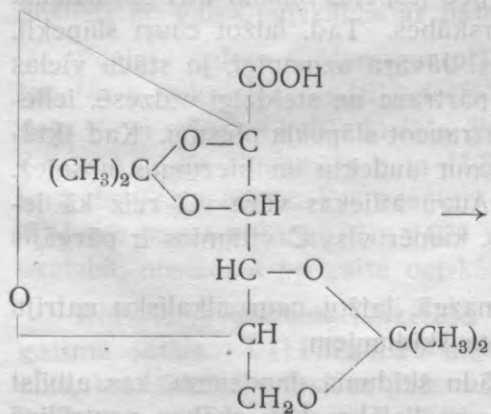
Vēlāk Reichstein's un Grüssner's²⁰ izstrādāja jaunu sintezi, izejot no viegli pieejamās l-sorbōzes. Šī sinteze dod labu iznākumu, un to tagad izmanto rūpniecībā. Uz l-sorbōzi (17. form.) iedarbojas ar acētonu un iegūst diacētonsorbōzi (18. form.); to oksidējot rodas karbonskābe (19. form.), no kuŗas viegli hidrolitiski nodalāmas acētona atliekas. Iegūto ketoskābi (20. form.) karsē ar minerālskābi; pie tam tā tiek enolizēta un laktonizēta, tā ka rodas l-askorbinskābe (21. form.).



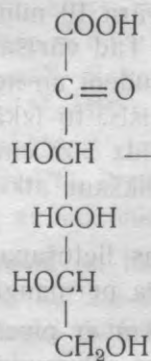
17. formula.



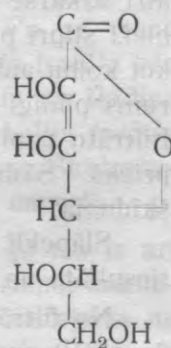
18. formula.



19. formula.



20. formula.



21. formula.

Vēl jāmin *Micheel's*²¹ ar līdzstrādniekiem, kuriem, izejot no d-glikozes caur sorbozōnu un 2-keto-l-gulonskābi, izdevās līdzīga sinteze.

Pēc pirmo divu sintežu paņēmieniem *Haworth's*, *Hirst's* *Reichstein's*⁴ un līdzstrādnieki ir sintezējuši lielu skaitu askorbinskābei līdzīgu vielu, kuŗu molekulās atrodams C vītāmīnam raksturīgais endiolgrupējums. No C vītāmīna tās atšķiras ar konfigurāciju jeb ar dažādību konstitūcijā. Salīdzinot struktūras formulas anti-skorbutiski aktīvām un inaktīvām vielām, ir redzams, ka visām aktīvām vielām raksturīga d-konfigurācija pie ceturtā oglekļa atoma: skābekļa tilts guļ pa labi no oglekļu ķēdes. Inaktīvām vielām turpretim ir l-konfigurācija. No tā *Reichstein's* secina, ka lai viela varētu dziedināt skorbutu, ir nepieciešama d-konfigurācija. Turpretim molekulas konstitucionālā un konfiguratīvā izveidošanās pie piektā un tālākiem oglekļa atomiem bioloģisko iedarbību ietekmē mazāk.

C vītāmīna ķīmiskās noteikšanas metodes.

Plašie *Tillmans'a* un viņa līdzstrādnieku mēģinājumi pierāda, ka C vītāmīns no augu valsts produktiem vispilnīgāk pāriet šķīdumā, ja tos vāra ar atšķaidītām skābēm. Skābes pavairo C vītāmīna izturību pret gaisa skābekli un karsēšanu un veicina tā pāriešanu šķīdumā, jo irdina audus. Lai pilnīgi izslēgtu skābekļa ietekmi, jāstrādā ogļskābes vai slāpekļa vidē.

Lai pagatavotu pilnīgu C vītāmīna izvilkumu pēc *Tillman's'a*²² ņem 50 g izmeklējamās vielas, pēc iespējas smalki ātri sasmalcina un aplej ar 100 cm³ 2—3% sērskābes. Tad, laižot cauri slāpekli, ātri uzkarsē un vāra 10 minūtes. Jāvāra uzmanīgi, jo stādu vielas bieži stipri puto. Tad vārīšanu pārtrauc un steidzīgi atdzesē, ieliekot kolbu aukstā ūdenī un nepārtraucot slāpekļa plūsmu. Kad šķidrums pilnīgi atdzisis, to izkāš caur audeklu un biežumus nospiež. Filtrātu uzpilda līdz 200 cm³. Augu atliekas vāra vēl reiz kā iepriekš. Šādu izvilkšanu atkārti, kamēr viss C vītāmīns ir pārgājis šķīdumā.

Slāpekli pirms lietošanas mazgā, laižot caur alkalisku natriju tiosulfāta un kalija permangānāta šķīdumiem.

No filtrāta ņem ar pipeti tādu šķīduma daudzumu, kas atbilst 5 vai 10 gramiem sākumvielas, un lielāko daļu skābes neitrālizē ar 30% natrija sārma šķīdumu. Skābam šķīdumam pielej tik daudz

50% natrija acētāta šķīduma, lai tanī būtu vienīgi etiķskābe un natrija acētāta pārākums. Ja šķīdumā palikusi vēl brīva sērskābe, tad 2,6-dichlōrfenol-indofenols, ieplūstot tanī, nepaliek zils, bet krāsojas sarkans. Titrē līdz 2,6-dichlōrfenol-indofenola pārākuma zilā krāsa kādu minūti nepazūd. Pēc Tillmans'a reducētāju vielu vislabāk var titrēt ar 2,6-dichlōrfenol-indofenolu vāji skābā šķīdumā. Videi jābūt skābai pret lakmusu, bet tā, lai krāsvielas piliens, iekrītot tanī, paliktu zils. Neutrālā šķīdumā reducēšanas reakcija norit pārāk lēni. Pilnīgi neiespējami ir titrēt sārmainā šķīdumā, jo tanī nevien reducētāja viela ir ļoti nepastāvīga, bet arī leukokrāsviela viegli oksidējas, krāsojas atkal zila. Stipri skābā vidē krāsviela ir sāta, bet pamazām atkrāsojas, jo sašķeļas. Pie pH 4 līdz 5 2,6-dichlōrfenol-indofenols ir pārejas krāsā, violets. Vāji skābā šķīdumā krāsviela ir tīri zila.

Atzīmējams, ka notitrētos šķīdumos pēc neilga laika zilā krāsa kļūst intensīvāka, jo gaisa skābeklis pamazām oksidē leukokrāsvielu.

Izmeklējamā viela jāsasmalcina ar koka, raga vai ar nerūsējoša tērauda nazi, lai dzelzs neiekļūtu šķīdumā, jo 2,6-dichlōrfenol-indofenols oksidē divvērtīgās dzelzssāļis. Tie nelielie dzelzs daudzumi, kas atrodas stādos, praktiski netraucē.

C vītāmīna noteikšanai lieto apmēram 0,001 n krāsvielas šķīdumu. 0,25 g 2,6-dichlōrfenol-indofenola šķīdina fosfātu pufera šķīdumā, uzpilda līdz litram, atstāj līdz otrai dienai, filtrē. Ūdeni krāsvielas šķīdumam uzvāra Jenas kolbā, vāra 5 minūtes, vārošu noslēdz no gaisa ogļskābes ar natronkalķu cauruli un atdzesē.

Fosfātu pufera šķīdumu ar pH 7 pagatavo, samaisot divas daļas $\frac{1}{15}$ n sekundārā natrija fosfāta pēc Sørensen'a ar vienu daļu $\frac{1}{15}$ n primārā kalija fosfāta šķīduma²⁹. Sek. natrija fosfāta pēc Sørensen'a šķīdumam ņem 11,876 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ un šķīdina litrā destillēta ūdens, kas nesatur ogļskābi. Primārā kalija fosfāta šķīduma pagatavošanai ņem 9,078 g KH_2PO_4 litrā ūdens. Šķīdumus uzglabā, noslēdzot no gaisa ogļskābes ar natronkalķu cauruli.

Krāsvielas šķīdums jāuzglabā vēsumā un tumsā, jo tas ir arī gaismā jūtīgs. Tillmans's aizrāda, ka 2,6-dichlōrfenol-indofenols, kas šķīdināts fosfātu pufera šķīdumā (pH 7), ir lietojams ne ilgāk par trim nedēļām. Ja šķīdumu uzglabā, tanī rodas sārti un brūni šķelšanās produkti, kas padara titrēšanu nejūtīgu.

Jāpiezīmē, ka titrēšanas gala punkta asu noteikšanu traucē nevien krāsvielas brūnie šķelšanās produkti, bet arī C vītāmīns tādās vielās, kas, ilgāku laiku uzglabātas, nedod vairs ar 2,6-dichlōrfenol-indofenolu dzidri zilu krāsu. Tillmans's novērojis, ka šādā vecākā citrona sulā 2,6-dichlōrfenol-indofenols krāsojas netīri brūni-zaļš.

2,6-dichlōrfenol-indofenola titru Tillmans's²⁴ nosaka ar tītānochlōrīda ($TiCl_3$) vai ar Mohr'a sāls šķīdumu. Tītānochlōrīda šķīduma titru atkal nosaka ar ferriammōnija sulfāta šķīdumu. Strādāt ar tītānochlōrīdu nav ērti, jo tas ļoti nepastāvīgs. Daudz izdevīgāk ir strādāt ar Mohr'a sāls šķīdumu. Tikai jāievēro, ka ar to nevar titrēt krāsvielu spilgtā dienas vai saules gaismā, jo leukokrāsviela ļoti viegli oksidējas, pie kam rodas zila krāsa.

Jāuzsver, ka divvērtīgās dzelzs sālis reducē 2,6-dichlōrfenol-indofenolu kvantitatīvi vienīgi organisko sāļu klātbūvē. Tādēļ krāsvielai, kad to titrē ar Mohr'a sāli, jāpielej natrija oksalāta piesātināts šķīdums.

Augļi un ogas ļoti bieži dod stipri krāsotus šķīdumus, tā ka to titrēšana ar krāsvielu ļoti grūta, bieži pat neiespējama. Fr. Siebert's²⁵ Tillmans'a vadībā izstrādājis paņēmieni šādu krāsotu šķīdumu titrēšanai.

Stādu krāsvielas pa lielākai daļai nešķīst organiskos šķīdinātājos, piemēram benzolā, toluolā, chlōroformā, ēterī u. c., bet 2,6-dichlōrfenol-indofenols tanīs pāriet. Šis apstāklis izmantots stipri krāsotu augu izvilkumu titrēšanai. Tomēr ne visi organiskie šķīdinātāji ir labi piemēroti šim nolūkam. Ēteris, piemēram, pilnīgi neder. Kad titrē, krāsviela vispirms ieplūst ēterī, kas atrodas virsējā slānī un no kuŗa tai jāpāriet ūdens šķīdumā. Nelielie krāsvielas daudzumi, ko ēteris aiztur, padara titrēšanu nejūtīgu. Traucē arī samērā lielā ētera šķīšanas spēja ūdenī. Bezkrāsainie chlōroforms un benzols, blakus stipri krāsotam slānim, paši izskatās viegli krāsoti. Arī te titrēšanas beigās nav pietiekami asi nosakāmas. Vislabāk piemērots izrādās nitrobenzols. Virsējā izvilkuma slāņa krāsa nemaz neietekmē nitrobenzola zaļgani dzeltāno krāsu. Daži pilieni 2,6-dichlōrfenol-indofenola šķīduma to jau krāso sārti dzeltānu.

Autors savu metodi apraksta šādi: 1,5 cm platā centrifugas stobriņā ņem 5 cm³ nitrobenzola, virsū uzlej stādu izvilkumu, kas parastā kārtā ir neutrālizēts, ūdeni un dažus pilienus 20% etiķskā-

bes. Titrē uzmanīgi, nekratot. Lai krāsviela sadalītos pa visu ūdens šķīdumu, stobriņu viegli groza. Pēc $\frac{1}{2}$ minūtes viegli sakrata tā, ka daļa nitrobenzola paliek stobriņa dibenā. Tad nostādina. Ja ir radusies emulsija, tad centrifugējot panāk abu slāņu pilnīgu nodalīšanos. Nitrobenzola krāsas pāreja no zaļgandzeltāna iesarkandzeltānā ir viegli novērojama salīdzinot ar paralēlu mēģinājumu bez krāsvielās.

Šī metode ir labi piemērota stipri krāsotu šķīdumu titrēšanai. Titrējot dažādus stādu izvilkumus ar krāsvielās šķīdumu tieši un ar nitrobenzolu, mūsu laborātorijā ir iegūti rezultāti, kas ļoti labi sakrīt. Metodes trūkums ir tas, ka titrēšana jāatkārto vairākas reizes, lai dabūtu pareizus rezultātus. C vītāmīna titrēšana ar 2,6-dichlōrfenol-indofenolu, kā vienmēr, arī te jāizdara pēc iespējas ātri. Bet ja šķīdumu titrējot to pārāk ātri sakrata, iekams titrēšanas galapunkts sasniegts, nitrobenzolā var pāriet krāsviela, ko C vītāmīns nav vēl paspējis reducēt. Nitrobenzols grūti to atdod, bet stiprāk sakratīt nevar, jo tad šķīdumā viegli iekļūst gaisa skābeklis, kas rada nevien leukokrāsvielās oksidāciju, bet oksidē arī C vītāmīnu. Ja lēnāk titrējot stobriņu sakrata vairākas reizes, gaisa skābeklis atkal oksidē kā askorbinskābi, tā leukokrāsvielu. Titrēšanas galapunkts arī te vairs nav pareizi nosakāms.

Pēc mūsu novērojumiem visnoteiktāk un asāk nosakāma tieši pirmā pāreja no nitrobenzola zaļgandzeltānās krāsās iesarkandzeltānā. Tālākā krāsās maiņa no iesarkandzeltānā līdz sarkanam jau daudz mazāk jūtīga.

Mūsu laborātorijā strādā ar parastajiem lielākiem mēģinājuma stobriņiem. Centrifugu lietot gandrīz nemaz nevajaga un nav arī ieteicams, jo pēc centrifugēšanas nitrobenzols parasti paliek nedzids un tā krāsās maiņa nav vairs asi nosakāma. Virs nitrobenzola mēs ņemam dažus cm^3 ūdens un vajadzīgo daudzumu etiķskābes. Kad to slānis pilnīgi nodalījies no nitrobenzola slāņa, stobriņā ielejam ar pipeti izmeklējamu šķīdumu. Pipetes gals pie tam jātur ūdenī, lai reducētāju vielu pēc iespējas izsargātu no gaisa skābekļa ietekmes. Tādā veidā panāk, ka šķīdums arī ar nitrobenzolu priekš titrēšanas nesajaucas, kas svarīgi tad, ja augu izvilkums ar nitrobenzolu viegli dod emulsiju.

Tillmans'a C vītāmīna noteikšanas metodi pārstrādājuši par mikrometodi Th. H. Birch's, Harris's un Ray's²⁶. Pirmās metodes trūkums tas, ka strādājot vāji skābā šķīdumā līdz ar

askorbinskābi ar 2,6-dichlōrfenol-indofenolu titrējas arī glūtations, cisteīns un pēc dažu autoru domām arī tannīns un vēl dažas citas vielas. Stipri skāba vide no līdztitrēšanas izslēdz traucētājas vielas. Ja vāji skābā šķīdumā titrējot iziet vairāk krāsvielas kā stipri skābā vidē, vai otrādi, tad pēc Harris'a par pareizu jāpieņem zemākais rezultāts. Krāsvielas patēriņa starpība jāpieskaita pie-maisījumiem.

Birch's, Harris's un Ray's nosvērtu izmeklējamu vielu saberž pietā ar kvarca smiltīm un 20% trichlōretiķskābi. Tās ņem tik daudz, ka beidzot iznāk 5% trichlōretiķskābes šķīdums. Ekstraktu uzpilda līdz noteiktam tilpumam atkāribā no C vītāmīna daudzuma tanī. Citrona sulu, piemēram, minētie autori atšķaida desmit reiz. Izvilkumu filtrē un iepilda mikrobiretē. Ar to titrē zināmu daudzumu (0,05 cm³) svaigi pagatavota krāsvielas šķīduma līdz sarkanā krāsa tikko pazūd. Titrēšana jāizdara 2—3 minūtēs, jo 2,6-dichlōrfenol-indofenols skābā šķīdumā pamazām šķeļas un zaudē krāsu. Vispareizākos rezultātus iegūst, ja šķīduma pH ir 2,5.

Birch's, Harris's un Ray's lieto apmēram 0,01 n 2,6-dichlōrfenol-indofenola šķīdumu. Tā pagatavošanai 0,1 g krāsvielas atkārtoti apstrādā ar nelieliem daudzumiem destillēta ūdens un izvilkumus filtrē. Filtrātu uzpilda līdz 50 cm³. Krāsvielas titru nosaka ar askorbinskābi, bet šo ar jōda šķīdumu. Viena molekula askorbinskābes reducē divus atomus jōda. Krāsvielas titru pārlēs tīrā askorbinskābē.

Šī metode izslēdz no līdztitrēšanas glūtationu un cisteīnu. Bet ja izmeklējamā viela satur cistīnu, tad metode dod paaugstinātus rezultātus. Tāpat šī metode pēc Harris'a pētījumiem nav lietojama C vītāmīna noteikšanai iesala ekstraktā. Arī raugs satur traucētājas vielas.

Varam atzīmēt, ka pārbaudot Birch'a, Harris'a un Ray'a metodi mūsu laboratorijā novērojām sekojošo. Nosakot C vītāmīna daudzumu cietos augu valsts produktos, tos ļoti grūti pietā sasmalcināt un visu C vītāmīnu dabūt šķīdumā. Iegūtais izvilkums jāfiltrē, jo jāpilda mikrobiretē, bet augu ekstrakti bieži ļoti grūti filtrējas. Tā izvilkuma pagatavošanas laiks, ieskaitot vielas sasmalcināšanu un filtrēšanu, pa kuŗu C vītāmīns nāk sakarā ar gaisa skābekli, iznāk nevēlami ilgs. Nav ieteicams arī izvilkuma pagatavošanai lietot trichlōretiķskābi, kas nelabvēlīgi iedarbojas uz askorbinskābi un atkrāso 2,6-dichlōrfenol-indofenolu. Autori gan ieteic

titrēšanu izdarīt 2—3 minūtēs, bet arī šai laikā trichlōretikskābe spēj nelabvēlīgi ietekmēt reakciju.

Besse y's un King's²⁷ ieteic stādu izvilkumu pagatavošanai 8% etiķskābi un šādu šķīdumu arī titrēt. Vienīgi dzīvnieku audu izvilkumiem jāņem 8% trichlōretikskābe. 5—10 g izmeklējamās vielas saberž pietā ar kvarca smiltīm, pielej 25 cm³ karstas 8% etiķskābes, samaisa, centrifugē un izvilkumu nolej. Ar 10 cm³ skābes izskalo pietu, samaisa ar centrifugas atlikumu un atkal centrifugē. Izvilkumu pievieno pirmajam ekstraktam. To vēlreiz atkārti ar 5 cm³ skābes. Šādā izvilkumā pāriet viss C vītāmīns. Iegūto šķīdumu uzpilda līdz noteiktam tilpumam. Titrēšanai ņem 10 cm³ izvilkuma, atšķaida ar 40 cm³ destillēta ūdens vai 8% etiķskābes šķīduma un titrē ar 2,6-dichlōrfenol-indofenolu. Kvarca smiltis nedrīkst saturēt dzelzi.

Besse y's un King's 2,6-dichlōrfenol-indofenola titru noteic ar svaigu citrona sulu. 5 cm³ sulas titrē ar 0,01 n jōda šķīdumu, kas vienā litrā satur 15 g kalija jōdīda, lietojot cietes šķīdumu par indikatoru. Tad sulu titrē ar krāsvielas šķīdumu līdz paliekošai sārtai krāsai. 2,6-dichlōrfenol-indofenola šķīdums, kam jāpieliek fosfātu pufera šķīdums ar pH 6,8, uzglabājams ne ilgāk par 5 dienām.

Besse y'a un King'a metode līdzīga jau minētajai. Arī te grūtības, kas saistītas ar cietu vielu sasmalcināšanu pietā nav novērstas. Abu šo metožu priekšrocība ir tā, ka titrēšanu izdara skābā šķīdumā ar pH 2,5.

Strādājot pēc šīm metodēm pēc B. A h m a d'a²⁸, jāievēro, ka 100 cm³ izvilkuma nedrīkst saturēt vairāk par 2 mg askorbinskābes. Bet trichlōretikskābi nedrīkst lietot stiprāku par 5%, jo augstākā koncentrācijā tā arī reducē 2,6-dichlōrfenol-indofenolu. Krāsvielas šķīdums jātitrē ar C vītāmīna šķīdumu. Titrējot trichlōretikskābes šķīdumu ar krāsvielu, iegūstam nepareizus rezultātus. Titrēšana nedrīkst vilkties ilgāk par 1 līdz 2 minūtēm.

Tillmans'a C vītāmīna daudzuma noteikšanas metodi vēl pārstrādājuši V. A. Devjatņin's un V. M. Dorošenko²⁹. Šie autori norāda, ka Tillmans'a metode dod paaugstinātus rezultātus, jo bez askorbinskābes krāsvielu reducē vēl miecvielas, fruktōze, dažas dzelzssāļis, glūtations un varbūt vēl citas vielas. Ja izmeklējamo vielu vāra ar sērskābi vai citām minerālskābēm, hidrolizējas disacharīdi, glikozīdi, saponīni u. c., bet daļa cukuru kara-

melizējas. Hidrolizes produkti kā fruktoze, hidrochinons u. c. reducē krāsvielu. Šī reducēšana tieši proporcionāla hidrolizēto ingredientu daudzumiem un ņemtās skābes disociācijas konstantai.

Devjatņin's un Dorošenko arī ieteic titrēt skābā šķīdumā (pH 3 un mazāk), jo tad glūtations, t. i. SH grupa, dažādas dzelzssāļi un dažas citas vielas nereducē krāsvielu. 2,6-dichlōrfenol-indofenols gan skābā vidē šķeļas, bet pietiekoši lēni. Vielu izvilcumus nepieciešams gatavot ar 5% etiķskābi. Ar pēdējo un C vītāmīnu te nenorit apmaiņas reakcija. Etiķskābe vienīgi paralizē oksidētājus fermentus, bet askorbinskābi izvelk tikpat labi kā trichlōretiķskābe, pat drusku labāk. Trichlōretiķskābe pa daļai hidrolizē cukurus un varbūt citas vielas. Pēc Emmerie'a un Eckelen'a C vītāmīns tanī nav stabils.

C vītāmīna daudzuma noteikšanai Devjatņin's un Dorošenko ņem ne mazāk kā 10 g sasmalcinātas izmeklējamās vielas 200 cm³ Erlenmeyer'a kolbiņā, aplej ar 60 cm³ 5% etiķskābes un uz kolbiņas atzīmē šķidruma tilpumu. Tad, laižot cauri ogļskābi, vāra 10 minūtes, skaitot no viršanas sākuma. Nepārtraucot ogļskābes straumi, šķidrumu ātri atdzesē, ieliekot aukstā ūdenī. Atdzesēto šķidrumu uzpilda līdz atzīmei ar destillētu ūdeni un izkāš caur divkāršu marli. 10 cm³-iem izvilkuma pieliek 0,4 g kalcija karbonāta pulvera un sakrata. Tad pielej 5 cm³ 5% neutrāla svina acētāta šķīduma un atkal stipri sakrata. Šķidrumu filtrē caur cietu sausu filtru. Šādi iegūst dzidru, dažreiz viegli krāsotu, filtrātu. No tā ņem ar pipeti 10 cm³ un ielej platā stobrā ar plakanu dibenu, pielej 5 cm³ 80% etiķskābes un titrē ar krāsvielu. Pa titrēšanas laiku stobrs ir savienots ar ogļskābes aparātu. Caur gumijas aizbāzni, kas noslēdz titrēšanas stobru, iet 2 stikla caurulītes. Pirmā, pa kuru ieplūst šķīdumā ogļskābe, sniedzas līdz stobra dibenam, otro ņem īsu ogļskābes novadišanai. Caur trešo caurumu aizbāznī iet mikrobiretes izstieptais gāis. Titrēšanas aparāts ir gan nekustīgs, bet ogļskābe, ieplūstot šķīdumā, to pastāvīgi sajauc, un tamdēļ saskalošana kļūst lieka. Perlamutra nokrāsa, kas parādās titrējot, rodas no svina un krāsvielas šķīduma fosfātu pufera. Titrē līdz iestājas vāji rožaina krāsa. C vītāmīna noteikšana jāizdara 30 minūtēs, skaitot no vielas nosvēršanas.

Devjatņin's un Dorošenko krāsvielas šķīdumu gatavo pēc Tillmans'a, bet ņem tikai 0,15 g 2,6-dichlōrfenol-indofenola litrā, jo strādājot ar vājākiem šķīdumiem dabū labākus rezultātus.

Tillmans'a norādījumu, ka nevar titrēt ar krāsvielu, kas puferēta ar fosfātiem, ja lietota svina sāls, autori noraida un atzīmē, ka Tillmans's savu aizrādījumu nemotivē. Bet tas būtu izskaidrojams ar to, ka te, liekas, rodas nestabila fosforskābā kalija, natrija un svina kompleksa sāls, kas adsorbē krāsvielu. Titrējot tomēr nekādi traucējumi nav novēroti.

Ar kalcija karbonātu apstrādā izvilkumu, lai iegūtu šķīduma pH 5. Tā rada optimālus apstākļus izgulsnēšanai ar svina acētātu, kas šādā ūdeņraža ionu koncentrācijā praktiski neadsorbē askorbinskābi. Neitrālais svina acētāts izgulsnē tannīdus, olbaltumvielas un dažus pigmentus.

5% Pb (CH₃COO)₂ šķīduma pagatavošanai vajadzīgo daudzumu neitrālā svina acētāta šķīdina attiecīgā daudzumā destillēta ūdens, kas nesatur ogļskābi, un filtrē. Uzglabā pudelē ar pieslīpētu aizbāzni.

Krāsvielas titru Devjatņin's un Dorošenko noteic pēc Tillmans'a ar Mohr'a sāli. Vajadzīgie reaktīvi:

1) 0,01 n Mohr'a sāls šķīdums: 0,9806 g (NH₄)₂Fe(SO₄)₂ · 6H₂O šķīdina apmēr. 1/200 n sērskābē un uzpilda līdz 250 cm³.

2) Piesātināts natrija oksalāta šķīdums.

5 cm³-iem piesātināta natrija oksalāta šķīduma pielej 10 cm³ krāsvielas šķīduma un titrē ar 0,01 n Mohr'a sāls šķīdumu līdz zilā krāsa tikko pazūd. Notitrētais šķīdums ir iedzeltāns. 1 cm³ 0,001 n 2,6-dichlōrfenol-indofenola šķīduma atbilst 0,088 mg askorbinskābes.

0,01 n Mohr'a sāls šķīduma titru pārbauda ar 0,01 n kalija permangānāta šķīdumu. Titrē ogļskābes vidē.

Šī C vītāmīna noteikšanas metode nenovērš vēl vienīgi hidrohinchinona un pirogallola līdztitrēšanu ar krāsvielu. Autori vēl aizrāda, ka nepieciešami aplēsumos ievest korektūru krāsvielas patēriņam, kas iziet titrējot pašus reaktīvus.

Novērtējot Devjatņin'a un Dorošenko C vītāmīna noteikšanas paņēmieni, varam atzīmēt sekojošo.

Vielu izvilkumu pagatavošanai autori pamatoti atzīst par piemērotāku 5% etiķskābi minerālskābju vietā. Kad vāra augu produktus ar skābēm, dažas vielas, kā jau minēts, hidrolītiski šķeļas. Nenoliedzami, ka minerālskābes, salīdzinot ar etiķskābi, dod vairāk šo šķelšanās produktu. Kādi tie un vai tie ietekmē krāsvielu, grūti noteikt.

Devjatņin's un Dorošenko uzsver, ka cukuri dod šķelšanās produktus, kas nav indiferenti pret 2,6-dichlōrfenol-indofenolu, un noteikti norāda uz fruktōzi, kas līdzīgi askorbinskābei to reducējot. Mūsu mēģinājumi pierāda, ka šis apgalvojums nav pamatots. Fruktōze krāsvielu nereducē.

Cukuri, ja tos vāra ar 2,5% sērskābi, arī karamelizējas. Sacharōzes un invertcukura šķīdumi pie tam krāsojas dzeltānbrūni.

Ja tos titrē nepieliekot nitrobenzolu, sarkanā nokrāsa grūti saskatāma. Vārot šos cukurus 5% etiķskābē, iegūstam viegli iedzeltānu šķīdumu, ko jau viens piliens krāsvielas nokrāso sārtu. Tā kā cukura daudzumi augļos, ogās un dažos dārzājos ir samērā lieli, tad ar karamelizēšanos jāreķinās. Nenoliedzami, ka titrēšana tieši, bez nitrobenzola, ērtāk un ātrāk izdarāma. Etiķskābe bieži dod izvilkumus, kas titrējami tieši, bet sērskābē karamelizējoties tās pašas vielas nokrāso šķīdumus tik tumšus, ka bez nitrobenzola C vītāmīns tanīs nav noteicams.

Izvilkuma iegūšanai autori vielu vāra tikai vienreiz. Mūsu mēģinājumi pierāda, ka izmeklējot augus tie jāvāra, kā Tillmans's ieteic, div- vai pat trīsreiz, jo tikai tad, kad audi sairuši, viss C vītāmīns ir pārgājis šķīdumā. Rezultātu pareizību jūtami var ietekmēt arī šādas Devjatņin'a un Dorošenko metodē pielaistās nepilnības. Pēc šīs metodes izvilkumu iegūst, vārot 10 g vielas ar 60 cm³ 5% etiķskābes. Izmeklējamās vielas un etiķskābes kopējo tilpumu atzīmē uz 200 cm³ lielās Erlenmeyer'a kolbiņas. Pēc vārīšanas un atdzesēšanas šķīdumu papildina ar ūdeni līdz iepriekšējam atzīmētam tilpumam. Šī uzpildīšana līdz iepriekšējam tilpumam nav eksakti izdarāma, jo šķīduma virsma kolbiņā liela. Ja nu to arī atzītu par pietiekami noteiktu, šāds darba veids tomēr nav ieteicams, jo tālākā gaitā kļūda noteikti pieaug. Autori iegūto izvilkumu nolej caur audeklu, nospiežot atlikumu, un ņem 10 cm³ no tā C vītāmīna noteikšanai. Pie tam aplēsumos pieņem, ka viss C vītāmīns atrodas 60 cm³-os izvilkuma, un tilpumu, kādu ieņem izmeklējamā viela, neņem vērā, kaut arī izvilkšanas labvēlīgākā gadījumā C vītāmīna daudzumi izvāritā vielā un šķīdumā būs līdzsvarā. Piemēram, apelsīnā, kas satur 55,93 mg C vītāmīna, strādājot pēc Devjatņin'a un Dorošenko mēs atrodam tikai 30,34 mg, t. i. apm. 54% no patiesā C vītāmīna daudzuma tanī. Bet mārrutkā, kas satur 71,25 mg C vītāmīna, konstatēti 34% no tā, t. i. 24,29 mg. Šeit kļūda palielināta, jo mārrutka audi ir cieti, un

pirmoreiz vārot tiek izvilkti tikai 62% no visa C vītāmīna daudzuma analizētā paraugā. Uzrādītie piemēri rāda, ka minētā metode tādā veidā, kā to ieteic autori, lietojama tikai zināmos noteiktos gadījumos.

Iegūto C vītāmīna šķīdumu autori apstrādā ar kalcija karbonātu un svina acētātu, kas, kā jau teikts, izgulsnē tannīdus, olbaltumvielas un dažus pigmentus. Jāuzsver, ka par šās izgulsnēšanas nepieciešamību jāpārlicinās, izmeklējot katru atsevišķu vielu. Kā mūsu mēģinājumi rāda, bieži ir grūti, pretēji autoru apgalvojumiem, iegūt dzidru filtrātu. Bieži arī šķīdums filtrējas tik lēni, ka 30 minūtēs, kā to paredz autori, nav iespējams C vītāmīna noteikšanu nobeigt. Šis trūkums ir novērsts, ja filtrē ogļskābes vidē. Kā to rāda *Jarsova's*³⁰ mēģinājumi, C vītāmīna izturība tad ir pietiekami liela un noteikšanai paredzētais laiks nav stingri jāievēro. Mūsu novērojumi arī liecina, ka šī izgulsnēšana ar svina acētātu nav vienmēr vajadzīga.

Svina acētāts izgulsnē, kā jau teikts, dažus pigmentus, bet stipri krāsotu vielu izvilkumus tas nespēj atkrāsot. Šādu šķīdumu titrēšanai autori ieteic tos stipri atšķaidīt³⁰. Tomēr mūsu mēģinājumi rāda, ka šāds paņēmieni ne vienmēr dod labus rezultātus. Tamdēļ arī *Devjatņin'a* un *Dorošenko* paņēmieni neatvieto metodi, ko izstrādājis *Siebert's* stipri krāsotu C vītāmīna šķīdumu titrēšanai. Šo metodi ar labiem panākumiem lietojām, titrējot etiķskābos stipri krāsotos augu izvilkumus ļoti skābā vidē, pH 2,5.

Devjatņin's un *Dorošenko* strādā ogļskābes vidē. Ogļskābe vieglāk un ērtāk sasniedzama kā slāpekļis. To viegli var pagatavot parastā kārtā *Kipp'a* aparātā. Autori arī titrē ogļskābes straumē. Tas ļoti ērti izdarāms ar ieteikto vienkāršo aparātu, kas jau minēts metodes aprakstā. Mūsu novērojumi rāda, ka tas nav nepieciešams, ja strādā ātri. Bet ātri un veikli jāstrādā vienmēr, kad jānoteic nestabilas, kā C vītāmīns, vielas.

Autoru prasība ievest korektūru C vītāmīna aplēsumos, atņemot to krāsvielas daudzumu, kas iziet, kad titrē pašus reaktīvus, respektējama. Sevišķi svarīgi tas vielām, kas satur ļoti maz C vītāmīna.

Kā redzams, ne vienā no minētām C vītāmīna noteikšanas metodēm nav pilnīgi izslēgti traucētāji blakusapstākļi. Ir vielas, kas līdzīgi C vītāmīnam reaģē ar 2,6-dichlōrfenol-indofenolu. Neskato-

ties uz to, C vitāmīna ķīmiskai noteikšanai ir liela nozīme. Pārzinot traucētājus apstākļus, varam iegūt labus salīdzināmus rezultātus kas ievērojami sekmēs C vitāmīna tālāko pētīšanu.

Mūsu laborātorijā C vitāmīna noteikšanas metode pārveidota, ievērojot citu autoru novērojumus un mūsu pašu piedzīvojumus.

Mūsu darba gaita: Nosver 10 g izmeklējamās vielas (atkarībā no C vitāmīna daudzuma lielā svaru var mainīt) un ātri sasmalcina, pēc iespējas smalki, ar kaula, raga vai nerūsējoša tērauda nazi. Tad pārnes to 200 cm³ lielā Erlenmeyer'a kolbiņā, kas savienota ar ogļskābes aparātu, apļej ar 60 cm³ 5% etiķskābes un vāra ogļskābes straumē 10 minūtes, skaitot no viršanas sākuma. Ogļskābi pirms lietošanas mazgā, laižot caur ūdeni. Pēc tam kolbiņu ātri atdzesē, ieliekot aukstā ūdenī un nepārtraucot ogļskābes plūsmu, un tās saturu izkāš caur audeklu 100 cm³ lielā mērkolbiņā. Erlenmeyer'a kolbiņu un pēc tam filtru apskalo vairākas reizes ar nelieliem daudzumiem skābes. Tad atlikumu stingri nospiež, audeklu ar roku uzmanīgi sagriežot. Piltuve te jāņem tāda, ka tās smailais gals sniedzas līdz kolbiņas dibenam. Atlikumu pārnes Erlenmeyer'a kolbiņā atpakaļ, apļej ar 60 cm³ 5% etiķskābes un vāra kā iepriekš. Šādu atlikušās vielas ekstrahēšanu atkārto līdz viss C vitāmīns pārgājis šķīdumā. Bet iegūto izvilkumu uzpilda ar 5% etiķskābi līdz atzīmei. No tā ņem ar pipeti 10 cm³, pieliek 0,4 g kalcija karbonāta plv., saskalo; kad intensīvā ogļskābes izdalīšanās beigusies, pielej 5 cm³ 5% neitrāla svina acētāta šķīduma un atkal samaisa. Pēc tam filtrē caur sausu filtru. No dzidrā filtrāta ņem ar pipeti 10 cm³, pielej 5 cm³ 80% etiķskābes un titrē ar apm. 0,001 n 2,6-dichlōrfenol-indofenola šķīdumu, līdz vāji sārtā krāsa kādu pusminūti nepazūd. No tā paša izvilkuma ņem vēl reiz 10 cm³, pielej 5 cm³ 80% etiķskābes un titrē tieši ar krāsvielu. Šās noteikšanas var izdarīt 30 minūtēs, skaitot no vielas nosvēršanas.

Vielu pirmoreiz izmeklējot, tā jātitrē abas reizes, lai noskaidrotu, vai tai izgulsnēšana ar svina acētātu vajadzīga. Ja abas titrēšanas dod vienādus rezultātus, izgulsnēšana ar svina acētātu turpmākos mēģinājumos ir lieka. Ja pirmoreiz titrējot iegūstam zemāku rezultātu, tas jāatzīst par pareizo. Šādai vielai izgulsnēšana ar svina acētātu nepieciešama.

2,6-dichlōrfenol-indofenola šķīdumu gatavojam pēc Harris'a un Ray'a principa uz dažām dienām. Krāsvielas šķīduma koncentrācija: 0,02 g 2,6-dichlōrfenol-indofenola 100 cm³ ūdens. Krāsvie-

las titru noteicām pēc Tillmans'a, tāpat kā Devjatņin's un Dorošenko, ar Mohr'a sāli, pēdējā titru noteicot ar 0,01 n kalija permangānātu, kas iestādīts pret 0,01 n oksalskābi. Šķīdumu pagatavošana aprakstīta 17. lpp. Devjatņin's un Dorošenko raksta, ka visas titrēšanas jāizdara ogļskābes vidē. Tas jāievēro titrējot krāsvielu ar Mohr'a sāli, jo spilgtā dienas vai saules gaismā leukokrāsviela ļoti viegli oksidējas, krāsojas zila. Pēc Tillmans'a Mohr'a sāls šķīdums jāuzglabā slāpekļa vidē. Mūsu novērojumi rāda, ka tas nav nepieciešams.

Natrija oksalāta piesātināts šķīdums nepieciešams, lai krāsviela pilnīgi oksidētu Mohr'a sāli. Tas uz krāsvielu neiedarbojas. Natrija oksalāta piesātināta šķīduma titrs ar 0,01 n kalija permangānāta šķīdumu nav nosakāms, lai gan Devjatņin's un Dorošenko to šādi nosakot.

Visas titrēšanas mūsu laborātorijā izdarītas ar mikrobiretēm. Titrēšanas rezultāti pārlēsti askorbinskābē. Tie izteic askorbinskābes daudzumu miligram-procentos (mg 100 gramos vielas) un C vītāmīna vienībās.

Par starptautisku C vītāmīna vienību senāk skaitīja 0,1 cm³ citrona sulas, kas iegūta izspiestu citrona sulu izkāšot caur audkļu, pieliekot kalcija karbonātu pārākumā un pēc 1 stundas filtrējot. Šādas sulas iedarbība ir ļoti konstanta.

10 internacionālās vienības atbilst vienai jūras cūciņas vienībai, kas savukārt līdzinās tam vielas daudzumam, kuŗš reducē apmēram 7 cm³ 0,001 n 2,6-dichlōrfenol-indofenola šķīduma.

1934. gadā Tautu savienības starptautiskā vītāmīnu konference Londonā ievada jaunu C vītāmīna standartu. Par vienību pieņemta 0,05 mg tīras askorbinskābes iedarbība, kas apmēram atbilst 1/10 daļai šās vielas daudzuma, kas vajadzīgs, lai izsargātu jaunu jūras cūciņu no saslimšanas ar skorbutu. Šādai tīrai askorbinskābei jā-kūst 192° temperātūrā. 10 mg oksidēšanai, ūdens šķīdumā titrējot, jāizlieto 11,4 cm³ 0,01 n jōda šķīduma, lietojot cieti par indikātoru.

Pēc tikko aprakstītās metodes noteikts C vītāmīna daudzums mūsu augļos, ogās un dārzājos. Šinīs noteikšanas darbos piedalījās arī cand. pharm. M. Zvīgules kdze un stud. pharm. V. Blakšenieces jkdze.

Izmeklēšanas rezultāti sakopoti tabulās, kam seko attiecīgie paskaidrojumi.

Augļi un ogas.

Āboli.

Parauga №	Paraugu apzīmējums	Izmeklēšanas laiks	C vitamīna daudzums mg %	C vitamīna vienības
--------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------------	------------------------

1935. gada raža.

1.	Suisleps	16. 9. 35.	6,38	127
2.	"	16. 9. 35.	5,64	113
3.	Rēveles bumbieris .	16. 9. 35.	3,40	68
4.	"	16. 9. 35.	3,25	65
5.	"	2. 10. 35.	3,28	66
6.	Dzeltānais dzidrais .	18. 9. 35.	6,41	128
7.	"	18. 9. 35.	6,22	124
8.	Sīpoliņš	14. 3. 36.	1,40	28
9.	Šķirne nezināma .	16. 3. 36.	1,98	39
10.	"	16. 3. 36.	1,32	26

1936. gada raža.

11.	Antonovka	23. 9. 36.	1,41	28
12.	Mālābols	23. 9. 36.	1,65	33
13.	"	2. 10. 36.	3,52	70
14.	"	12. 10. 36.	3,23	64
15.	Sīpoliņš	2. 10. 36.	2,11	42
16.	"	2. 10. 36.	1,06	21
17.	"	5. 10. 36.	1,76	35
18.	"	5. 10. 36.	2,82	56
19.	"	5. 10. 36.	2,11	42
20.	"	3. 11. 36.	1,80	36
21.	"	3. 11. 36.	1,96	39
22.	Pepiņš	5. 10. 36.	1,76	35
23.	"	12. 10. 36.	1,02	21
24.	Šķirne nezināma . .	12. 10. 36.	2,15	43
25.	"	12. 10. 36.	1,08	21
26.	"	29. 10. 36.	5,49	110
27.	"	30. 10. 36.	3,23	64
28.	"	3. 11. 36.	2,78	55
29.	"	3. 11. 36.	2,62	52

Āboli satur tikai nelielus daudzumus C vitamīna. Spiežot ābolu sulu, C vitamīns sulā esošo oksidētāju fermentu ietekmē viegli oksidējas un aiziet bojā. Tirgus ābolu sulā C vitamīns nav konstatēts.

Apelsīni.

Paraugu apzīmējums	C vitāmīna daudzums mg %		
	sulā	nomizotā auglī	mizā
Itālijas	—	74,72	—
”	—	55,93	—
Spānijas	62,83	66,40	216,80
”	64,10	65,16	162,00
”	52,62	52,62	166,90
”	66,29	63,60	243,80
Palestīnas	34,82	33,90	129,13
”	30,40	34,40	110,00
”	31,70	38,60	89,60
”	30,47	31,00	81,18
”	43,10	42,90	148,50
Citronapelsīns	32,50	30,10	61,10

Kā zināms, apelsīni un citroni gan nav mūsmājas augļi, bet tos mēs ievadam no ārzemēm lielos daudzumos, it sevišķi C vitāmīna dēļ. Tos izmeklējām, lai noskaidrotu, kāda starpība šinī ziņā starp apelsīniem un mūsu augļiem un ogām.

Spānijas un Palestīnas apelsīni izmeklēti 1936. g. martā, bet Itālijas aprīlī. Analīzei ņemti vidēja lieluma augļi. C vitāmīna daudzums noteikts sulā, nomizotā auglī bez sēklām un mizā, bet Itālijas apelsīnos vienīgi nomizotā auglī. Tāpat izmeklēts viens citronapelsīna (Grape fruit) paraugs.

Izmeklēšanas rezultāti rāda, ka Itālijas un Spānijas apelsīni satur vienādus daudzumus C vitāmīna; Palestīnas apelsīnos tā apmēram uz pusi mazāk. Citronapelsīni satur C vitāmīnu vēl mazāk. Apelsīnu sula satur tāds pašus daudzumus C vitāmīna kā nomizots auglis. Apelsīni nesatur oksidētāju fermentu, ko satur āboli un daži citi augļi. Tādēļ, sulu spiežot, vitāmīns neoksidējas un tā daudzumi nemazinās. Apelsīnu miza satur 2—3 reiz vairāk C vitāmīna nekā nomizots auglis.

Avenes.

Paraugu №	Paraugu apzīmējums	Izmeklēšanas laiks	C vitāmīna daudzums mg %	C vitāmīna vienības
1.	Sarkanās	13. 8. 35.	36,82	736
2.	”	14. 8. 35.	36,19	724
3.	”	17. 8. 35.	34,26	685
4.	”	22. 8. 35.	33,01	660
5.	”	22. 8. 35.	28,54	571
6.	”	22. 8. 35.	30,03	601
7.	Baltās	24. 8. 35.	34,83	696
8.	”	24. 8. 35.	37,04	741

Aveņu sula.

Paraugu №	Izmeklēšanas laiks	C vītāmīna daudzums mg %	C vītāmīna vienības
1. Tikko izspiesta .	17. 8. 35.	38,50	770
2. " " .	22. 8. 35.	39,30	790
3. " " .	24. 8. 35.	29,70	594
4. 1935. g. tirgus sula	3. 4. 36.	2,16	43
5. 1935. " " "	30. 7. 36.	0,28	5
6. 1936. g. tirgus sula	5. 8. 36.	0	0

Analīzei ņemtas svaigas tirgus avenes. C vītāmīna daudzums noteikts arī aveņu sulā. Tā iegūta ogas pašiem izspiežot. Sula tika izkāsta caur audeklu un nekavējoties izmeklēta. Bez tam analizēta arī tirgus aveņu sula. Konservētāji līdzekļi izmeklētajos tirgus sulas paraugos nav konstatēti.

Avenes ir samērā bagātas ar C vītāmīnu; tās satur apmēram tādus pašus daudzumus šā vītāmīna kā Palestīnas apelsīni. Kad sulu spiež, vītāmīns neiet bojā. Izmeklētā aveņu tirgus sula satur tikai niecīgus daudzumus C vītāmīna; viens sulas paraugs tā nemaz nesaturēja.

Izmeklējām arī dažus aveņu sīrupa paraugus, bet neviens no tiem C vītāmīna nesaturēja.

Bananas.

Paraugu №	Izmeklēšanas laiks	C vītāmīna daudzums mg %	C vītāmīna vienības
1.	26. 2. 36.	7,65	153
2.	3. 3. 36.	7,36	148

Banānu miza.

1.	3. 3. 36.	2,82	56
----	-----------	------	----

Bananas satur tikai nedaudz C vītāmīna. Interesanti, ka banānu mizā apmēram 3 reiz mazāk vītāmīna nekā augļu gaļā. Turpretim apelsīnos un citronos tas ir otrādi.

Bārbeles.

Septembra beigās C vītāmīna daudzums noteikts arī vienā bārbeļu paraugā un atrasts, ka tas satur 15,57 mg % C vītāmīna.

Brūklenes.

Paraugu №	Izmeklēšanas laiks	C vitamīna daudzums mg %	C vitamīna vienības
1.	4. 9. 36.	4,72	94
2.	4. 9. 36.	9,23	184
3.	4. 9. 36.	2,81	56
4.	4. 9. 36.	7,22	144
5.	4. 9. 36.	7,02	140

Brūklenes satur nelielus daudzumus C vitamīna, apmēram tikpat daudz kā bananas.

Bumbieži.

Paraugu №	Izmeklēšanas laiks	C vitamīna daudzums mg %	C vitamīna vienības
1.	2. 10. 36.	1,76	35
2.	2. 10. 36.	1,41	28

Arī bumbieži līdzīgi āboliem satur tikai nedaudz C vitamīna.

Citroni.

Paraugu №	Izmeklēšanas laiks	C vitamīna daudzums mg %	C vitamīna vienības
--------------	-----------------------	-----------------------------	------------------------

Nomizots citrons.

1.	5. 2. 36.	70,3	1406
----	-----------	------	------

Citrona miza.

2.	5. 2. 36.	217,6	4352
----	-----------	-------	------

Citronu sula.

1.	5. 2. 36.	66,9	1338
2.	11. 9. 35.	52,0	1040
3.	14. 9. 35.	73,6	1470
4.	18. 9. 35.	75,4	1508
5.	19. 9. 35.	59,4	1188
6.	5. 11. 35.	58,8	1176
7.	29. 11. 35.	51,9	1038
8.	30. 11. 35.	61,9	1238
9.	5. 12. 35.	78,2	1564
10.	7. 12. 35.	61,9	1238
11.	10. 12. 35.	46,7	934

Citroni, to sula un miza satur apmēram tādus pašus daudzumus C vitamīna kā Itālijas un Spānijas apelsīni. Citroni un apelsīni ir samērā bagāti ar C vitamīnu, bet mūsu pašu upenes ir vēl bagātākas. Arī zemenes satur tādus pašus daudzumus šā vitamīna kā citroni un apelsīni.

Dzērvenes.

Paraugu №	Izmeklēšanas laiks	C vitāmīna daudzums mg %	C vitāmīna vienības
1.	22. 10. 36.	14,90	298
2.	27. 10. 36.	16,90	338
3.	29. 10. 36.	16,05	321
4.	29. 10. 36.	5,07	101

Dzērveņu sula, tikko izspiesta. — 1935. gada raža.

1.	26. 3. 36.	1,88	37
----	------------	------	----

1936. gada raža.

2.	22. 10. 36.	14,90	298
3.	23. 10. 36.	17,04	341
4.	27. 10. 36.	8,45	169
5.	28. 10. 36.	12,68	253
6.	29. 10. 36.	9,29	186
7.	29. 10. 36.	7,60	152

Dzērvenes satur diezgan daudz C vitāmīna. Kad sulu spiež, tā daudzums nemazinās. Ogas uzglabājot vitāmīna daudzumi pakāpeniski pamazinās, kā tas redzams no sulas Nr. 1, kas iegūta 26. martā 1936. g. no 1935. g. rudens ogām un kas satur vairs tikai niecīgus daudzumus vitāmīna.

Ērkšķogas.

Paraugu №	Izmeklēšanas laiks	C vitāmīna daudzums mg %	C vitāmīna vienības
1.	14. 8. 35.	34,46	686
2.	3. 9. 35.	37,05	741
3.	3. 9. 35.	38,66	773

Ērkšķogu sula, tikko izspiesta.

1.	14. 8. 35.	18,90	378
----	------------	-------	-----

Ērkšķogas satur tādus pašus daudzumus C vitāmīna kā Pales-tīnas apelsīni.

Jānogas.

Paraugu №	Izmeklēšanas laiks	C vitāmīna daudzums mg %	C vitāmīna vienības
1.	27. 8. 35.	21,52	430
2.	27. 8. 35.	20,22	404
3.	29. 8. 35.	17,40	348
4.	31. 8. 35.	25,20	504
5.	31. 8. 35.	26,19	524
6.	5. 9. 35.	29,59	592
7.	5. 9. 35.	19,58	391
8.	20. 8. 36.	16,85	337
9.	20. 8. 36.	16,69	334
10.	30. 9. 36.	10,56	211
11.	30. 9. 36.	8,98	179

Jāņogu sula, tikko izspiesta.

Paraugu №	Izmeklēšanas laiks	C vitāmīna daudzums mg %	C vitāmīna vienības
1.	26. 8. 35.	17,80	356
2.	30. 8. 35.	13,90	278
3.	31. 8. 35.	19,90	398
4.	20. 8. 36.	12,53	250
5.	21. 8. 36.	11,00	220
6.	21. 8. 36.	13,26	265
7.	30. 9. 36.	13,20	264

1935. g. jāņogu tirgus sula.

8.	25. 3. 36.	2,56	51
9.	29. 7. 36.	0	0

1936. g. jāņogu tirgus sula.

10.	30. 7. 36.	6,42	128
-----	------------	------	-----

1935. g. jāņogu vīns.

1.	26. 3. 36.	1,98	39
----	------------	------	----

Jāņogas un to sula satur diezgan ievērojamus daudzumus C vitāmīna. Izmeklētie tirgus sulas paraugi saturēja tikai nelielus daudzumus šī vitāmīna; viens paraugs tā nemaz nesaturēja. Arī jāņogu vīns satur C vitāmīnu.

Ķirši.

Paraugu №	Izmeklēšanas laiks	C vitāmīna daudzums mg %	C vitāmīna vienības
1.	9. 7. 36.	2,44	49
2.	9. 7. 36.	1,45	29
3.	9. 7. 36.	4,65	93
4.	22. 7. 36.	5,53	110
5.	22. 7. 36.	4,15	83
6.	22. 7. 36.	6,23	124

Ķirši, sevišķi dažas šķirnes, satur maz C vitāmīna.

Mellenes.

Paraugu №	Izmeklēšanas laiks	C vitāmīna daudzums mg %	C vitāmīna vienības
1.	22. 7. 36.	5,19	104
2.	31. 7. 36.	6,57	131
3.	31. 7. 36.	4,50	90

Arī mellenes pieder pie tām ogām, kas nav bagātas ar C vitāmīnu.

Plūmes.

Paraugu №	Paraugu apzīmējums	Izmeklēšanas laiks	C vitāmīna daudzums mg %	C vitāmīna vienības
1.	Ulena renklode	6. 9. 35.	13,99	280
2.	" "	6. 9. 35.	13,99	280
3.	Edinburgas hercogs	7. 9. 35.	13,54	271
4.	" "	7. 9. 35.	8,79	176
5.	" "	20. 9. 35.	15,70	314
6.	" "	27. 9. 35.	9,40	188
7.	Viktorija	20. 9. 35.	11,32	226
8.	" "	20. 9. 35.	11,27	225
9.	" "	27. 9. 35.	12,21	244
10.	" "	27. 9. 35.	12,07	241
11.	Olu	10. 9. 35.	5,00	100
12.	" "	10. 9. 35.	5,20	104

Plūmes satur diezgan daudz C vitāmīna. Izmeklēta arī plūmju sula, bet tanī C vitāmīns nav konstatēts. Plūmes ir bagātas ar oksidētājiem fermentiem. Sula jau iegūšanas laikā krāsojas brūna, un C vitāmīns ļoti viegli oksidējas un aiziet bojā.

Pīlādži.

Vienā pīlādžu paraugā, kas izmeklēts 1936. g. 23. septembrī, atrasts 25,70 mg % C vitāmīna. Tā tad pīlādži satur samērā diezgan daudz šā vitāmīna.

Savvaļas rožu augļi.

Paraugu №	Izmeklēšanas laiks	C vitāmīna daudzums mg %	C vitāmīna vienības
1935. g. raža.			
1.	6. 10. 35.	1004,00	20080
2.	25. 3. 36.	386,00	7720
1936. g. raža			
3.	23. 9. 36.	1627,00	32540
4.	23. 9. 36.	1291,00	25820

Izzāvēti 1935. g. savvaļas rožu augļi.

Paraugu №	Izmeklēšanas laiks	C vitāmīna daudzums mg %	C vitāmīna vienības
1.	9. 5. 36.	1100,20	22004
2.	11. 5. 36.	1018,18	20363
3.	8. 10. 36.	441,60	8832

Kā redzams, rožu augļi (šķietaugļi) satur ļoti daudz C vitāmīna. Neviens cits auglis vai oga tik lielus daudzumus tā nesatur. Analīzei ņemta rožu augļu sarkanā ēdamā daļa, nodalot sēklas.

Paraug Nr. 2, analizēts 1936. 25. III., līdz analizēšanas dienai atradās laukā pie krūma. Tas satur vairs tikai apm. $\frac{1}{3}$ no tā vītāmīna daudzuma, ko šā paša krūma auglīši saturēja septembrī.

Arī izžāvētie auglīši (*Fructus Cynosbati*), kas dabūjami aptiekās, satur ļoti lielus daudzumus C vītāmīna.

Salīdzinot tabulā sakopotos datus redzams, ka izžāvētos augļos C vītāmīns uzglabājas ļoti labi, daudz labāk nekā svaigos augļos pie krūma. Izžāvēto augļu, paraugs Nr. 3, pēc gada uzglabāšanas satur vēl 441,6 mg C vītāmīna 100 g drogas. Gadu ilgi šī droga nav jāglabā, bet ilgākais $\frac{1}{2}$ gadu, t. i. no oktobra līdz maijam, jo tad organismam vajadzīgos C vītāmīnu daudzumus mēs viegli varam iegūt ar svaigiem dārzeņiem. Grūtākais laiks ir ziemas beigās un pavasara sākums.

Apēdot dienā tikai 5—10 g izžāvēto rožu augļu, pieaudzis cilvēks pilnā mērā apmierina organisma prasības pēc C vītāmīna.

Ja rožu augļus aplej ar karstu ūdeni vai tos vāra, C vītāmīns nešķeļas, bet šķīdumā tas pāriet grūti. Tā, piem., 5 g žāvēto augļu, 3. paraugs, aplieti ar 1000 cm³ ūdens un vārīti 5 resp. 15 min. Tā parauga ūdens šķīdumā, kas tika vārīts 5 min., atrasts 6,55 mg C vītāmīna, bet tā, kas vārīts 15 min., 8,89 mg. No šā mēģinājuma redzams, ka, rožu augļus vārot, šķīdumā pāriet tikai 30—40% C vītāmīna, bet pārējie daudzumi paliek auglī. Tamdēļ jāizlieto kā novārījums, tā arī augļa atliekas; garžas dēļ var pielikt ievārījumu vai cukuru. Ļoti labi rožu augļus un līdz ar to arī C vītāmīnu var uzglabāt ievārījuma veidā. Ja ievārījumu nevāra vaŗa, misiņa vai sudraba traukā, tad C vītāmīns necieš.

Zemesnes.

Paraugu №	Izmeklēšanas laiks	C vītāmīna daudzums mg %	C vītāmīna vienības
1.	7. 7. 36.	80,09	1602
2.	7. 7. 36.	59,30	1186
3.	7. 7. 36.	63,37	1267
4.	8. 7. 36.	50,70	1014
5.	8. 7. 36.	58,29	1166
6.	8. 7. 36.	59,30	1186
7.	8. 7. 36.	55,76	1115
8.	8. 7. 36.	60,97	1219

Zemeņu tirgus sula.

Paraugu №	Izmeklēšanas laiks	C vitāmīna daudzums mg %	C vitāmīna vienības
1.*)	26. 3. 36.	26,64	533
2.*)	29. 3. 36.	19,88	398
3.**)	5. 8. 36.	23,17	463

Kā redzams, arī zemenes ir ļoti bagātas ar C vitāmīnu. Tās satur apmēram tādus pašus daudzumus C vitāmīna kā Itālijas vai Spānijas apelsīni. Arī izmeklētās zemeņu tirgus sulas saturēja ievērojamus daudzumus šā vitāmīna. Sulas rūpīgi gatavojot un neatšķaidot tās ar ūdeni, C vitāmīna daudzumiem jābūt lielākiem par tiem, kas konstatēti mūsu tirgus sulās.

Zemeņu sula, želeja un ievārījums ir ļoti vērtīgi uztura līdzekļi organisma apgādāšanā ar C vitāmīnu. Tie satur ievērojamus daudzumus šā vitāmīna, ir garžīgi un sevišķi noderīgi maziem bērniem; šos zemeņu konservus var uzglabāt bez bojāšanās līdz pavasarim, kad C vitāmīna trūkums visvairāk sajūtams. Tamdēļ zemeņu pārstrādāšanas produktiem piegriežama lielāka vērtība.

Upenes.

Paraugu №	Paraugu apzīmējums	Izmeklēšanas laiks	C vitāmīna daudzums mg %	C vitāmīna vienības
1.	Šķirne nezināma	23. 7. 36.	80,02	1600
2.	" "	23. 7. 36.	69,18	1383
3.	" "	23. 7. 36.	103,80	2076
4.	" "	24. 7. 36.	78,39	1568
5.	" "	24. 7. 36.	57,65	1153
6.	" "	24. 7. 36.	81,80	1636
7.	Goliāts	24. 7. 36.	94,52	1890
8.	" "	24. 7. 36.	68,03	1360
9.	Rozentāls	24. 7. 36.	68,03	1360
10.	" "	24. 7. 36.	68,03	1360
11.	Lija	24. 7. 36.	103,80	2076
12.	" "	24. 7. 36.	81,87	1637
13.	Ogdens Blak	24. 7. 36.	99,15	1983
14.	" "	24. 7. 36.	81,87	1637

Upeņu tirgus sula.

1.	1935. g. sula	19. 3. 36.	64,96	1299
2.	1935. " "	29. 3. 36.	41,67	833
3.	1936. " "	30. 7. 36.	69,18	1383
4.	1936. " "	5. 8. 36.	44,01	880

*) Sula izspiesta 1935. g.

***) Sula izspiesta 1936. g.

Upeņu želeja.

Paraugu №	Izmeklēšanas laiks	C vitāmīna daudzums mg %	C vitāmīna vienības
1. Pag. 1936. g.	7. 10. 36.	31,51	630

Upeņu vīns

1. Pag. 1935. g.	7. 8. 36.	19,62	392
--------------------------	-----------	-------	-----

Upeņu un jāņogu vīns.

1. Pag. 1935. g.	7. 5. 36.	10,09	202
--------------------------	-----------	-------	-----

Upeņu liķieris.

1. Pag. 1935. g.	20. 3. 36.	2,45	49
--------------------------	------------	------	----

Pēc rožu šķietaugļiem ar C vitāmīnu visbagātākās mūsu ogas ir upenes. Tās ir pat bagātākas par apelsīniem un citroniem. Spiežot upeņu sulu, C vitāmīns necieš, jo upenes nesatur oksidētāju fermentu. Upeņu želeja un ievārījumi, ja tie nav gatavoti vara, misiņa vai sudraba traukos, satur lielus daudzumus C vitāmīna. Tāpat arī visi alkoholiskie dzērieni, kas pagatavoti no upenēm, satur C vitāmīnu. Tā tad upenes un to izstrādājumi ir sevišķi vērtīgi C vitāmīna devēji.

Vinogas.

Izmeklēti vairāki dažādu vīnogu šķirņu paraugi, bet C vitāmīns tanīs nav atrasts, vai arī atrasts tikai niecīgos daudzumos. Tā tad vīnogas var uzskatīt par ogām, kas C vitāmīna nesatur. Turpretim visi citi izmeklētie augļi un ogas to saturēja.

Dārzāji.**Artišoki.**

1936. g. 30. septembrī noteikts C vitāmīna daudzums artišoka paraugā un atrasts, ka tas satur tikai 2,20 mg % C vitāmīna.

Baklažani.

1936. g. 29. septembrī izmeklēts baklažanu paraugs un atrasts, ka 100 g augļa satur tikai 1,23 mg C vitāmīna.

Bietes.

Paraugu №	Izmeklēšanas laiks	C vitāmīna daudzums mg %	C vitāmīna vienības
1.	15. 2. 36.	11,02	220
2.	15. 2. 36.	8,90	178
3.	20. 2. 36.	8,03	160

Biešu sula, tikko izspiesta.

Paraugu №	Izmeklēšanas laiks	C vitāmīna daudzums mg %	C vitāmīna vienības
1.	20. 2. 36.	7,15	143

Vārītas bietes.

1.	20. 2. 36.	5,02	100
----	------------	------	-----

Bietes satur samērā maz C vitāmīna. Sulu spiežot C vitāmīns tūlīt neiet bojā.

Burkāni

Paraugu №	Izmeklēšanas laiks	C vitāmīna daudzums mg %	C vitāmīna vienības
--------------	-----------------------	-----------------------------	------------------------

1935. gada raža.

1.	24. 2. 36.	1,19	24
2.	24. 2. 36.	1,28	25
3.	24. 2. 36.	1,86	37
4.	3. 3. 36.	1,68	35
5.	3. 3. 36.	2,10	42
6.	3. 3. 36.	3,16	63
7.	3. 3. 36.	0,65	13

1936. gada raža.

1.	14. 11. 36.	2,87	57
2.	14. 11. 36.	2,96	59
3.	14. 11. 36.	2,78	55

Burkāni satur gan prāvus daudzumus A vitāmīna resp. karotīna, bet C vitāmīna, kā no tabulas redzams, tie satur tikai nedaudz.

Lai noteiktu C vitāmīna daudzumu vārītos burkānos, tie sagriezti nelielos škautnainos gabaliņos, ielikti verdošā ūdenī un vārīti mīksti. Ūdens daudzums ņemts tāds, ka tas burkānus tikko pārklāj. Tie vārīti ar vāku noslēgtā emaļētā katlīnā, gandrīz nemaz tās netaisot. Izvārītie burkāni ātri atdzesēti un nekavējoties izmeklēti. Tā kā mēģinājumos noskaidrojām, ka vārāmā sāls jūtami neietekmē C vitāmīnu, tad dārzāji vārīti bez tās. Ūdenī, kur burkāni vārīti, arī noteikts C vitāmīna daudzums, un tas aplēsts tanī ūdens daudzumā, kas vajadzīgs lai tikko pārklātu 100 g burkānu. Vārīšanai ņemti burkāni, kušos C vitāmīna daudzums jau zināms.

Zaļos burkānos.

Izmeklēšanas laiks	C vitāmīna daudzums mg %	C vitāmīna vienības
24. 2. 36	1,23	24

Vārītos burkānos.

	Izmeklēšanas laiks	C vitāmīna daudzums mg %	C vitāmīna vienības
24.	2. 36	0,28	5

Burkānu vāramā ūdenī.

24.	2. 36	0,91	18
-----	-------	------	----

Burkānus vārot, vāramā ūdenī pāriet ap 74% C vitāmīna daudzuma, burkānos paliek ap 23%, bet bojā aiziet tikai kādi 3% C vitāmīna.

Gurķi.

Paraugu №	Izmeklēšanas laiks	C vitāmīna daudzums mg %	C vitāmīna vienības
1.	6. 8. 35.	4,87	97
2.	6. 8. 35.	6,66	133
3.	8. 8. 35.	6,83	136
4.	9. 8. 35.	7,86	157
5.	9. 8. 35.	6,89	138
6.	9. 8. 35.	7,40	148
7.	12. 8. 35.	8,77	175
8.	12. 8. 35.	8,90	178
9.	12. 8. 35.	7,27	145

Gurķi, skābi.

1.	18. 2. 36.	2,47	49
2.	18. 2. 36.	0,60	12

Gurķi, marinēti.

1.	20. 2. 36.	4,61	92
2.	24. 2. 36.	3,70	74

Kāji.

Paraugu №	Izmeklēšanas laiks	C vitāmīna daudzums mg %	C vitāmīna vienības
--------------	-----------------------	-----------------------------	------------------------

1935. gada raža.

1.	2. 3. 36.	26,35	527
2.	2. 3. 36.	35,65	713
3.	2. 3. 36.	23,51	470
4.	4. 3. 36.	17,20	344
5.	4. 3. 36.	36,79	736
6.	4. 3. 36.	25,05	501
7.	4. 3. 36.	38,47	769
8.	4. 3. 36.	26,45	529

1936. gada raža

Paraugu №	Izmeklēšanas laiks	C vitamīna daudzums mg %	C vitamīna vienības
9.	14. 11. 36.	38,87	777
10.	15. 11. 36.	32,05	641
11.	15. 11. 36.	31,32	626
12.	15. 11. 36.	41,30	826

Kāļu sula.

1.	2. 3. 36.	41,64	833
2.	2. 3. 36.	26,77	535
3.	4. 3. 36.	23,01	460
4.	4. 3. 36.	47,37	947

C vitamīna daudzums noteikts arī vārītos kāļos un to novārījumā, kas iegūts līdzīgi vārītajiem burkāniem un to vārāmajam ūdenim. Šīm izmeklēšanām ņemti kāļi ar noteiktu C vitamīna saturu. C vitamīna daudzums noteikts arī ceptu kāļu paraugos. Tie cepti krāsni veseli.

Zaļi kāļi.

Izmeklēšanas laiks	C vitamīna daudzums mg %	C vitamīna vienības
4. 4. 36.	33,90	678

Vārīti kāļi.

4. 4. 36.	20,54	411
-----------	-------	-----

Kāļu vārāmā ūdenī.

4. 4. 36.	10,40	208
-----------	-------	-----

Krāsni cepti kāļi.

5. 4. 36.	28,10	562
-----------	-------	-----

Kāļi un to tikko izspiestā sula satur samērā daudz C vitamīna; šinī ziņā kāļis ir ļoti vērtīgs dārzājs. Rudenī C vitamīna daudzums kāļos ir nedaudz lielāks kā pavasarī. Tikko izvārītos kāļos atrasti apmēram 60% no tā C vitamīna daudzuma, ko satur nevārīti kāļi; vārāmā ūdenī — 30%, bet vārot bojā aiziet ap 10% C vitamīna. C vitamīna daudzums, kas atrasts krāsni ceptos kāļos, ir tuvs C vitamīna vidējam saturam nevārītos kāļos.

Kāposti.

Paraugu №	Izmeklēšanas laiks	C vitāmīna daudzums mg %	C vitāmīna vienības
1.	15. 10. 36.	26,57	531
2.	15. 10. 36.	29,08	581
3.	20. 10. 36.	23,85	477
4.	20. 10. 36.	22,57	451
5.	21. 10. 36.	27,26	545
6.	21. 10. 36.	31,10	622
7.	21. 10. 36.	28,97	579
8.	21. 10. 36.	28,11	562

Skābi kāposti. — 1935. gada raža.

1.	2. 3. 36.	22,26	445
2.	2. 3. 36.	25,65	513

1936. gada raža.

3.	4. 11. 36.	24,39	488
4.	4. 11. 36.	22,10	442
5.	4. 11. 36.	21,28	425
6.	6. 11. 36.	26,36	527
7.	6. 11. 36.	20,63	412
8.	6. 11. 36.	19,81	396

Skābu kāpostu sula. — 1935. gada raža.

1.	2. 3. 36.	21,83	436
2.	2. 3. 36.	27,83	556

1936. gada raža.

3.	7. 11. 36.	26,85	537
4.	10. 11. 36.	22,59	452
5.	12. 11. 36.	22,62	452

Kāpostus jau no seniem laikiem uzskata par vērtīgu pretskorbūta līdzekli. Šā uzskata pareizību pilnā mērā apstiprina mūsu izmeklēšanas rezultāti, jo kāpostos, kā svaigos, tā skābētajos ir ievērojami daudzumi C vitāmīna. Kāpostus vārot, bojā aiziet tikai ap 10% šā vitāmīna.

Puķu kāposti.

Paraugu №	Izmeklēšanas laiks	C vitāmīna daudzums mg %	C vitāmīna vienības
1.	28. 9. 36.	117,40	2348
2.	7. 11. 36.	95,61	1912
3.	7. 11. 36.	101,80	2036
4.	10. 11. 36.	136,60	2732
5.	12. 11. 36.	124,30	2486

Zilie kāposti.

Paraugu №	Izmeklēšanas laiks	C vitāmīna daudzums mg %	C vitāmīna vienības
1.	15. 10. 36.	100,90	2018
2.	15. 10. 36.	100,60	2012
3.	15. 10. 36.	107,70	2154
4.	15. 11. 36.	73,60	1472

No tabulām redzams, ka puķu kāposti un zilie kāposti satur ļoti lielus daudzumus C vitāmīna.

Kartupeļi.

Paraugu №	Izmeklēšanas laiks	C vitāmīna daudzums mg %	C vitāmīna vienības
--------------	-----------------------	-----------------------------	------------------------

1935. gada raža.

1.	5. 2. 36.	7,57	151
2.	5. 2. 36.	7,97	159
3.	5. 2. 36.	7,54	150
4.	5. 2. 36.	6,39	128
5.	23. 2. 36.	12,43	248
6.	23. 2. 36.	11,70	234
7.	23. 2. 36.	12,21	244
8.	24. 2. 36.	11,72	234
9.	24. 2. 36.	12,15	243
10.	24. 2. 36.	11,17	223
11.	14. 3. 36.	8,54	170
12.	14. 3. 36.	8,46	169
13.	15. 3. 36.	8,25	165
14.	15. 3. 36.	6,79	136
15.	27. 3. 36.	6,92	138
16.	27. 3. 36.	5,63	112
17.	29. 4. 36.	6,01	120
18.	29. 4. 36.	5,91	118
19.	29. 4. 36.	6,09	122
20.	29. 4. 36.	5,23	104
21.	29. 4. 36.	7,21	144

1936. gada raža.

22.	30. 9. 36.	20,77	415
23.	30. 9. 36.	14,79	296
24.	1. 10. 36.	18,31	366
25.	3. 10. 36.	12,32	246
26.	3. 10. 36.	17,25	345

Pirmie četri nezināmas šķirnes balto kartupeļu paraugi bija drusku vītuši, ar ko, liekas, izskaidrojams to samērā zems C vitāmīna saturs. 23. februārī izmeklētie trīs balto kartupeļu paraugi

bija lieli un labi uzglabāti. C vitāmīna daudzums tanīs krietni augstāks nekā jau minētajos pirmajos paraugos. Pēc trim nedēļām, t. i. 14. martā izmeklēti vēl divi šo kartupeļu paraugi, 11. un 12. Tie visu laiku uzglabāti pagrabā un nav dīguši. C vitāmīna daudzums tanīs tomēr samazinājies. Augsts C vitāmīna saturs atrasts arī kartupeļu paraugos, kas izmeklēti 24. februārī. Šie kartupeļi ir lieli un apaļi ar iesārtu mizu. Pārgriezti tie ir cieti un dzeltāni, bet izvārīti — ļoti miltaini. Turpmākās analīzes, kas izdarītas martā un aprīlī, rāda, ka kartupeļos pa uzglabāšanas laiku C vitāmīna daudzumi pakāpeniski samazinās. Rudenī C vitāmīna saturs kartupeļos ir daudz lielāks nekā pavasarī.

Kartupeļu sulā, kas iegūta kartupeļus sarīvējot un izkāšot caur audeklu, C vitāmīns vairs nav konstatēts, jo kartupeļi satur oksidētājus fermentus, kas gaisa skābekļa ietekmē C vitāmīnu iznīcina.

C vitāmīna daudzumi noteikti arī vārītos kartupeļos. Šiem mēģinājumiem ņemti kartupeļi, kuŗos C vitāmīna saturs iepriekš noteikts.

C vitāmīna daudzums mg %	C vitāmīna vienības
Zaļos kartupeļos.	
7,75	155
Kartupeļos, kas vārīti nemizoti un nesagriezti.	
7,50	150
Kartupeļos, kas vārīti nomizoti, bet nesagriezti.	
5,68	113
Kartupeļos, kas vārīti nomizoti un vienreiz pārgriezti.	
3,72	74

Kartupeļus vārot daļa C vitāmīna pāriet vārāmā ūdenī. Ja kartupeļi vārīti nomizoti un pārgriezti uz pusēm, tad šķīdumā pāriet 50% C vitāmīna. Šis C vitāmīna daudzums, kas pāriet šķīdumā, ir uz pusi mazāks, ja vāra nomizotus veselus kartupeļus. Bet kartupeļos, kas vārīti nemizoti, C vitāmīna daudzums maz mainījies.

C vitāmīna daudzums noteikts arī ceptos kartupeļos.

C vitāmīna daudzums mg %	C vitāmīna vienības
--------------------------	---------------------

Zaļos kartupeļos.

10,64	213
-------	-----

Kartupeļos, kas nemizoti cepti krāsnī un analizēti kopā ar mizu.

8,36	167
------	-----

Tie paši kartupeļi, analizēti nomizoti.

10,06	201
-------	-----

Kartupeļi, nomizoti un cepti krāsnī taukos.

7,82	156
------	-----

Tā kā izmeklēto kartupeļu nevāritajos paraugos C vitāmīna vidējais saturs ir 10,64 mg %, tad redzams, ka C vitāmīna daudzums kartupeļos mazinās, ja tos cep. Miza līdz ar tai piegulošo ārējo slāni, kas augstā temperatūrā karamelizējas, veido biezu apvalku, kurā C vitāmīns aiziet bojā. Bet šis apvalks aizsargā C vitāmīnu kartupeļu vidū. Tamdēļ kartupeļos, kas cepti nemizoti, bet analizēti nomizoti, C vitāmīna zudums ir ļoti mazs.

Daļa kartupeļu, kas izmeklēti 24. februārī un kuļos atrasti caurmērā 11,68 mg % C vitāmīna, uzglabāta laborātorijā. Pēc 3—5 nedēļām, kad kartupeļi jau izdīguši un asnu gaņums bij sasniedzis ap 1/2 un 2 cm, atkal noteikts C vitāmīna daudzums tanīs. C vitāmīna daudzums noteikts kartupeļos bez asniem, kā arī asnos.

C vitāmīna daudzums mg %	C vitāmīna vienības
--------------------------	---------------------

Zaļos nedīgušos kartupeļos.

11,68	233
-------	-----

Kartupeļi, izdīguši, izmeklēti bez asniem.

7,52	150
------	-----

Tie paši kartupeļi, izmeklēti kopā ar asniem.

8,76	175
------	-----

Izdīguši kartupeļi, asnu gaņums ap 2 cm, izmeklēti bez asniem.

6,27	125
------	-----

Šo kartupeļu asnos.

9,94	199
------	-----

Kartupeļiem dīgstot, C vitāmīna daudzums tanīs samazinās. Asnos C vitāmīna saturs lielāks kā pašos kartupeļos.

Ķiploki.

Paraugu №	Izmeklēšanas laiks	C vitamīna daudzums mg %	C vitamīna vienības
1.	15. 2. 36.	4,89	98
2.	15. 2. 36.	3,95	79

Kā redzams, ķiploki satur tikai nelielus daudzumus C vitamīna.

Mārrutki.

Paraugu №	Izmeklēšanas laiks	C vitamīna daudzums mg %	C vitamīna vienības
1935. gada raža.			
1.	14. 5. 36.	71,25	1425
1936. gada raža.			
2.	1. 12. 36.	65,10	1302
3.	7. 12. 36.	59,68	1193

Mārrutki satur daudz C vitamīna. Turpretim sagatavots mārrutku preparāts, kas pirktis veikalā 19. V. 36., saturēja tikai 2,78 mg % vitamīna.

Nātras.

Paraugu №	Izmeklēšanas laiks	C vitamīna daudzums mg %	C vitamīna vienības
1.	28. 3. 36.	25,63	512
2.	28. 3. 36.	21,68	433
3.	4. 4. 36.	30,55	611

Paprika

Paraugu №	Izmeklēšanas laiks	C vitamīna daudzums mg %	C vitamīna vienības
1.	30. 9. 36.	120,70	2414
2.	19. 11. 36.	168,80	3376
3.	20. 11. 36.	146,70	2934
4.	20. 11. 36.	211,81	4236
5.	1. 12. 36.	344,90	6898
6.	3. 12. 36.	144,60	2892
7.	4. 12. 36.	94,99	1900
8.	4. 12. 36.	239,70	4794

Kā redzams, paprika satur ievērojamus daudzumus C vitamīna. Izmeklēšanai ņemtas pākstis bez sēklām.

Puravi.

Septembrī izmeklēti puravi un atrasts, ka tie satur 9,20 mg % C vitāmīna.

Redīsi.

Paraugu №	Izmeklēšanas laiks	C vitāmīna daudzums mg %	C vitāmīna vienības
1.	3. 4. 36.	5,99	120
2.	3. 4. 36.	7,88	157
3.	5. 4. 36.	7,88	157

Rutki.

Paraugu №	Izmeklēšanas laiks	C vitāmīna daudzums mg %	C vitāmīna vienības
1935. gada raža.			
1.	5. 2. 36.	7,75	155
2.	5. 2. 36.	6,85	137

Rutki un redīsi satur samērā nelielus daudzumus C vitāmīna.

Salāti.

Paraugu №	Izmeklēšanas laiks	C vitāmīna daudzums mg %	C vitāmīna vienības
1.	22. 2. 36.	5,40	108
2.	22. 2. 36.	6,80	136
3.	25. 4. 36.	12,43	248
4.	25. 4. 36.	8,69	174
5.	25. 4. 36.	10,20	204

Arī salāti nav sevišķi bagāti ar C vitāmīnu.

Selerija.

Seleriju paraugā septembra beigās atrasts 9,32 mg % C vitāmīna.

Sīpoli.

Paraugu №	Izmeklēšanas laiks	C vitāmīna daudzums mg %	C vitāmīna vienības
1.	12. 2. 36.	5,20	104
2.	19. 4. 36.	3,53	70
3.	19. 4. 36.	3,81	76
4.	19. 4. 36.	7,06	141

Izmeklēšanas rezultāti rāda, ka sīpoli satur samērā maz C vitāmīna.

Skābenes.

Paraugu №	Izmeklēšanas laiks	C vitāmīna daudzums mg %	C vitāmīna vienības
1.	6. 4. 36.	26,32	526
2.	6. 4. 36.	26,84	537
3.	6. 4. 36.	19,71	394

Skābenes satur samērā diezgan daudz C vitāmīna, bet to lietošana lielākos daudzumos nav ieteicama, jo tās satur daudz skābeņskābes, kas veselībai kaitīga.

Spināti.

Paraugu №	Izmeklēšanas laiks	C vitāmīna daudzums mg %	C vitāmīna vienības
1.	6. 3. 36.	18,48	369
2.	24. 4. 36.	21,47	429
3.	24. 4. 36.	19,54	391

Tomāti.

Paraugu №	Izmeklēšanas laiks	C vitāmīna daudzums mg %	C vitāmīna vienības
Parastie (sarkanie) tomāti			
1.	19. 9. 35.	20,87	417
2.	19. 9. 35.	14,07	281
3.	20. 9. 35.	25,89	518
4.	20. 9. 35.	28,13	562

Dzeltānie tomāti.

1.	2. 10. 36.	29,33	587
2.	2. 10. 36.	20,74	415
3.	5. 10. 36.	29,46	589

Kā redzams, tomāti satur diezgan ievērojamus daudzumus C vitāmīna. Biezeni gatavojot, vitāmīns neiet zudumā.

Labības graudi.

Izžāvēti labības graudi C vitāmīna nesatur. Graudam dīgstot, tas rodas.

Lai novērotu C vitāmīna rašanos augam attīstoties no sēklas, mēs izdarījām vairākus mēģinājumus. Ņemti mieži un sadalīti vai-

rākos paraugos par 25 g katrā. Tie ievietoti kaudzītēs kartona kārbīnās. Lai ierosinātu miežu dīgšanu, daļa paraugu aplaistīta ar ūdensvada ūdeni, daļa ar vāju citronskābes šķīdumu. Skābes koncentrācija ņemta dažāda: 0,5%, 1,0% un 1,5%. Tā visi paraugi sadalīti četrās serijs un diedzināti laborātorijā istabas temperatūrā. Pēc katrām 24 stundām noteikts C vītāmīna daudzums katras serijas vienā paraugā. Pēc 24 un arī pēc 48 stundām C vītāmīns miežu graudos vēl nebija konstatējams. Pēc 72 stundām (3 dienām) paraugi, kas diedzināti ar ūdeni un ar 0,5% citronskābi, bija jau labi sadīguši. Ļoti vāji bija dīguši paraugi, kas laistīti ar 1% citronskābi, bet 1,5% skābē mieži nemaz nebija dīguši. Tālākie mēģinājumi izdarīti vienīgi ar paraugiem, kas audzināti ūdenī un 0,5% citronskābē. Pēc deviņām dienām to asni bija sasnieguši 2 cm garuma, bet pēc 16 dienām asnu garums jau bija 15 cm un no graudiem atlikuši tikai cietie apvalki.

Dīgšanas dienu skaits	C vītāmīna daudzums mg % miežos, kas diedzināti ar	
	ūdeni	0,5% citronskābi
3.	2,79	2,78
6.	4,07	7,13
9.	10,66	10,76

Asnos, kas diedzēti ar ūdeni.

16.	13,23
-----	-------

Saknītēs.

16.	1,46
-----	------

Miežu graudi C vītāmīna nesatur. Bet C vītāmīns rodas un pakāpeniski vairojas, kad mieži dīgst. Miežos, kas dīguši trīs dienas, C vītāmīna daudzumi atrasti vienādi kā paraugos, kas diedzēti ūdenī, tā arī paraugos, kas diedzēti 0,5% citronskābē. Pēc 6 dienām C vītāmīna saturs ir ievērojami lielāks paraugos, kas diedzēti citronskābē, nekā miežos, kas diedzēti ūdenī. Pēc 9 dienām šī starpība tomēr izlīdzinājās un abu serijs miežu paraugos atrasti vienādi C vītāmīna daudzumi. Izdīgušos asnos pēc 16 dienām atrasts vairāk C vītāmīna nekā saknītēs.

Piens.

Noteikt C vītāmīna daudzumu pienā, to tieši titrējot ar 2,6-dichlōrfenol-indofenola šķīdumu, nav iespējams jau tamdēļ vien, ka daži pilieni krāsvielas pārākuma pienā nav saskatāmi. Tamdēļ C vītāmīna noteikšanai pienā nepieciešami iegūt dzidru serumu. Pēdējo pagatavojot, pienu drikst atšķaidīt augstākais 1:1, jo C vītāmīna daudzumi pienā ļoti mazi. F. Schlemmer's, B. Bleyer's un H. Cahnmann's³¹ izstrādājuši metodi C vītāmīna daudzuma noteikšanai pienā.

25 cm³-iem piena Erlenmeyer'a kolbiņā pielej 10 cm³ 10% neutrāla svina acētāta šķīduma un stipri sakrata. Pēc 2 minūtēm, skaitot no svina acētāta pielikšanas momenta, pielej 15 cm³ 20% natrija sulfāta šķīduma un atkal sakrata. Pēc 3 minūtēm, skaitot no natrija sulfāta pielikšanas, šķīdumu filtrē caur kroku filtru. Parasti šķīdums filtrējas ātri un pilnīgi dzidri. Pēc 15 minūtēm 25 cm³ iegūtā seruma titrē ar apmēram 0,001 n 2,6-dichlōrfenol-indofenola šķīdumu, kas jāveic 3—5 minūtēs.

Piens un visi citi šķīdumi jāņem ar pipetēm. Jātitrē ar mikrobireti porcelāna bļodiņā līdz zilā krāsa tikko vairs nezūd. Titrēšanai autori prasa vienādu gaismu un ieteic lietot dienas gaismas spuldzi, jo visu pienu serumu nav vienādi titrēšanas asuma ziņā. Titrē pie pH 5,5—6,5. Svina acētāta pārākumu F. Schlemmer's izgulsnē ar natrija sulfātu. Šādi pagatavojot piena serumu, izkrīt sīkgraudainas kazeinogena nogulsnes, un tas viegli filtrējas. C vītāmīna adsorpcija nav novērota. Autori uzsver, ka C vītāmīns serumā ir nepastāvīgāks nekā pienā: serumā C vītāmīna daudzums vienā stundā pamazinās par apm. 60%, kamēr pienā tas pats notiek tikai četrās stundās. Tamdēļ nosakot C vītāmīna daudzumu pienā pēc šās metodes, jāstrādā veicīgi saskaņā ar metodes noteikumiem.

Šo metodi pārveidojusi J. E. Jacobsen'e³². Autore noraida Schlemmer'a, Bleyer'a un Cahnmann'a metodi tamdēļ, ka strādājot pēc tās C vītāmīna daudzumu nosaka titrējot ar 2,6-dichlōrfenol-indofenolu vāji skābā šķīdumā (seruma pH 5,5—6,5), kas neizslēdz dažādu traucētāju vielu līdztitrēšanu. Pie tam arī C vītāmīns serumā, kas iegūts pēc Schlemmer'a, Bleyer'a un Cahnmann'a, ir nepastāvīgs, un tamdēļ šādi strādājot, pēc J. E. Jacobsen'es domām, nevar noteikt patieso C vītāmīna

daudzumu pienā, bet var iegūt tikai salīdzināmus skaitļus. J a c o b s e n'e piena serumu gatavo, izgulsnējot kazeinogenu ar etiķskābi tāpat, kā to dara, kad kazeinogenu nosaka pienā. Tikai te pienu atšķaida ar ūdeni 1:1. Lai izslēgtu traucētāju vielu līdztitrēšanu ar 2,6-dichlōrfenol-indofenolu, autore to titrē pēc H a r r i s'a un R a y'a skābā vidē. Titrēšanai ņem 20 cm³ seruma, kas atbilst 10 cm³ piena, un, pieliekot 1 cm³ n sālsskābes, šķīdumā rada vajadzīgo ūdeņraža iōnu koncentrāciju, pH 2,5.

Tomēr šādi pagatavotā šķīdumā C vītāmīns nav izturīgāks kā serumā, kas iegūts izgulsnējot kazeinogenu ar svina acētātu. Autore seruma reducēšanas spēju stabilē laižot spēcīgu ogļskābes plūsmu pienā kā pirms kazeinogēna izgulsnēšanas, tā arī to izgulsnējot, un pa visu filtrēšanas laiku.

D a r b a g a i t a. Ņem ar pipeti vajadzīgo piena daudzumu un laiž caur to 5 minūtes ogļskābi, tad pieliek etiķskābi un pienu atšķaida līdz divkārtīgam tilpumam. Pēc 10 minūtēm filtrē. Ogļskābes plūsmu nepārtrauc pa visu darba laiku. Pēc turpmākām 5 minūtēm 20 cm³-iem seruma pieliek 1 cm³ n sālsskābes un titrē ar krāsvielu.

J. J a c o b s e n'e lieto apm. 0,001 n 2,6-dichlōrfenol-indofenola šķīdumu, kas uzglabāts aukstumā ne ilgāk par vienu nedēļu. To gatavo ar novārītu aukstu ūdeni. Krāsvielu piestīnā saberž ar ūdeni, šķīdumu nolej mērkolbā, atlikumu atkal saberž ar ūdeni līdz viss pārgājis šķīdumā. 200 cm³-iem krāsvielas šķīduma ņem 0,07 g 2,6-dichlōrfenol-indofenola. Šķīduma titru autore nosaka pēc B e s s e y'a un K i n g'a ar svaigi izspiestu citrona sulu.

J a c o b s e n'e ar savu metodi ir vienkāršojusi C vītāmīna daudzuma noteikšanu pienā. Seruma pagatavošanai te vajadzīga vienkārši etiķskābe. Noteikšana ogļskābes vidē ļoti vienkārši izdarāma, jo prasa tikai darbā lietojamām Erlenmeyer'a kolbiņām piemērot divus aizbāžņus. Vienu aizbāžni ar stikla caurulītēm ogļskābes pievadīšanai un tās novadīšanai, otru līdzīgu pirmajam, bet tanī nepieciešams vēl trešais caurums piltuves ievietošanai. Šo pēdējo lieto, kad serumu filtrē. Ogļskābes vide nodrošina C vītāmīna lielāku stabilitāti, tamdēļ nav pārāk stingri jāievēro autores noteiktais darba laiks. To arī J a c o b s e n'e pati uzsver. Turpretim strādājot pēc S c h l e m m e r'a, B l e y e r'a un C a h n m a n n'a metodes darba laiks rūpīgi jāievēro. Ka arī šī metode dod labus rezultātus, ja stingri ievēro noteikšanas laiku, rāda mūsu laborātorijā iz-

darīto mēģinājumu rezultāti, kas sakopoti tabulā. Titrējamās vi-
des pH, kā redzams, rezultātus neietekmē.

C vitāmīna daudzums 100 cm³ pienā, nosakot
pēc Jacobsen'es metodes pēc Schlemmer'a u. c. metodes

0,89 mg	0,90 mg
0,66 „	0,66 „
0,98 „	0,80 „
0,81 „	0,80 „
0,81 „	0,80 „

Vidējais 0,83 mg 0,80 mg

Mūsu laborātorijā izmeklēti vairāki Rīgas pienotavu pasteri-
zēta piena paraugi. C vitāmīna daudzums tanīs noteikts pēc J. E.
Jacobsen'es metodes.

Rīgas pienotavu pastemizētais piens.

Paraugu №	Izmeklēšanas laiks	C vitāmīna daudzums 100 cm ³ pienā	
		mg	C vitāmīna vienības
1.	13. 11. 35.	1,62	32
2.	13. 11. 35.	1,58	31
3.	13. 11. 35.	0,92	18
4.	13. 11. 35.	1,35	27
5.	15. 11. 35.	1,35	27
6.	20. 11. 35.	1,68	33
7.	20. 11. 35.	1,69	34
8.	20. 11. 35.	1,28	25
9.	20. 11. 35.	1,63	32
10.	21. 3. 36.	0,81	16
11.	24. 3. 36.	0,66	13
12.	24. 3. 36.	0,34	7
13.	25. 3. 36.	0,98	19
14.	25. 3. 36.	1,16	23
15.	27. 3. 36.	0,56	11
16.	28. 3. 36.	1,18	23

Tirgus pienā C vitāmīna saturs ir ļoti zems, un tas samērā
stipri svārstās. Rudenī tas atrasts lielāks nekā pavasarī.

Vārīšanas ietekme uz C vitāmīna daudzumu pienā.

Lai noskaidrotu vārīšanas ietekmi uz C vitāmīna daudzumu,
piens ātri un nemitot uzvārīts emaljētā katlīnā, kas noslēgts ar
vāku, tad ātri atdzesēts, katliņu ieliekot aukstā ūdenī, un tūlīt izmek-
lēts. Iegūtie rezultāti ir šādi:

Paraugu №	C vitamīna daudzums 100 cm ³ pienā		
	nevārītā	vārītā	starpība
1.	0,66 mg	0,52 mg	0,14 mg
2.	0,98 „	0,98 „	0,00 „
3.	1,16 „	1,07 „	0,09 „
4.	0,56 „	0,43 „	0,13 „
5.	0,68 „	0,57 „	0,11 „
	Vidējais 0,81 mg	0,71 mg	0,09 mg

Mēģinājumu rezultāti rāda, ka pienu vārot C vitamīna daudzums samazinās apmēram par 0,1 mg 100 cm³ pienā, neskatoties uz to, vai vārāmais piens satur vairāk vai mazāk šā vitamīna. Šis daudzums ir tik niecīgs, ka praktiski tam nav nekādas nozīmes. Tā tad varam atzīt, ka sapratīga piena vārīšana C vitamīna daudzumu tanī praktiski neietekmē.

Uzglabāšanas ietekme uz C vitamīna daudzumu pienā.

Pa uzglabāšanas laiku C vitamīna daudzums pienā pakāpeniski pamazinās atkarībā no apstākļiem, kādos to tur. C vitamīnu pienā nelabvēlīgi ietekmē saules gaisma. Piemēram, uzglabājot pienu, kas 100 cm³ satur 1,35 mg C vitamīna, stikla pudelē dienas gaismā (logā) un zemā temperatūrā, no 0° līdz 5° C, otrā dienā tanī atradām tikai 0,18 mg C vitamīna. Tā tad, 1,17 mg jeb apm. 87% C vitamīna gājis zudumā. Ja pienu uzglabā zemā temperatūrā, ne augstākā par 5° C, un tumsā, C vitamīnu tanī var konstatēt vēl ceturtajā dienā. Izdarot visus šos mēģinājumus, piens turēts gandrīz pilnās pienotavu pudelēs, kas aiztaisītas ar aizbāzni. Pienā, kas uzglabāts nelielā daudzumā un vaļējā traukā, C vitamīns iet drīz vien bojā.

C vitamīna daudzums 100 cm³ pienā, kas uzglabāts tumsā un zemā temperatūrā

Paraugs №	I dienā	II dienā	III dienā
1.	1,58	0,96	0,84
2.	1,35	0,88	0,56
3.	0,92	0,18	0
4.	1,35	0,82	
5.	1,68	1,52	1,50
6.	1,69	1,52	1,43
7.	1,28	0,71	0,25
8.	1,63	1,22	1,16

Kā redzams, C vitamīna daudzums pienā pa uzglabāšanas laiku samazinās. Bet šinī C vitamīna kritumā nav saskatāma likumība.

Gaismas ietekme uz C vītāmīna daudzumu pienā.

Nosakot C vītāmīna daudzumu pienā pēc Jacobsen'es metodes, novērojām, ka saules gaisma jau īsajā noteikšanas laikā paspēj to nelabvēlīgi ietekmēt. Tamdēļ izdarījām dažus mēģinājumus. Viena un tā paša piena paraugā noteicām C vītāmīna daudzumu 1) izklaidētā dienas gaismā, 2) tiešā saules gaismā un 3) mēģinājuma kolbiņas pa visu darba laiku turot ietītas tumšā brūnā papīrā, t. i. tumsā. Pati titrēšana vienmēr izdarīta vienādi. Analizēm piens ņemts no tikko attaisītām pienotavu pudelēm.

Parauga №	C vītāmīna daudzums 100 cm ³ pienā, nosakot		
	tumsā	izklaidētā dienas gaismā	saules gaismā
1.	0,68 mg	0,56 mg	0,40 mg
2.	0,57 „	0,42 „	„
3.	1,27 „	1,18 „	1,01 „
4.	„	0,98 „	0,81 „

Salīdzinot C vītāmīna daudzumus, kas atrasti pienā, noteikšanas izdarot tumsā, izklaidētā dienas gaismā un saules gaismā, redzam, ka dažādie darba apstākļi dod ievērojamas starpības rezultātos. Šī starpība ir vismazākā, caurmērā 0,12 mg 100 cm³ piena, ja salīdzinām rezultātus, kas iegūti, nosakot C vītāmīna daudzumu tumsā, ar rezultātiem, kuŗi dabūti strādājot izklaidētā dienas gaismā. Rezultātu starpība jau lielāka, ja salīdzinām datus, kas iegūti analizējot tiešā saules un izklaidētā dienas gaismā. Caurmēra starpība te ir 0,17 mg C vītāmīna 100 cm³ piena. Vēl ievērojamāka ir tā, ja salīdzinām noteikšanas rezultātus, kas dabūti strādājot tiešā saules gaismā un tumsā. Vidējais C vītāmīna zudums, ja šo noteikšanu izdara saules gaismā, ir 0,27 mg 100 cm³ piena. Saules gaismai ir ļoti liela nozīme. Tā te iedarbojas gan tikai īsu laiku, ne vairāk par 20 minūtēm, bet virsa, kas pakļauta gaismas ietekmei, ir liela, jo mēģinājumi izdarīti ar samērā mazu daudzumu piena, ko ogļskābes plūsma vēl pastāvīgi maisa. Arī piena atšķaidīšana atvieglina gaismas ietekmi.

Šie mēģinājumi rāda, ka, pienu uzglabājot un C vītāmīna daudzumu noteicot, jāizvairās no tiešas saules gaismas.

C vitāmīna vidējais daudzums augļos, ogās, dārzajos un pienā.

(Der mittlere Gehalt des Vitamins C in Früchten, Beeren, Gemüse und in Milch).

Augļi un ogas (Früchte und Beeren)	C vitāmīna daudzums 100 g vielās (Menge des Vitamins C in 100 g)	C vitāmīna vienības (Vitamin C Einheiten)
Āboli (Apfel)	3	60
Apelsīni, Itālijas, nomizots auglis (Apfelsine aus Italien, entschälte Frucht)	65	1300
Apelsīni, Spānijas, nomizots auglis (Apfelsine aus Spanien, entschälte Frucht)	64	1280
Apelsīni, Spānijas, sula (Apfelsinensaft)	61	1220
Apelsīni, Spānijas, miza (Apfelsinenschale)	197	3940
Apelsīni, Palestīnas, nomizots auglis (Apfelsine aus Palä- stina, entschälte Frucht)	36	720
Apelsīni, Palestīnas, sula (Apfelsinensaft)	34	680
Apelsīni, Palestīnas, miza (Apfelsinenschale)	112	2240
Avenes (Himbeere)	34	680
Aveņu sula (Himbeersaft)	36	720
Bananas, nomizots auglis (Banane, entschälte Frucht)	7	140
Bananas, miza (Bananenschale)	3	60
Bārbeles (Berberitze)	16	320
Brūklenes (Preisselbeere)	6	120
Bumbieři (Birne)	2	40
Citroni, nomizots auglis (Citrone, entschälte Frucht)	70	1400
Citronu sula (Citronensaft)	66	1320
Citronu miza (Citronenschale)	218	4360
Citronapelsīns, nomizots auglis (Pampelmuse, entschälte Frucht)	30	600
Citronapelsīna sula (Pampelmusensaft)	32	640
Citronapelsīna miza (Pampelmusenschale)	61	1220
Dzērvenes (Moosbeere)	13	260
Dzērveņu sula (Moosbeersaft)	12	240
Erkšķogas (Stachelbeere)	37	740
Jānogas (Johannisbeere)	19	380
Jānogu sula (Johannisbeersaft)	14	280
Ķirši (Kirsche)	4	80
Mellenes (Heidelbeere)	5	100
Pļūmes (Pflaume)	13	260
Pilādži (Eberesche)	24	480
Rožu augļi, bez sēklām, svaigi (Hagebutte ohne Kerne, frisch)	1300	26.000
Rožu augļi, bez sēklām, žāvēti (getrocknet)	1000	20.000
Zemenes (Erdbeere)	61	1220
Zemenes, tīrgus sula (Erdbeersaft, Handelsprodukt)	23	460

	C vitamīna daudzums 100 g vielas (Menge des Vitamins C in 100 g)	C vitamīna vienības (Vitamin C Einheiten)
Upenes (Schwarze Johannisbeere)	81	1620
Upenes, tirgus sula (Schwarzer Johannisbeersaft, Handels- produkt)	55	1100
Vinogas (Weintraube)	0,5	10

Dārzāji.**(Gemüse.)**

Artišoki (Artischocke)	2	40
Baklažāni	1	20
Bietes (Rote Rübe)	9	180
Burkāni (Karotte)	3	60
Gurķi (Gurke)	7	140
Gurķi, skābi (Gurke, gesäuert)	1	20
Gurķi, marinēti (Gurke, gesalzen)	4	80
Kāļi (Kohlrübe)	36	720
Kāposti (Weißkohl)	27	540
Kāposti, skābi (Sauerkraut)	23	460
Kāposti, skābi, sula (Sauerkrautsaft)	24	480
Puķu kāposti (Blumenkohl)	115	2300
Zilie kāposti (Rotkohl)	96	1920
Kartupeļi (Kartoffel)	17	340
Ķiploki (Knoblauch)	4	80
Mārrutki (Meerrettich)	65	1300
Nātras (Nessel)	26	520
Paprika	184	3680
Puravi (Porree)	9	180
Redīsi (Radieschen)	7	140
Rutki (Rettich)	7	140
Salāti (Kopfsalat)	10	200
Selerija (Sellerie)	9	180
Sīpoli (Zwiebel)	5	100
Skābenes (Gartenampfer)	24	480
Spināti (Spinat)	20	400
Tomāti (Tomate)	24	480
Piens, rudenī (Milch, im Herbst)	1,5	30
Piens, pavasarī (Milch, im Frühling)	0,8	16

C vitamīna daudzums dažādos augļos, ogās un dārzājos ir dažāds; atsevišķos augļos un dārzājos tas atkarājas no to attīstības un nogatavošanās pakāpes. Augļus un dārzājus uzglabājot, C vī-

tāmīna daudzums pastāvīgi iet mazumā, kamdēļ arī tie pavasarī C vītāmīnu satur daudz mazāk nekā rudenī.

Uzskats, ka C vītāmīns jūtīgs pret karsēšanu, ir nepareizs, bet tas ir gan ļoti jūtīgs pret gaisa skābekli, resp. pret visiem oksidētājiem faktoriem. Kad ēdienu vāra, vītāmīns šķeļas tikai tik ilgi, kamēr šķidrums satur brīvo skābekli. Kad skābeklis no šķidruma ar ūdens garaiņiem izspiests, turpmākā karsēšana vītāmīnu vairs neietekmē. Gaisa skābekļa klātbūtē karsēšana C vītāmīna šķeļšanu gan veicina, bet bez brīvā skābekļa to neietekmē.

Daži metalli, kā varš un sudrabs, C vītāmīna šķeļšanu stipri veicina. Tamdēļ ievārijumi un augļu sulas nav jāuzglabā un jāvāra vara vai nepilnīgi izalvotos vara traukos. Vislabāk ievārijumus un citus pagatavojumus gatavot alumīnija vai emaljētos traukos.

Ja kāds produkts satur oksidētājus fermentus, tad gaisam piekļūstot, C vītāmīns gandrīz momentāni oksidējas. Ar to izskaidrojams arī tas apstāklis, ka daži augļi satur C vītāmīnu diezgan daudz, bet šo augļu sula un citi pagatavojumi to satur daudz mazāk vai pat nemaz nesatur. Kad sulu spiež, tanī iekļūst gaisa skābeklis, kas oksidētāju fermentu ietekmē C vītāmīnu momentāni sašķeļ.

Turpretim daži augļi, piem., citroni, satur īpašas aizsargvielas, kas C vītāmīnu stabilē. Vispārīgi skābes vītāmīnu stabilē, bet sārmi to nokauj.

Svaigi kāposti un skābie kāposti satur apmēram vienādus daudzumus C vītāmīna, no kā redzams, ka, kāpostus ēvēlējot un skābējot, C vītāmīna daudzums nemazinās. Svaigos kāļos, kā iepriekš redzējām, C vītāmīna daudzums stipri liels; arī to sulā, pēc izspiešanas, tas nemazinās. Turpretim 15. 12. 36., izmeklējot vienu tirgus skābētu kāļu paraugu, kur kāļi tāpat kā kāposti bija saēvelēti tievos pavedienos un tad ieskābēti, mēs atradām vairs tikai 4,2 mg C vītāmīna 100 g. Tā tad šinī gadījumā, kāļus skābējot, ļoti lieli daudzumi C vītāmīna gājuši zudumā. Mārrutki, kā mūsu izmeklēšanas rezultāti rāda, satur daudz C vītāmīna. Arī tad, kad mēs tos sarīvējām tādā veidā, kā tos lieto uzturam, vītāmīna daudzums manāmi nemazinājās. Turpretim tirgū pirktie lietošanai gatavie mārrutku preparāti vītāmīna tikpat kā nesaturēja. Tā tad mārrutki pēc sagatavošanas tūlīt jāizlieto.

Izmeklējot mūsu tirgus ogu sulas, mēs konstatējām, ka vienas un tās pašas firmas vienā gadā pagatavota sula satur C vītāmīnu

pietiekami daudz, bet tāda pati sula, kas otrā gadā pagatavota no tādām pašām ogām, satur vītāmīnu tikai nedaudz vai pat nemaz nesatur. Šo apstākli starp citu var izskaidrot ar to, ka sulu spiežot vai pasterizējot tanī iekļuvis kāds katālizators, kā ietekmē C vītāmīns sašķēlies. Varbūt arī trauki, ja tie ir bijuši no vara, nav bijuši labi izalvoti.

Visvairāk C vītāmīna satur savvaļas rožu augļi kā svaigi, tā žāvētie.

No ogām visvairāk to satur upenes, tad zemenes un pēc tam ērkšķogas un avenes, bet pārējās mazāk. No izmeklētajiem dārzājiem bagātākie ar C vītāmīnu ir paprika (turku pipari), puķu kāposti, zilie kāposti, kāļi un parastie kāposti kā svaigi, tā skābie un to sula.

Palestīnas apelsīni satur apmēram uz pusi mazāk C vītāmīna nekā Itālijas un Spānijas apelsīni. Ja mēs salīdzinām apelsīnus ar mūsu augļiem un ogām, tad upenes un to sula ir bagātākas, un zemenes satur apmēram tādus pašus daudzumus C vītāmīna kā Itālijas un Spānijas apelsīni. Palestīnas apelsīni satur daudz mazāk šā vītāmīna, un šī ziņā tie pielīdzināmi mūsu kāļiem. Kas attiecas uz pārējiem vītāmīniem, tad apelsīni D vītāmīna nemaz nesatur, bet A, B un citus mazāk izpētītos vītāmīnus satur apmēram tādus pašus daudzumus, bet ne lielākos, kā mūsu pašu augļi un ogas. No teiktā izriet, ka apelsīnu slava, ka tie sevišķi bagāti ar vītāmīniem, nav pamatota. Vītāmīnu dēļ apelsīni no ārzemēm nav jāieved, jo mūsu izmeklēšanas rezultāti rāda, ka organismam nepieciešamos vītāmīnu daudzumus mēs pilnā mērā varam segt katrā laikā ar mūsu pašu augļiem, sulām, ievārījumiem un dārzājiem. Apelsīnu barības vērtība arī nav lielāka kā mūsu augļiem un ogām. 1 kg nomizotu apelsīnu dod tikai apm. 540 kalorijas.

Beidzot rodas jautājums, ar kādiem uztura līdzekļiem mēs vislabāk apmierināsim organisma prasības pēc C vītāmīna?

Mūsu izmeklēšanas rezultāti rāda, ka tas vislabāk izdarāms ar kartupeļiem, kāpostiem un kāļiem, ņemot vērā tos daudzumus vītāmīna, ko šie produkti satur un kas redzams iepriekšējās tabulās. Saskaņā ar tagadējiem uzskatiem pieaugušam cilvēkam jādabū dienā 20—40 mg C vītāmīna.

Piem., ja pat vēlā pavasarī dienā patērējam ap 400 g kartupeļu, tad mēs jau ar kartupeļiem vien esam nepieciešamo C vītāmīna daudzumu ieguvuši. Ja patērējam ap 150 g skābo kāpostu vai 100 g

kāļu, tad ar katru minēto produktu dabūjam ap 30 mg C vītāmīna.

Sevišķa vērība piegriežama upēņu, zemeņu un aveņu sulām, kas, kā redzējām, lietišķi iegūtas, satur lielus daudzumus vītāmīnu, un tie uzglabājas tanīs ilgu laiku nebojājoties.

Sevišķi lielus daudzumus vītāmīnu satur savvaļas rožu šķietaugļi kā svaigi, tā arī žāvētie, uz ko jau iepriekš aizrādīts.

Pārdošanā dabūjams arī tīrs C vītāmīns (Cebion, Redoxon, Cantan), kas pagatavots sintētiski, iekšķīgai lietošanai tabletēs un iešļirkšanai zem ādas ampulās. Ikdienišķai lietošanai šādi C vītāmīna preparāti nav ieteicami aiz tā iemesla, ka tīrais C vītāmīns zarnās, kur ir sārmaina reakcija, ļoti viegli šķeļas un organisms to šādā veidā tikpat kā neizmanto. Turpretim dabiskās uztura vielas līdz ar C vītāmīnu satur aizvien arī aizsargvielas un citus vītāmīnus, kas to stabilē, un organisms to var izmantot.

Minētie preparāti ir gan ļoti vērtīgi un droši līdzekļi skorbuta, hemofilijas un citu C vītāmīna avītāmīnōžu dziedināšanai, t. ir tad, kad organisms, nedabūdam ar uzturu pietiekošus daudzumus C vītāmīna, jau nopietni saslimis un vītāmīns vajadzīgs lielākos daudzumos. Tad minēto preparātu šķīdumus iešļirc tieši asinīs.

Pieteikts fakultātē 1936. g. 25. maijā.

Über den Gehalt der lettländischen Nahrungsmittel an Vitamin C.

E. Zariņš und C. Putniņa.

(Zusammenfassung.)

Als Ergebnis der Nachprüfung der bekanntesten chemischen Methoden der C-Vitamin-Bestimmung (Tillmans, Birch-Harris und Ray, Bessey-King, Devjatnin-Doroschenko, Siebert) ist ein Verfahren ausgearbeitet worden, nach dem Bestimmungen des in lettländischen Lebensmitteln zu verschiedenen Jahreszeiten enthaltenen C-Vitamins ausgeführt wurden. Auch wurden Versuche darüber angestellt, wie der Vitamin-gehalt von der Lagerung, Verarbeitung und Erhitzung der Lebensmittel abhängt. Die mittlere C-Vitaminmenge in den verschiedenen Lebensmitteln ist in einer Tabelle niedergelegt.

Unser Verfahren der C-Vitamin-Bestimmung.

Eine gewisse Menge des zu untersuchenden Stoffes zerkleinert man schnell und möglichst gründlich mit einem Messer aus rostfreiem Stahl, Horn oder Holz, gießt 60 cm^3 5% Essigsäure hinzu und kocht 10 Minuten in einem Kohlensäurestrom. Die Minuten zählt man vom Beginn des Siedens. Darauf wird schnell abgekühlt durch Einstellen des Erlenmeyer-Kolbens in kaltes Wasser, wobei aber der Kohlensäurestrom nicht unterbrochen wird. Nach dem Abkühlen wird der Kolbeninhalt durch ein Tuch in einen Meßkolben von 100 cm^3 geseiht. Den Rückstand auf dem Tuch wäscht man mehrfach mit kleinen Mengen Essigsäure und preßt ihn schließlich stark aus. Der ausgepreßte Rückstand kann, falls nötig, noch einmal mit 5% Essigsäure ausgekocht werden, um ihm alles C-Vitamin zu entziehen.

Dem bis zur Marke mit 5% Essigsäure aufgefüllten Meßkolben entnimmt man 10 cm^3 des Auszuges, fügt 0,4 g. gepulvertes Calciumcarbonat hinzu und schüttelt durch. Sodann versetzt man die Flüssigkeit mit 5 cm^3 einer 5% neutralen Bleiacetatlösung, schüttelt wieder durch und filtriert. Geht das Filtrieren langsam,

wie es oft bei Pflanzenauszügen vorkommt, so tue man es im Kohlensäurestrom. 10 cm³ des klaren Filtrats werden sodann mit 5 cm³ 80%-Essigsäure versetzt (pH der Flüssigkeit gleich 2,5) und mit einer 0,001 n Lösung von 2,6-Dichlorphenol-Indophenol titriert.

Versuche haben jedoch erwiesen, daß eine vorherige Fällung mit Bleiacetat nicht immer notwendig ist, und zwar dann, wenn in der gefällten Lösung dieselbe C-Vitaminmenge erhalten ist, wie in der ungefällten. Daher empfehlen wir jedesmal zu prüfen, ob die Fällung mit Bleiacetat nicht zu umgehen ist. Sind die Pflanzenauszüge sehr trübe, so ergibt einfaches Filtrieren durch Papier, was übrigens gewöhnlich verhältnismäßig lange dauert, kein klares Filtrat. Doch erhält man oft das Filtrat ganz blank nach der Behandlung eines solchen trüben Auszuges mit Bleiacetat. Auch ist die Färbung der Flüssigkeit nach solch einer Fällung bedeutend heller als vorher. Die 0,001 n 2,6-Dichlorphenol-Indophenol-Lösung bereiten wir nach Bessey und King, und zwar nur auf einige Tage. Aufbewahrt wird sie an einem kühlen und dunklen Ort. Ihr Titer wird nach Tillmans mit 0,001 n Mohrschen Salz festgestellt.

Das eben beschriebene Verfahren kann man bei stark gefärbten Auszügen leider nicht anwenden. In diesem Fall gibt die Titration nach Siebert sehr gute Ergebnisse, doch ist sie recht unbequem, da man mehrfach titrieren muß, um genaue Zahlen zu erhalten. Wir haben die Methode ein wenig abgeändert und titrieren in saurer Lösung bei einem pH=2,5; auch benutzen wir keine Zentrifuge, sondern nur gewöhnliche größere Probegläser. 5 cm³ Nitrobenzol überschichtet man mit Wasser und der nötigen Menge Essigsäure, damit pH gleich 2,5 wird. Dann fügt man mit einer Pipette den essigsäuren Auszug hinzu, wobei man darauf achtet, daß die Spitze der Pipette beständig in die Flüssigkeit tauche. Wichtig ist es auch, daß das Nitrobenzol dabei nicht aufgerührt werde, weil sonst leicht eine Emulsion entstehen kann. Beim Titrieren beobachtet man das Einfließen der Farbstofflösung, um nach Möglichkeit sofort über die vorhandene Vitaminmenge urteilen zu können. Dieses läßt sich leicht erreichen, wenn man gegen eine weiße Unterlage sieht: die einfließende Farbstofflösung sieht nämlich bedeutend dunkler aus, als der Auszug selbst. Wenn sich die Titrierlösung langsam zu entfärben beginnt, verschließt man das Glas mit einem Stopfen und neigt es mehrere Male hin und her, ohne jedoch das Nitroben-

zol aufzurühren, um den Farbstoff in der ganzen Lösung zu verteilen. Darauf schüttelt man, jedoch vorsichtig, damit keine Emulsion entstehe. Dann stellt man das Probeglas aufrecht, beobachtet die Färbung des Nitrobenzols und vergleicht sie mit der Farbe reinen Nitrobenzols in einem gleichen Glase. Das Vergleichen soll möglichst sofort geschehen, da die Farbe bald verblaßt, und der Übergang von grünlich in gelblichrot nicht mehr deutlich wahrgenommen werden kann. Bei dieser Arbeitsweise bildet sich keine Emulsion, und daher ist das Zentrifugieren überflüssig. Es genügt, die erhaltenen Resultate einmal durch eine zweite Titration zu überprüfen. Im Gegensatz zu Siebert halten wir die Titration für beendet, wenn die grünliche Farbe des Nitrobenzols gerade in eine rötliche umgeschlagen ist. Dieser erste Übergang ist auch am schärfsten zu beobachten. Auf diese Weise titrieren wir auch gefärbte mit Bleiacetat behandelte Auszüge.

Es wurden die Methoden von Schlemmer, Bleyer und Cahnmann sowie von J. E. Jacobsen zur Bestimmung des C-Vitamins in der Milch nachgeprüft. Die Versuche ergaben, daß beide Arbeitsweisen gleich gute Resultate ergeben, doch muß man bei der Methode von Schlemmer, Bleyer und Cahnmann genau auf die vorgeschriebenen Zeiten achten. Daher ist die Methode von J. E. Jacobsen bequemer.

Nach ihr haben wir den C-Vitamingehalt in Milchproben aus den Rigaschen Molkereien bestimmt: im Herbst sind in 100 cm³ Milch 0,92 bis 1,69 mg C-Vitamin enthalten, im Frühjahr jedoch nur 0,34 bis 1,18 mg. Hierbei ist noch zu bemerken, daß Sonnenlicht ungünstig auf den Vitamingehalt einwirkt. Diesen Einfluß beobachtet man schon in der verhältnismäßig kurzen Zeit, deren man bei der Jacobsenschen Methode benötigt. Daher muß die Milch während der Aufbewahrung und der Analyse sorgfältig vor Licht und hauptsächlich vor grellem Sonnenlicht geschützt werden.

Laboratorium f. Lebensmittelchemie.

Literätura.

1. P. Karrer, F. Zehender, *Helv. chim. Acta* 16, 701, 1933; H. v. Euler, P. Karrer, F. Zehender, *Helv. chim. Acta* 17, 157, 1934.
2. F. Micheel, *Angew. Chem.* 46, 533, 1933.
3. N. Bezssonoff, *Chem. Zentralbl.* 4, 566, 1923.
4. P. Karrer, *Monatsh. f. Chem. u. verw. T. anderer Wissenschaften* 66, 367, 1935.

5. J. Tillmans, P. Hirsch, W. Hirsch, *Z. f. Unters. d. Lebensmittel* 63, 20, 1932.
6. J. Tillmans, *Z. f. Unters. d. Lebensmittel* 54, 33, 1927. J. Tillmans, P. Hirsch, E. Reinshagen, *Z. f. Unters. d. Lebensmittel* 56, 272, 1928.
7. J. Tillmans und Mitarbeiter, *Z. f. Unters. d. Lebensmittel* 60, 34, 1930; 63, 1, 21, 241, 267, 1932; 64, 11, 1932; 65, 145, 1933; *Biochem. Zeitschr.* 250, 312, 1932.
8. J. Tillmans, P. Hirsch, Fr. Siebert, *Z. f. Unters. d. Lebensmittel* 63, 21; 64, 14, 1932.
9. J. Tillmans, P. Hirsch, W. Hirsch, *Z. f. Unters. d. Lebensmittel* 63, 11, 1932.
10. O. Rygh, *Angew. Chem.* 45, 307, 1932.
11. J. Tillmans, *Z. f. Unters. d. Lebensmittel* 64, 18, 1932.
12. J. Tillmans und Mitarbeiter, *Z. f. Unters. d. Lebensmittel* 63, 20, 275, 1932.
13. Chr. Bomskow, *Methodik der Vitaminforschung*. Leipzig, G. Thieme, 1935, 280.
14. J. Tillmans, P. Hirsch, R. Vaubel, *Z. f. Unters. d. Lebensmittel* 65, 159, 1933.
15. J. Tillmans, P. Hirsch, W. Hirsch, *Z. f. Unters. d. Lebensmittel* 63, 14, 1932.
16. J. Tillmans, P. Hirsch, Fr. Siebert, *Z. f. Unters. d. Lebensmittel* 63, 24, 1932; R. Strohecker, R. Vaubel, *Angew. Chem.* 49, 666, 1936.
17. F. Micheel, *Angew. Chem.* 47, 550, 1934.
18. T. Reichstein und Mitarbeiter, *Helv. chim. Acta* 16, 561, 1933; 17, 510, 1934.
19. T. Reichstein, Grüssner, Oppenauer, *Helv. chim. Acta* 16, 1019, 1933.
20. T. Reichstein, Grüssner, *Helv. chim. Acta* 17, 311, 1934.
21. F. Micheel, *Naturwiss.* 22, 206, 1934.
22. J. Tillmans, P. Hirsch, J. Jackisch, *Z. f. Unters. d. Lebensmittel* 63, 241, 1932.
23. L. Michaelis, *Praktikum d. physikal. Chem.* Berlin, J. Springer, 1926.
24. J. Tillmans und Mitarbeiter, *Z. f. Unters. d. Lebensmittel* 63, 4, 1932; 65, 146, 1933.
25. Fr. Siebert, *Inaugural-Dissertation*, Frankfurt a. Main, 1931.
26. *Handbuch der Lebensmittelchemie*, A. Bömer, A. Juckenack, J. Tillmans, B. 2. Zweiter Teil, 1553.
27. J. Abelin, *Z. f. analyt. Chem.* 102, 151, 1935.
28. J. Abelin, *Z. f. analyt. Chem.* 102, 153, 1935.
29. W. A. Dewjatnin, W. M. Deroschenko, *Biochem. Zeitschr.* 280, 118, 1935; *Woprosy pitaniija* 4, 106, 1935.
30. Jarussowa, Tomaschewskaja, *Woprosy pitaniija* 5, 79, 1936.
31. T. Schlemmer, B. Bleyer, H. Cahnmann, *Biochem. Zeitschr.* 254, 187, 1932.
32. J. E. Jacobsen, *Z. f. Unters. d. Lebensmittel* 69, 306, 1935.

Par ģipša sēra izmantošanas problēmu.

(Saīsināts habilitācijas darbs.)

Arvids Veidemanis.

Ievads.

Vēl samērā nesēn, drusku vairāk kā priekš 10 gadiem par ģipša sēra satura izmantošanas problēmu ķīmijas literatūrā varēja atrast galvenā kārtā tikai patentu aprakstus. Žurnālos iespiestu zinātnisku darbu bija samērā maz. Beidzamos desmit gados zinātnisku darbu krājums ir ievērojami pieaudzis. Jaunie pētījumi par šo problēmu ir devuši daudz vērtīgu atziņu. Neskaidrība, kas valdīja vecā literatūrā, lielā mērā ir izklaidēta.

Ja sērskābes iegūšanas problēmas attīstību attēlotu ar kādu likni, izlietojot tās konstruēšanai datus par ikgadus publicēto darbu skaitu, tad šādā līknē būtu redzams lūzums, kas atbilst pasaules kara sākumam; sākot ar šo momentu problēmas attīstības gaitā iestājas straujš temps.

Pasaules karš radīja lielas pārmaiņas visās rūpniecības nozarēs. Karš uzstādīja rūpniecībai jaunas prasības un radīja jaunus apstākļus šo prasību izpildīšanai. Uzņēmumu ražošanas spējai vajadzēja vairākkārtīgi palielināties, bet apstākļi, kādos šai pastiprinātai ražošanai bija jānotiek, ievērojami pasliktinājās aiz darba spēka, transportlīdzekļu, jēlvielu un citu materiālu trūkuma. Tas deva impulsu zinātnieku darbam. Centieni pēc jaunām atziņām un metodēm, kas atļautu sliktākos apstākļos strādāt ar lielāku intensitāti kā pirms tam, vainagojās ar lieliem panākumiem.

Teiktais lielā mērā attiecināms uz vācu ķīmiķu darbību, kam šinī darbā piegriezta sevišķa vērība aiz tā iemesla, ka savāktie materiāli it īpaši iegūti no pieejamākās vācu literatūras. Vācu ķīmiķi uz viņiem uzstādītiem jautājumiem deva spīdošas atbildes daudzās

rūpniecības nozarēs. Zinātnieku enerģija sevišķi koncentrējās ap sērskābes problēmu, jo šis produkts ir viens no ķīmijas pamatproduktiem, bez kuŗa liela daļa ķīmijas rūpniecību nav spējīga eksistēt. Ne par velti sērskābes rūpniecību sauc par ķīmijas pamatrūpniecību. Sērskābe ir nepieciešams produkts daudzos metallurģiskos procesos, bez sērskābes nav iespējama mākslīgo mēslu, ziepju, tauku, minerāleļļu, stikla, papīra, neorganisko un organisko krāsvielu, spridzināmo un neskaitāmu citu vielu ražošana. Vācija, ko pasaules kaŗš nostādīja izolētā stāvoklī, vienā rāvienā zaudēja visas ārzemju jēlvielas un līdz ar to arī tās, kas bija nepieciešamas sērskābes rūpniecībai; sāpīgākais tai bija Spānijas pirītu zaudējums. Bez sērskābes nebija iedomājama kaŗa materiālu ražošana. Vācijas eksistence bija likta uz spēli. Lai kaŗu varētu turpināt, steidzīgi bija jāatrod pašu zemē vielas, kas varētu aizstāt zaudētos pirītus. Uz saucienu pēc iekšzemes jēlvielām atsaucās vācu ķīmiķi. Sīvā cīņā ar ārkārtīgām tehniskām grūtībām vācu zinātnieki radīja jaunus paņēmienu sērskābes ražošanai, lietojot kā izejvielu pašu zemē lielos daudzumos sastopamo ģipsi. Pasaules kaŗa beigas aizslīdēja tālāk, kaŗa upuŗu skaits ievērojami pieauga. Dīvi no pasaules kaŗa laikā radītajiem paņēmienu izradījās dzīvei spējīgi arī miera laikos; nāves ieroči pārvērtās par dzīvības veicinātājiem faktoriem. Viens no tiem ir I. G. krāsu fabrikas ammōnija sulfāta ražošanas paņēmiens, otrs Bayer'a ģipša sērskābes un cementa iegūšanas paņēmiens.

Straujais temps, kas bija uzsākts kaŗa laikā jauno problēmu pētīšanai, turpinājās arī pēckaŗa gados. Un sevišķi beidzamajos gados tas it kā palicis straujāks sakarā ar līdz šim vēl nepiedzīvotu saimniecības depresiju. Sauciens pēc neatkarības no ārzemju jēlvielām pāriet no vienas valsts otrā. Visur novērojami meklējumi pēc pašas zemes materiālam vērtībām. Zinātnieku rosība ir liela dažādu problēmu pētīšanā. Arī ģipša sērskābes izmantošanas jautājums no jauna ir ieguvis savu pievilcīgumu. Beidzamajā laikā daudz interesantu darbu ir devuši poļu un krievu zinātnieki. Pēdējie savus pētījumus izdarījuši sakarā ar savas valsts rūpniecības pārbūvi. Viņu zinātniskajos darbos ir novērojama jauna darba principa lietošana: kāda jautājuma apstrādāšanai nodibinās veseli zinātniski kolektīvi, kuŗu sastāvā ir četras un vairāk personas.

Tas, kas pašlaik notiek Vācijā, slēpj sevī lielas varbūtības ne tikai pašai Vācijai, bet arī visai pasaulei. Lielais entūziasms¹, kas

pārņēmis vācu tautu un izpaužas nelokāmā gribā kalpot savai tēvijai, ir liels dzinējspēks, kas citiem un arī mums lielā mērā jāievēro. Arī mūsu ausīm jādzird vācu ķīmiķu sauciens. Mūsu latviešu sētā daudz kas ir atrodams, kas savienojumā ar augstākas koncentrācijas darba enerģiju spēj pārvērsties par lielām vērtībām, tautas labklājības faktoriem. Sava darba enerģija mums jākoncentrē uz savām samērā mazvērtīgām jēlvielām un jāpārvērš tās augstvērtīgos galaproduktos. Ko citi dabū no augstvērtīgām izejvielām, mums jāiegūst no mazvērtīgām. Ģipsis, kas pieder pie mūsu dabas bagātībām un atbilst 57,5% sērskābes, varētu pārvērsties par Latvijas rūpniecības ievērojamu faktoru, ja būtu atrasta laba metode tā saimnieciskai izmantošanai. Valsts budžetā parādītos ievērojams ienākuma postenis.

Par Latvijas ģipša krājumiem savā laikā interesējās mūsu nenogurstošais izrakteņu pētnieks Latvijas Universitātes profesors E. Rozenšteins². Savā 1932. g. publicētajā darbā „Kārtu raksturojums un grupējums ģipša atradnēs Stopiņu-Salaspils un Nāves salas apvidū“ autors apraksta savus ģipša slāņu mikroskopiskos un ķīmiski-analitiskos pētījumus. Šeit atrodami norādījumi par mūsu ģipša sastāvu un īpašībām. Viņa otrā, īsi priekš nāves, 1932. gadā izdotajā darbā „Latvijas derīgo izrakteņu pētīšana un izmantošana“³ mēs atrodam par mūsu tematā ietilpstošo izrakteni — ģipsi šādus datus. Ievērojamākā lauztuve no seniem laikiem ir Nāves sala, kur pašlaik sezonā lauž ap 20 vagonu ģipša dienā. Vecākie statistikas dati ziņo, ka 1882. gadā pa jūru pārvadāti 2.000.000 pudī (32.000.000 kg) un pa dzelzceļiem ap to pašu laiku 22.910 pudī (366.560 kg) ģipša. Vislielāko daudzumu ģipša (1.300.000 pudu (20.800.000 kg) gadā) noņēma Pēterpils. Vislielākie ģipša krājumi atrodas Stopiņu-Salaspils un Nāves salas rajonā. Pirmā rajona lauztuves ar 1859. gadā nodibināto ievērojamo J. Celma firmu piegādā ģipsi P. Bēma ģipša fabrikai. No otra rajona ģipsis nokļūst Rīgas cementfabrikā C. Ch. Schmidta A/S.

Ģipša problēmas pētīšana noritējusi trijos virzienos. Pie pirmā virziena pieskaitāmi darbi, kuŗos ģipsi pārstrādā ammōnija sulfātā. Galvenā loma šeit apmaiņas reakcijai starp ģipsi un ammōnija karbonātu. Otrais virziens mēģina noskaidrot iespēju no ģipša iegūt SO₂, SO₃ un sērskābi. Ģipša termiskā disociācija un ģipša nepilnīga reducēšana ir tās reakcijas, uz kuŗām pamatojas šā virziena darbi. Trešais virziens aptver paņēmienu, kas kā gala produktu

dod kalcija sulfidu (CaS), sērūdeņradi (H_2S) un sēru (S). Darba gaitu šeit nosaka ģipša pilnīgas reducēšanas reakcija. Robežlīnijas starp atsevišķiem virzieniem nav visur stingri novelkamas, tās vietām izplūst. Ir sastopami paņēmieni, kas pieder pie vairākām grupām.

Apskatāmās problēmas pirmās pēdas pēc vācu literatūras datiem saredzamas jau labi agri. Pagājušā gadsimtena sākumā, 1807. gadā, Austrijas pilsētiņā Nussdorfā kā starpproduktu gatavoja ammōnija sulfātu, ko tālāk pārstrādāja ammōnija chlorīdā. Tanī laikā šai fabrikai bija diezgan ievērojama loma Eiropas kontinentā, tās ražošanas spēja bija 500 centneru (25.000 kg) gadā. Ap gadsimtena vidu vairāki pētnieki: Tilghman's, Kuenzi's Köhsel's, V. Seckendorf's, Margueritte's u. c.⁴ liek priekšā lietot ģipsi sērskābes ražošanai. Profesors Francis Fišers⁵ ieteica ģipša pārstrādāšanu sērskābē iesākt dīkā stāvošām cementfabrikām. Viņa priekšlikums bija ģipsi iepriekš reducēt par CaS , no šā sulfida iegūt sērūdeņradi, kuŗu Claus'a krāsnīs sadedzināt par SO_2 un tālāk pārvērst par sērskābi. Otrs zinātnieks prof. Diehl's⁶ ieteica sērskābes ražošanai lietot ģipsi maisījumā ar šķidriem stāvceļļu sārņiem. Lielu pētīšanas darbu uzsāka Bādenes sodas un anilīna krāsu fabrika (BASF). Vesels stats pirmklasīgu ķīmiku strādāja priekšzīmīgi iekārtotās laboratorijās. Problēmas pētīšanai ziedoja milzīgus naudas līdzekļus. Šā intensīvā darba rezultāts bija Nekarn-cimernā uzbūvētā fabrika, kas ieguva sēru no ģipša un ogļu maisījuma.

Trijos virzienos raidītā zinātnieku enerģija praktiskus rezultātus deva tikai pirmajos divos. Ammōnija sulfāta iegūšanas grupā izkristalizējās Bādenes krāsu fabrikas (BASF) paņēmieni, SO_2 iegūšanas grupā pazīstamais „vorm. Bayer & Co“ krāsu fabrikas ģipša-cementa paņēmieni. Abi tie, kā jau minēts, ir piedzīvojuši mūsu dienas. Pirmais savus milzīgos ammōnija sulfāta daudzumus ražo apmaiņas reakcijas ceļā no ģipša, ammōnjaka un ogļskābes. Otrais iegūst SO_2 un vērtīgu blakusproduktu cementu, apdedzinot rotējošās krāsnīs ģipša, mālu un ogļu maisījumu. Ar blakusprodukta vērtīgumu izskaidrojami šā paņēmiena lielie panākumi un spēja dzīvot normālā konjunktūrā. Gaišu liecību par abu šo paņēmienu lielo nozīmi Vācijas ķīmijas rūpniecībā nodod B. Waesser'a⁷ sērskābes ražošanas rokas grāmatā iespiestie vācu iestāžu statistikas dati. 1926./27. gadā mākslīgu mēsļu ražošanai ir patērēts apmēram 610.000

t slāpekļa (1928./29. g. apm. 900.000 t), no tām 365.000 t saistīts ammōnija sulfāta veidā. Gandrīz viss $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ daudzums (apm. $1\frac{3}{4}$ milj. t) iegūts no ģipša.

Arī citās valstīs ģipša sēra izmantošanas jautājums pieņem reālas kontūras. Anglijā Synthetic Ammonia and Nitrates Co, Billinghamā, lielos apmēros ražo ammōnija sulfātu no ģipša, (1929. g. 200 t dienā). Vācijā izstrādāto paņēmieni lielo praktisko vērtību saskatījusi arī Padomju Krievija, kas atspoguļojas tās literatūrā. P. B u d n i k o v s⁸ 1934. gadā ziņo par kādu jaunbūvējamu fabriku pie Artjomovskas, kas no ģipša ražosot 400.000 mucu cementa un 33.100 t sērskābes (monohidrāta) gadā.

Patentēs it īpaši izcelta paņēmieni tehnoloģiskā puse. Par ķīmiskām reakcijām, temperatūrām un koncentrācijām tās satur ļoti nabadzīgus aizrādījumus. Žurnālu literatūra jau dod noteiktākus datus par šiem ģipša pārstrādāšanas procesa faktoriem. Ievēribu ģipša problēmas pētīšanā ir izpelnījušies B. N e u m a n n's⁶, F. M a r t i n's un O. F u c h s's⁹, E. R i e s e n f e l d s¹⁰, H. H o f f m a n n's un W. M o s t o v i č s¹¹, I. A d a d u r o v s¹²⁻¹⁶.

Problēmas attīstības gaita.

(Literatūras pārskats.)

No literatūrā minētajiem darbiem izcelsim tikai dažus. Vispirms tos, kas vislabāk raksturo augšā minētās klasifikācijas trīs grupas; otrkārt tos, kuŗos saskatījām ierosinājumus saviem mēģinājumiem. Pirmajā grupā ietilpst darbi par ģipša pārstrādāšanu ammōnija sulfātā uz apmaiņas reakcijas pamata starp ģipsi un ammōnija karbonātu. Šinī grupā uzmanību saista K. B o s c h'a¹⁷, B. N e u m a n n'a¹⁸⁻¹⁹ un B. W a e s e r a²⁰ darbi.

Pirmais savos referātos, kas noturēti Bunzena biedrībā un dabas pētnieku kongresā par sintētiska ammōnjaka pārstrādāšanu mākslīgos mēslos izcīlu vēribu piegriež apmaiņas reakcijai starp ģipsi un ammōnija karbonātu. Šīs reakcijas praktiskā realizēšanā liela loma ģipša iedūļkošanai un radušos kalcija karbonāta mazgāšanai vajadzīgajam ūdens daudzumam, kas atkarīgs no ietvaicēšanas izdevumiem un NH_3 zudumiem. Paņēmienu izstrādāšanā lielas grūtības radīja kalcija karbonāta filtrēšana un tā tieksme

nosēsties uz aparāta sienām blīvu slāņu veidā. Merzeburgas un Opavas fabriku gada produkcija sasniedz 300.000 t N, ko ar ģipša starpniecību pārvērš par amonija sulfātu.

B. Neumann's¹⁸⁻¹⁹ (1921.), strādājot ar tīrām izejvielām (CaSO_4 , CO_2 , NH_3), mēģina noskaidrot gaitu un iznākumu apmaiņas reakcijai $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{CaSO}_4 \rightleftharpoons \text{CaSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ dažādās amonija karbonāta koncentrācijās un temperatūrās. Teorētiska kalkulācija rāda, ka šī reakcija norit pilnīgi jau stipri atšķaidītos šķīdumos (99,97% iznākuma 18° C temperatūrā, 99,55% 35° C temperatūrā). Mēģinājumi ar $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ un 4, 2, 1, $\frac{1}{2}$ n amonija karbonāta šķīdumiem teorētiskos aprēķinus neattaisnoja pilnā mērā. Reakcija, kas vienas stundas laikā sasniedz gandrīz līdzsvara stāvokli, deva $\frac{1}{2}$ normālā šķīdumā iznākumu — 83,7%, 4 normālā — 85,0%. Šo nesaskaņu autors izskaidro ar dažādi aprēķinātām CO_3^{2-} un SO_4^{2-} koncentrācijām teorētiskā un praktiskā iznākumā izvērtēšanā un ģipša un amonija sulfāta dvīņsāļu (singenita) rašanos. Mēģinājumi ar $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ deva iznākumu 92,0%, ar anhidrītu — 89,6%. Temperatūras ietekmi pētījot, autors konstatēja $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gadījumā iznākuma un reakcijas ātruma palielināšanos temperatūrai pieaugot: 18° temperatūrā — 83,0%, 38° temperatūrā — 86,1%, 50° temperatūrā — 85,8%. Pēdējais skaitlis mazāks aiz tā iemesla, ka tuvojās amonija karbonāta sadalīšanas temperatūra 58°. Tālāk autors mēģina noskaidrot iespēju iegūt amonija sulfātu ar reakciju $2\text{NH}_4\text{OH} + \text{CaSO}_4 \rightleftharpoons (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2$. Patentliteratūrā jau agrāk uzpeldēja doma iegūt $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ no ģipša un gāzes ūdens tiešā ceļā, bez CO_2 ievadīšanas. Ja augšā minētā reakcijā izdotos $\text{Ca}(\text{OH})_2$ šķīdību nospiegt zem CaSO_4 šķīdības ar OH^- ionu palīdzību, tad $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ iegūšana būtu realizēta ļoti vienkāršā veidā. Praktiskie mēģinājumi deva negatīvu atbildi. Teorētiskos skaitļus iespējams sasniegt tikai stipri atšķaidītos šķīdumos, kas praksei pilnīgi nepiemēroti (decinormālā šķīdumā iznākums — 33,39%).

B. Waeser's²⁰ (1930.) min amonija sulfāta pašizmaksu, pārrēķinātu 1 t N, divos gadījumos. Vispirms, kad $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ tiek ražots no H_2SO_4 . Šinī gadījumā pašizmaksa ir RM. 240,40. Otrkārt, kad $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ tiek iegūts no ģipša. Pašizmaksa tad ir RM. 132,85. Autors apraksta francūža Baud'a paņēmieni un domā, ka tas praksē cietis neveiksmi. Pierādījumu viņš redz tanī apstākļī, ka franču pilsēta Saint Chamat nodomājusi celt fabriku pēc vācu

I. G. A./S. licences. Bayer'a cementa paņēmiena lielo nozīmi autors illūstrē ar Leverkusenas fabrikas ražošanas spēju.

Gads	Jelvielu patēriņš	Ražojums
1925. . .	7.450 t anhidrita un 5.970 t ģipša dulķa	7.700 t klinkera
1926. . .	20.840 t anhidrita un ģipša dulķa	12.570 t klinkera
1927. . .	24.094 t ģipša un ģipša dulķa	14.830 t klinkera 624.343 RM vērtībā
1928. . .	22.919 t ģipša un ģipša dulķa	19.054 t klinkera

Tālāk Waeser's apstājās pie kara laikā Vācijā uzbūvētām fabrikām Nekarcimernā, Valbekā, Bernburgā. Apskatīts arī Diehl'a paņēmiens, pie kuŗa sīkāk pakavēsimies vēlāk. Šinī vietā tikai atzīmēsim, ka B. Waeser's, pretēji vēlāk minētajam B. Neumann'im, dod ļoti labu atsauksmi par šo paņēmienu un nostāda to blakus Bayer'a paņēmienam. Beidzot, autors uz skaitļu materiāla pamata atzīst, ka NH_3 saistīšanas problēma ar saviem lieliem pānākumiem, sāk apēnot ammōnjaka sintezes problēmu. Tā, piemēram, NH_3 saistīšana par $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ izmaksā, kā jau augšā minēts, 24 feniņus par 1 kg N pēc vienas un 13,3 feniņa pēc otras (ģipša) metodes, bet sintetiska NH_3 pagatavošana prasa 24,3 vai 21,8 feniņa par 1 kg N.

Otrā grupā pēc augšā uzstādītā sadalījuma ietilpst darbi par ģipša nepilnīgo reducēšanu, iegūstot tādā ceļā SO_2 , SO_3 , H_2SO_4 . Kalcija sulfāta disociācijas reakcija norit samērā augstā temperatūrā (pāri 1200°C), tādēļ tās izlietošana praktiskiem mērķiem ir stipri apgrūtināta. Vajadzīgs liels siltuma patēriņš. Meklēja pēc lētākiem, saimnieciskākiem līdzekļiem. Ģipša nepilnīgas reducēšanas ceļā mēģināja atbrīvot ģipsī ieslēgto sēru, iegūstot to SO_2 veidā. Ģipša nepilnīgai reducēšanai ir lietots liels daudzums dažādu reducētāju līdzekļu visos trīs agregātveidos. Reakcijas veicināšanai ir lietotas arī dažādas piedevas, kā Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 saturošas vielas, NaCl un citas. Piedevu lietošana zinātniekus pāvedināja uz domām blakus kārotiem sēra savienojumiem izmantot arī atlikumā esošo CaO , saistot to kādā vērtīgā blakus produktā. Tā pamazām izauga pazīstamais Bayer'a paņēmiens, kuŗa blakus produkts — portlandcements pat kļuva par galveno produktu.

H. Hoffmann's un W. Mostovičs^{11, 21} (1909.) pētī CaSO_4 disociācijas procesu. Līdz 1200° ģipsis nemainās, pēc tam sadalās par kalcija oksīdu un sērskābes anhidrīdu. Disociācijas pakāpe ir

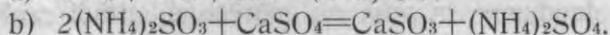
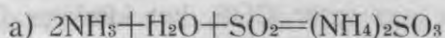
atkarīga no karsēšanas ilguma un temperatūras. 1360° temperatūrā ir novērojama kušana, 1400° temperatūrā emaljai līdzīgs atlikums sastāv no CaO un CaSO₄ maisījuma mainīgā daudzumā. Autori arī mēģināja CaSO₄ sadalīt SiO₂ klātbūtē. Sadalīšanās sākas 1000° C temperatūrā, beidzas 1250° C temperatūrā. Ir iespējamas šādas reakcijas: $\text{CaSO}_4 + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3 + \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ un $2\text{CaSO}_4 + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_4 + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$. Karsējot CaSO₄ ar Fe₂O₃, konstatēta šās piedevas ierosinātāja ietekme CaSO₄ sadalīšanās procesā. Sākums 1100°, beigas 1250° temperatūrā. Ierosinātais ir reakcijā radītais ferrīts, kas ir pastāvīgs vēl 1500° temperatūrā.

F. Martin's un O. Fuchs's⁹ (1922.) publicē lielāku darbu par SO₂ iegūšanu no sārzmazņu sulfātiem un Fe resp. FeS. Šis darbs ir viens no interesantākiem šinī grupā. Tas arī deva ierosinājumu izmēģināt ģipša reducēšanai FeS un pirītu, pēdējo tādēļ, ka no šās vielas jau iegūst sērskābi. Piejaucot ģipsi, varētu lielā mērā aiztaupīt svešzemju jēlvielu — pirītu. Reducējot CaSO₄ ar Fe, pilnīga reducēšana notiek 750° temperatūrā divdesmit minūtēs. Reakcijas gaitu raksturo nolīdzinājums: $12\text{CaSO}_4 + 37\text{Fe} = 4\text{Ca}_3\text{Fe}_4\text{O}_9 + 12\text{FeS} + 3\text{Fe}_3\text{O}_4$. Nepilnīgo CaSO₄ reducēšanu ar Fe, kušanas rezultātā atdalās SO₂, autori attēlo ar šādām reakcijām. Sākumā dominē tikko minētā reakcija; paceļoties temperatūrai FeS iedarbojas uz CaSO₄ pēc nolīdzinājuma $23\text{CaSO}_4 + 16\text{FeS} = 4\text{Ca}_3\text{Fe}_4\text{O}_9 + 11\text{CaS} + 28\text{SO}_2$; kalcija sulfids (CaS), CaSO₄ un Fe₃O₄ no iepriekšējās reakcijas dod ferrītu un SO₂ pēc $7\text{CaS} + 29\text{CaSO}_4 + 16\text{Fe}_3\text{O}_4 = 12\text{Ca}_3\text{Fe}_4\text{O}_9 + 36\text{SO}_2$; beidzot, FeS un Fe₃O₄ (pie pietiekoša Fe daudzuma) stājas reakcijā: $\text{FeS} + 3\text{Fe}_3\text{O}_4 = 10\text{FeO} + \text{SO}_2$. Uzsvējama FeS aktīvā loma reducēšanas procesā. Elementārā sēra atdalīšanos, CaSO₄ reducējot ar Fe, autori izskaidro ar reakciju $2\text{CaS} + \text{SO}_2 = 2\text{CaO} + 3\text{S}$. Ferrīta sastāvs ir 3CaO · 2Fe₂O₃, un šo produktu autori stingri definē.

Zināma nesaskaņa starp teoriju un eksperimentu vedama saakarā ar sēra atdalīšanos ($\frac{1}{8}$ d. no kopējā sēra). Arī tas apstāklis, ka mēģinājumi izdarīti N₂ atmosfērā, būtu uzskatāms par reakcijas līdzsvara traucējumu. No tehniskā viedokļa ievēribu pelna sekojošais: 1) Tā kā ferrīts reģenerējas par metāllisku Fe un CaO reducētāju gāzu atmosfērā, reducētājs neiet zudumā. 2) CaSO₄ 900° C temperatūrā pietiekoši ātri sadalās. 3) Iegūtā SO₂ koncentrācija 10—15% ir pietiekoši liela, lai atmaksātos tālāka pārstrādāšana. 4) Tehnisku nozīmi varētu arī iegūt CaSO₄ karsēšana

ar pirītu un dzelzsoksīdu. Piecas daļas ģipša, viena daļa pirīta un trīs daļas Fe_2O_3 , karsētas $900\text{--}950^\circ\text{C}$ temperatūrā, īsā laikā deva 87% kopsēra kā SO_2 un 10% kā elementāru sēru. Process ir atkarīgs no izejmateriālu tīrības.

H. Molitor's²²⁻²³ (1924.) sniedz pārskatu par ģipša sēra pārstrādāšanu sērskābē. Minam šo darbu tādēļ, ka tas satur īpatnēja Bambach'a paņēmiena aprakstu. Bambach'a paņmiens balstās uz divām parādībām: uz ģipša disociāciju 1400°C temperatūrā un Boné un Schnabel'a atrasto bezliesmas degšanas procesu. Apdedzinot ģipsi gabalos, rodas prāvi ietaupījumi uz malšanas konta. Kādā citā tā paša autora darbā minēts detaljēts Bambach'a paņēmiena apraksts. Sīki iztirzāta bezliesmas degšanas procesa (flammenlose Oberflächenverbrennung) gaita. Šā principa saprātīga lietošana uzskatāma par šā paņēmiena galveno ekonomisko faktoru. CaSO_4 sadala termiskas disociācijas ceļā ($\text{CaSO}_4 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{SO}_2 + \text{O}$), nelietojot nekādas piedevas. Vajadzīgās augstās temperatūras sasniegšanai, kuŗa parasti saistīta ar lielu kurināmā patēriņu, šinī gadījumā kalpo bezliesmas degšanas process. Šis degšanas process nenotiek vis brīvā telpā, bet gāzes un gaisa maisījums tiek iesprostots sikos kanāļos, kādi rodas kaudzē sakrautā porainā, ugunī izturīgā materiālā un šinīs kanāļos sadeg bez liesmas. Bambach's savu paņmienu realizē vienkāršā, asprātīgā veidā: porainas ugunī izturīgas masas lomu viņš liek izpildīt pašam apdedzināmam materiālam, gabalainam ģipsim. Apdedzināšanu izdara ar gāzes un gaisa maisījumu. Reakcijas masā notiek pilnīga siltumenerģijas pārvēršana ķīmiskā. Bambach's no ģipša iegūto SO_2 tālāk pārstrādā pēc šādas schēmas:



CaSO_3 patērē cellulozas fabrikas, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ lauksaimniecība par mēslošanas līdzekli. Salīdzinot Bambach'a paņmienu ar pazīstamo I. G. krāsu fabrikas (agrāk BASF) ammōnija sulfāta iegūšanas paņmienu, kuŗa schēma līdzīga augšā minētajai ar to starpību, ka SO_2 vietā lieto CO_2 , autors atzīst, ka pirmajam piemīt lielākas priekšrocības: liels reakcijas ātrums, nav temperatūras ierobežojumu, jo var strādāt pat 100°C temperatūrā (pēc BASF paņēmiena — 50°C) un nav NH_3 zudumu. No citiem autora aprakstītiem paņmienu atzīmēsīm vispirms Basset'am piede-

rošo, kurš ģipsi apdedzina divos gājienos: pirmajā, ģipsi maisītu ar māliem un ogli, pūšot maisījumam ūdenstvaikus cauri, otrā, atlikumu no pirmās apdedzināšanas maisītu ar kalcija oksīdu, un iegūst cementu. Pēc I. Auzies ģipsi 800—1500° temperatūrā karsē ar Fe_2O_3 un iegūst SO_2 , pēc Prior'a ģipša un kurināmā maisījumam pūš gaisu cauri, iegūstot pēc vēlēšanās sulfidus, oksīdus vai karbonātus. Pēc uzņēmuma „Metallbank u. Metallurg. Ges.“ paņēmiena SO_2 iegūst no anhidrīta un $\frac{3}{4}$ teorētiska daudzuma koksa, izdarot apdedzināšanu ģenerātorā ar rotējošiem ārdiem. Beidzot atzīmēsīm vēl paņēmieni, pēc kuŗa uz ģipsi 90° C temperatūrā iedarbojas ar MgO , iegūstot MgSO_4 , no kuŗa karsēšanas ceļā, lietojot kā reducētāju koksu, atdala SO_2 (6—7% tilpuma).

W. J. Müller's²⁸ (1925.) referē par vairākiem ģipša sēra iegūšanas paņēmieniem, sniedz vienu no pilnīgākiem Bayer'a paņēmiena aprakstiem ar termokīmisku pamatojumu. Šis pamatojums izteikts divās formulās. I. $\text{CaSO}_4 = \text{CaO} + \text{SO}_2 + \text{O} - 116,36 \text{ cal}$. II. $\text{CaSO}_4 + \text{C} = \text{CaO} + \text{SO}_2 + \text{CO} - 87,36 \text{ cal}$. Ar Nernsta formulas palīdzību reakcijai I. aprēķināta reakcijas temperatūra 1590° C, reakcijai II. — 800° C. Apmēram 800° C temperatūrā notiek arī CaSO_3 disociācija; šis apstāklis pavedināja uz domām cementa ražošanas procesā CaCO_3 vietā ievest CaSO_4 un ogli. Jaunam maisījumam vajadzēja izturēties līdzīgi parastajam, kā jaunieguvums nāktu vēl klāt SO_2 . Pozitīvie laboratorijas mēģinājumi, pārnesti fabrikas apstākļos, deva pēc intensīva ilggadīga darba pazīstamo Bayer'a paņēmieni. Ražošanas process pakļauts šādiem noteikumiem: 1) Jēlvielas (ģipsis, māli, ogles) koncentrētas SO_2 gāzes iegūšanai ievēd rotācijas krāsnī sausā veidā. 2) Krāsns atmosfērai jābūt vāji oksidētajai, citādi gāzes satur COS , bet klinkers CaS . 3) Vajadzīgais C daudzums ir puse no teorētiskā, citādi reakcija norit pārāk enerģiski un CaS rašanās noved masu līdz kušanai. Vairāk samazināt C daudzumu nelietderīgi: maisījumā pārsvaru gūstošais CaSO_4 arī rada masas sakušanu. Bayer'a uzņēmums divās 50 m gaŗās ($2\frac{1}{2}$ m \odot) rotācijas krāsnīs spēj ikmēnešus ražot 3000 t klinkera un 2800 t SO_3 . Paņēmiena saimniecisko nozīmi raksturo šādi skaitļi: 136 t anhidrīta dod 84 t klinkera ar hidraul. modulu 2 un 98 t sērskābes. Vācijas cementa produkcija 1912. gadā bija 7.150.000 t. Ja 1913. g. ražota sērskābe 1.727.000 t daudzumā būtu ražota pēc šā paņēmiena, tad līdz ar to iegūtu 1.500.000 t cementa, kas ir tikai apmēram $\frac{1}{5}$ daļa no gada ražas.

B. Neumann's⁶ (1926.) dod kritisku pārskatu par daudziem SO₂ iegūšanas paņēmieniem. Galveno vērību piegriež paņēmienam, kas no ģipša un oglēm dažādu piedevu klātbūtē (SiO₂, māli, Fe₂O₃) iegūst SO₂ un vērtīgus blakusproduktus, min arī vairāku jau atzīmtu autoru darbu saturu. Aizrāda uz augstām ģipša sadalīšanas temperatūrām, saistītām ar lielu kurināmā patēriņu. Ieteic izmantot dzelzs stāvceplu sārņu siltumu, kuŗu Vācijā lielais vairums. Mēģinājumi ar sintētiskiem sārņiem un ģipsi deva 1350° temperatūrā 91,7% sēra iznākumu, 1460° temperatūrā 95,0%; ar dabiskiem — 1350° temperatūrā — 85,8%, 1470° temperatūrā — 91,4%. Kā kurināmo līdzekli sārņu izmantošanā ieteic lietot stāvceplu gāzi, metallurģisko fabriku atkritumu produktu. Siltumtechnisks aprēķins rāda, ka 10 kg sārņu spēj sadalīt 1 kg ģipša, pie kam tiek patērēts 1 cbm gāzes. Autors neatzinīgi izsakās par Diehl'a sārņu izmantošanas paņēmieni, kuŗš CaS oksidēšanai šķidros sārņos ievēd kalcija sulfātu un reakcijas veicināšanai pūš gaisu cauri. Pārbaudīšanas nolūkā izdarīti mēģinājumi un konstatēts, ka tikai 1/3 daļu sēra iespējams izmantot SO₂ veidā, pārējais sērs gaisa ievadīšanas dēļ paliek kā CaSO₄ neizmantots. Diehl'a iedomātās reakcijas: $\text{CaS} + \text{O} + \text{CaSiO}_3 = \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{S}$; $\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$; $\text{CaS} + 3\text{CaSO}_4 + 4\text{CaSiO}_3 = 4\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{SO}_2$ nenorit tik gludi.

I. Adadurovs¹²⁻¹⁶ ar līdzstrādniekiem (1930.) nododas dažādu vielu katalitiskas ietekmes pētīšanai. Šā autora darbi mani pamudināja izmēģināt ģipša reducēšanas procesā dažādus katalizātorus. I. Adadurovs nostāda ģipša sēra izmantošanas problēmu moderno teoriju apgaismojumā, lietojams kā pētījumu ieroci rentgenogrāfiju un jaunākos atzinumus par molekulu uzbūvi. Bayer'a paņēmiena ievēšanai Krievijas rūpniecībā piešķir lielu nozīmi. Sevišķi lielus panākumus no tā varētu gaidīt Donbaseina industriālīzācijā: 2000 km lielais attālums no Uralu pīrītiem, milzīgi turienes ģipša krājumi un cementa trūkums ievērojami veicinātu paņēmiena ievēšanu dzīvē. Pamatojoties uz Jander'a atziņām par cietu vielu disociāciju un Tammann'a izteiktām domām par iekšējo difūziju un tās sakaru ar absolūto kušanas temperatūru, kuŗa dēļ ģipša disociācijas sākums iespējams jau ļoti zemā temperatūrā 300°—685°, izdarīti mēģinājumi ar dažādiem katalizatoriem, kas ierosinātu ģipša disociāciju zemākās temperatūrās. Katalizatoru izvēlē autori ņēma vērā šādas domas. Katalizators var ierosināt katalizējamā vielā ķīmiskās pārmaiņas, to aktīvēt tikai tādā

gadījumā, ja tas izstaro vienāda garuma viļņus ar šo vielu. Ar Chvolson'a formulas un rentgenografiskas analīzes palīdzību aprēķina to viļņu garumu, kas satur CaSO_4 disociācijai vajadzīgo enerģiju. Katalizātori ar viļņu garumu no 4114—2576 Å ārdā CaSO_4 molekulā Ca saites, dodot zemās temperatūrās tikai SO_3 . Viļņi ar garumu 2576—1545 Å skar S saites, reakcijas produktos parādās SO_3 un SO_2 . Viļņi zem 1545 Å augstākās temperatūrās ietekmē O saites, atbrīvojot SO_2 . Vispirms izmēģināja atsevišķus katalizātorus, kuriem bija kopējas līnijas ar vienu kādu CaSO_4 molekulas atomu — Ca, S vai O. Mēģinājumi ar Ca specifiskiem katalizātoriem Ag_2O un Na_2O apstiprināja izteiktos uzskatus. Tabula rāda CaSO_4 noārdīšanos procentos ar SO_2 un SO_3 kā reakcijas produktiem. Temperatūra 700° C.

Katalizators	SO_2 %	SO_3 %
$\text{CaSO}_4 + \text{SiO}_2$	—	15,10
$\text{CaSO}_4 + \text{SiO}_2 + 1\% \text{Ag}_2\text{O}$	—	16,44
$\text{CaSO}_4 + \text{SiO}_2 + 3\% \text{Ag}_2\text{O}$	3,22	17,24
$\text{CaSO}_4 + \text{SiO}_2 + 6\% \text{Ag}_2\text{O}$	8,96	15,00
$\text{CaSO}_4 + \text{SiO}_2 + 1\% \text{Na}_2\text{O}$	3,10	19,33
$\text{CaSO}_4 + \text{SiO}_2 + 3\% \text{Na}_2\text{O}$	6,05	21,48
$\text{CaSO}_4 + \text{SiO}_2 + 6\% \text{Na}_2\text{O}$	4,85	20,09

Jau samērā zemā temperatūrā ir sasniegta ievērojama sadaļšanās pakāpe. Na vilnis, kā lielāku enerģijas daudzumu saturošs, dod lielākus skaitļus. Tā kā šie katalizātori satur arī S un O specifiskos viļņus, tad gala produktos reprezentēti arī SO_2 , katalizatora Ag gadījumā lielākā daudzumā, jo šis katalizators satur vairāk S un O kopēju viļņu. No S spec. katalizātoriem minams Mg, atoma O katalizātoriem — ZnO un WO_2 . Karsējot maisījumu $\text{CaSO}_4 + \text{SiO}_2 + 3\% \text{WO}_2$ (WO_2 aprēķināts pēc CaSO_4 daudzuma) divās stundās 700° C temperatūrā iegūts 31,55% sēra SO_3 veidā. SO_2 daudzums, salīdzinot ar SO_3 , ir samērā mazs, kas izskaidrojams ar to, ka, lai gan O uzbudina, saite pārtrūkst tur, kur vajadzīgs mazāk enerģijas, t. i. pie Ca atoma ar SO_3 kā skaldproduktu. Tālāk ir izdarīti pētījumi ar katalizātoriem, kas reizē aktivē divus un pat visus trīs CaSO_4 atomus. No pirmajiem minami Al, Cu, Mo, Bi, no otrajiem — Fe, Co, MnO_2 , Cr, Sn un Sb. Sevišķu ievērību

pelna Cr. Lai gan līnijas sakrīt ar attiecīgām Ca, S un O atomu līnijām, šis elements neuzrāda disociācijai vajadzīgo enerģijas daudzumu, tādēļ mēģinājumos, izdarītos zemās temperatūrās, tas izturās inerti. Pētījumi pierāda, ka manāmu termisku disociāciju iespējams radīt jau 600° temperatūrā; maisījums $\text{CaSO}_4 + \text{SiO}_2 + 6\% \text{MnO}_2$ jau 500° temperatūrā dod 17,15% SO_3 . Noteiktā temperatūrā ir novērojama katalizatoru maksimālā ietekme, kas pieder pie katalitisku reakciju raksturīgām īpašībām. Novērota arī katalizatoru aktīvēšana. Pamatojoties uz viļņu garumu un rezonances potenciālu, ir iespējams apmēram noteikt disociācijas temperatūru. Turpmākos darbos (1932.) autors savu uzmanību veltī ģipša sadalīšanas procesa pētījumiem augstākās temperatūrās. Reakcija starp ģipsi un SiO_2 , dzelzs vai alumīnija oksīda klātbūtē, pretēji vēlāk citētā Terres'a uzskatam, pieskaitāma tipiskām katalitiskām reakcijām (ietekmju aditivitātes trūkums); silikāti, alumīnāti un ferrīti rodas sekundārā reakcijā, kuŗa seko ģipša termiskai, katalizatoru ierosinātai disociācijai. Turpinot iesāktos mēģinājumus ar WO_2 augstākās temperatūrās, ir iegūti šādi rezultāti. Maisījums $\text{CaSO}_4 + \text{SiO}_2 + 3\% \text{WO}_2$ 900° temperatūrā pēc 2 stundām dod 38,73% SO_2 , 1000° temperatūrā 60,44%, 1100° temperatūrā 100%. Karsējot šo pašu maisījumu 1100° temperatūrā pēc 30 minūtēm iznākums ir 82,35%, pēc 1 stundas — 96,33%.

Chrōma oksīds (Cr_2O_3), kas zemākās temperatūrās izturējās kūtri, augstākās izrāda (pretēji Marchal'a uzskatam) lieliskas katalitiskas spējas, kuŗu dēļ šis katalizators var atrast plašāku lietošanu ķīmijas rūpniecībā ģipša sadalīšanas procesos. Cr_2O_3 iedarbība pēc 2 stundām

Temperatūra	dod $\text{SO}_2 + \text{SO}_3$ —	%	no teorētiski iespējamam
700°		12,50	
800°	"	21,49	"
900°	"	26,48	"
1000°	"	80,10	"
un 1100°	"	100,00	"

Pēc 1/2 stundas 1100° temperatūrā ģipša sadalīšanās jau saņiegusi 90,29%, pēc 1 stundas — 100%. Tālāk autors, lietojot grafisko aktīvācijas siltuma noteikšanas metodi, noskaidro ģipša sadalīšanās procesa gaitu tanīs gadījumos, ja karsē $\text{CaSO}_4 + \text{SiO}_2$, $\text{CaSO}_4 + \text{SiO}_2 + 3\% \text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{CaSO}_4 + \text{SiO}_2 + 3\% \text{WO}_2$. Konstruē likni, kas attēlo ātruma konstantes atkarību no temperatūrās (lg K

atkarību no $\frac{1}{T}$). Ja ir darīšana tikai ar vienu reakciju, kā, piem., CaSO_4 disociāciju, šī līkne ir taisna līnija, ja ar vairākām, tad līkne uzrāda lūzumus. Konstruētās līknes parādīja vienu lūzumu, kas liecina par divām fazēm: CaSO_4 termisko disociāciju un silikātu un citu savienojumu rašanās reakciju. Pirmajā fazē no 700—900° ar aktivācijas siltumu 9500 cal visos gadījumos disociāciju ierosina kristallu režģa elementu iekšējā kustība, otrā fazē no 900—1100° ar aktivācijas siltumu 41550 cal maisījumā, saturošā SiO_2 , 57600 cal, maisījumā, saturošā SiO_2 un Cr_2O_3 , 26500 cal maisījumā, saturošā SiO_2 un WO_2 , notiek tipiska katalitiska reakcija. — Autora mēģinājumi ar ķīmiski tīru ģipsi un piedevām (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3) sniedz vēl vienu pierādījumu par to, ka šeit darīšana ar katalitisku reakciju. Šā autora darbu serijas noslēgumā minēti mēģinājumi, kas rāda atsevišķu komponentu ietekmi uz ģipša disociāciju dažādās temperatūrās. Šie rezultāti sakopoti tabulā; karsēšanas ilgums — 2 stundas; skaitļi izteic CaSO_4 disociācijas pakāpi procentos:

Temperatūra	CaSO_4	$\text{CaSO}_4 + \text{SiO}_2$	$\text{CaSO}_4 + 3\% \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaSO}_4 + 5\% \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaSO}_4 + 3\% \text{Cr}_2\text{O}_3$
700°	—	0	1,8	2,3	5,23
800°	—	3,37	6,1	3,0	5,50
900°	—	12,25	9,4	3,2	6,87
1000°	0,64	16,65	10,2	4,0	20,65
1100°	2,8	29,79	11,4	9,2	36,54
1200°	30,53	60,89	14,7	28,2	82,42

Līdz 1100° Fe_2O_3 ir aktīvāks par Al_2O_3 . — Slēdzieni. 1) Līdz 900° C disociāciju noteic režģu elementu kustība. 2) Līdz 900° C piemaisījumu klātbūte stipri ietekmē reakciju. 3) Aktivācijas siltuma lēciens no 9500 cal uz 35—48000 cal 1000°—1200° C temperatūrā runā par procesa rakstura krasu maiņu. 4) Mēģinājumi ar dažādām piedevām neuzrāda aditivitātes likumību, kā arī silikātu, ferītu un chrōmītu rašanās neiespējamība dod pamatu apgalvojumam, ka piemaisījumiem ir katalizatoru loma bezūdens, ķīmiski tīra ģipša disociācijas procesā.

E. Terres²⁴ (1931.) runā par ģipsi kā jēlvietu ķīmijas rūpniecībā. Atstāsta ģipša sērskābes un sēra iegūšanas vēstures attīstību, sevišķi apstājoties pie pasaules kara laikā izstrādātiem pa-

nēmieniem. Agrāk pētītām ģipša sadalīšanas reakcijām vēl pašlaik ir ievērojama loma metallurģiskos un ģenerātorā gāzes procesos, sastādot atsevišķas fāzes sarežģītā reakciju kompleksā. Autora tīra ģipša disociācijas sākumu atzīmē 1200° temperatūrā, 1360° temperatūrā gāzes spiediens ir tikai 60 mm Hg staba. Dabiskais ģipsis, kas satur piemaisījumus, jau 1250° temperatūrā uzrāda 1 atm. spiedienu. Pamatojoties uz Hoffmann'a, Mostowitsch'a un Cobb'a darbiem, ir izdarīti mēģinājumi ar SiO₂ piemaisījumu ģipsim dažādās proporcijās. 1200° C temperatūrā ir novērojams lūzums ģipša sadalīšanās liknēs, kas norāda uz jaunu savienojumu rašanos. Tas apstāklis, ka trīskomponentu sistēmā atdalītās gāzes spiediens ir atkarīgs no SiO₂ daudzuma, runā par to, ka bez gāzes fāzes vēl iespējamas tikai divas fāzes; cietā fazē tādā gadījumā sagaidāma cietu šķīdumu rašanās. Līdzīgu ainu rāda sistēma CaSO₄ un Al₂O₃.

Noslēdzot ģipša problēmas attīstības vēsturi, pāriesim pie trešās, beidzamās nodaļas par CaS, H₂S un S iegūšanu ģipša pilnīgas reducēšanas ceļā. Arī šeit reducēšanai izlietotas visdažādākās vielas visos agregātu stāvokļos. Kā svarīgākais reducētājs tomēr uzskatāms ogleklis akmeņogļu veidā.

H. Hoffmann's un W. Mostowitsch's¹¹ (1911.) raksta par CaSO₄ reducēšanu ar CO un C. Oglekļa oksīda strāvā reakcija norit: $\text{CaSO}_4 + 4\text{CO} = \text{CaS} + 4\text{CO}_2$; šī reakcija ir noderīga CaSO₄ tīrības noteikšanai. Sākums starp 680° un 700°, straujais ritums starp 750 un 850°, beigas 900° temperatūrā. Oglekļa iedarbības sākums N₂ atmosfērā 700° temperatūrā, starp 800—900° ir novērojama strauja reakcija, 1000° temperatūrā beigas. CaS, karsēts oksidētājā H₂O tvaikus nesaturošā atmosfērā, dod atlikumā 73% CaSO₄ un 27% CaO, pie kam gāzes fazē pāriet 32% visa sēra SO₂ veidā, kas izskaidrojams ar reakciju starp CaSO₄ un CaS.

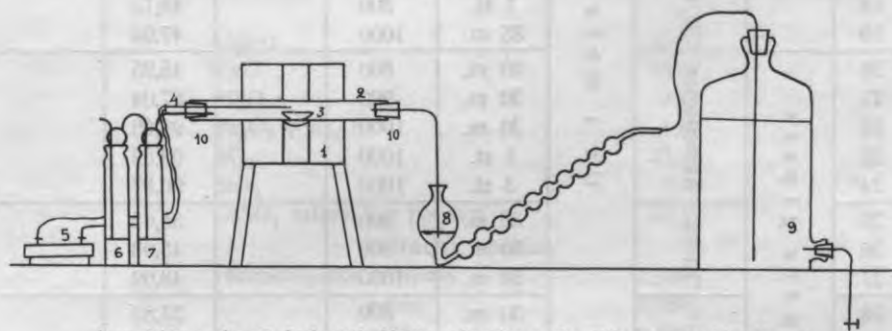
E. Riesenfeld'a¹⁵ (1921.) pētījumi deva man ierosinājumu lietot ģipša reducēšanai akmeņogli, antracītu, kūdru. Riesenfeld's vispirms apskata vairāku pētnieku (Berthier'a, Köhnel'a, Clauss'a, Baranoff'a, Hildt'a) darbus, kuŗu pamatā ir reakcijas: $\text{CaSO}_4 + 2\text{C} = \text{CaS} + 2\text{CO}_2$ un $3\text{CaSO}_4 + 4\text{H}_2\text{S} = 3\text{CaS} + 4\text{SO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Tehnisku realizējumu šīs reakcijas atrada kara laikā. Autors, pētījot C iedarbību uz ģipsi no 480° līdz 1000° temperatūrās, konstatē: 860° temperatūrā pēc 5 stundām C—12,0%, CaSO₄—16,4%, CaS—71,6%; 1000° temperatūrā pēc 3 stundām — C—11,9%, CaSO₄—

—5,7%, CaS—82,4%. Komponentu C, CO un CO₂ daudzumi atrodas līdzsvarā pēc $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$. Reakcijas schēma šāda: $\text{CaSO}_4 + 3\text{C} = \text{CaS} + \text{CO}_2 + 2\text{CO}$. Autors kopā ar M. Hesse pētīja CH₄ reducēšanas spējas. Novēroja, ka starp 800 un 1000° pēc pietiekoši ilga laika viss CaSO₄ pāriet kalcija sulfidā pēc $\text{CaSO}_4 + \text{CH}_4 = \text{CaS} + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. 1100° temperatūrā iestājas jauna reakcija $\text{CaS} + \text{H}_2\text{O} = \text{CaO} + \text{H}_2\text{S}$, ko pēc autoru domām veicina reakcijā radītais H₂O. Mēģinājumi ar CH₄ un H₂O tvaiku maisījumu apstiprināja šīs domas. 1200° temperatūrā pēc 60 min. ilgas karsēšanas, pārlaižot tanī laikā pār sakarsētu ģipsi CH₄ (5 mol. uz 1 mol. ģipša) maisījumā ar H₂O tvaiku (1 daļa CH₄ uz 16 d. H₂O), karsēšanas atlikumā nebija atrodams CaSO₄, bet gan 0,7% CaS un 99,3% CaO. Ja palielina ūdenstvaiku daudzumu, tad reakcijas gāzēs H₂S vietā parādās SO₂: $\text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SO}_2 + 2\text{H}_2$. Ja ūdens daudzums mazāks, rodas arī S, sērūdeņraža disociācijas ceļā (pie 1300° 47% S). — Beidzot ir izdarīti mēģinājumi tiešā ceļā no ģipša, oglekļa un H₂O tvaikiem iegūt CaO un gaistošus sēra savienojumus SO₂ un S, izmantojot šim mērķim tikko minēto ūdenstvaiku iedarbību uz CaS. Rēgulējot ūdenstvaika plūsmas ātrumu, 1200° temperatūrā ir sasniegti apmierinoši rezultāti. Atlikums, kas rodas šā procesa gaitā, nesatur vairs C: ūdenstvaiku iedarbībā rodas ūdensgāze. Iegūtā gāzē pārsvars pieder elementāram sēram, tikai 850-kārtīga ūdens pārākuma gadījumā SO₂ un S sastopami vienādos daudzumos. Izskaidrojums meklējams ūdensgāzes un SO₂ savstarpīgā iedarbībā.

Paša izdarītie mēģinājumi. Slēdzieni.

Pamudinājumi izdarīt ģipša reducēšanas mēģinājumus ar oglekli, kā jau minēts, man deva Hofmaņa un Mostoviča¹¹ (1911.) un Rīzenfelda¹⁰ (1921.) darbi. Pirmo divu autoru darbā atradu aizrādījumu par oglekļa teicamām reducēšanas spējām, kas parādās jau starp 800° un 900°, piedodot reakcijai strauju tempu. Trešā autora darbā minētais konstatējums, ka ģipsis 1000° temperatūrā oglekļa ietekmē sadalās tikai 82,4% apmēros, zināmā mērā it kā samazināja šā reducētāja labās īpašības. Savos mēģinājumos lietoju, kā reducējamo vielu, Latvijas neapdedzinātu un apdedzinātu ģipsi un, kā reducētājus līdzekļus, akmeņogles, antracītu, koksu, kūdru, koka ogles. Dažādi sastādītus ģipša un reducētāju maisījumus karsēju dažādās temperatūrās, sākot no 650° C un beidzot 1050° C temperatūrā, vai

nu atklātā platīna tīģelī vai Frēriča gāzes krāsnī. Šinī krāsnī iebūvēju kvarca cauruli, kurā arī notika ģipša un reducētāja maisījuma apdedzināšana. Apdedzināmo vielu ievietoju porcelāna silītē; kvarca cauruli abos galos noslēdzu ar gumijas aizbāžņiem, kuriem izbāzu cauri stikla caurules reakcijas gāžu izvadīšanai no reakcijas telpas. Gāzes tika absorbētas desmit bumbu caurulē ar jōda šķīdumu. Karsēšanas atlikumā noteicu radušos kalcija sulfidu pēc šādas vienkāršas metodes. Zināmu daudzumu vielas (apmēram 0,17 g) aplēju ar $n/10$ J šķīdumu (25—50 ccm), pielēju natrija acētāta šķīdumu (2,72 g NaOOCCH_3) un 30% etiķskābi (2 ccm). Vājā etiķskābā vidē, kuņas ūdeņraža iōnu koncentrāciju vēl vairāk nospieda pieliktais natrija acētāts (2 mol. NaOOCCH_3 uz 1 mol. CH_3COOH), no kalcija sulfida lēni izdalījās sērūdeņradis, kuņu jōds oksidēja par sēru. Sēra daļiņas atdalījās smalki dispersā veidā. Pie lielākas ūdeņraža iōnu koncentrācijas sēra daļiņas saiet lielākos gabalos un ieslēdz sevī daļu jōda šķīduma, un kalcija sulfida noteikšana šādos gadījumos paliek apšaubāma. Salīdzinot šo vienkāršo metodi, kas atļāva izdarīt analīzes lielākā skaitā, ar parasto kalcija sulfida noteikšanas metodi, izrādījās, ka pēc tās iegūtie rezultāti labi sakrīt ar rezultātiem, iegūtiem pēc parastās²⁶⁻²⁷ daudz vairāk laika prasošās metodes.



Aparātūra, kurā izdarīti ģipša pirmie reducēšanas mēģinājumi.

1. Frēriča gāzes krāsns. 2. Kvarca caurule. 3. Porcelāna silīte. 4. Pirometrs.
5. Milivoltmetrs. 6. un 7. Gaisa žāvējamaiss tornis. 8. Desmitbumbu caurule atējošo gāžu absorbcijai. 9. Mariotte'a pudele gaisa caursūkšanai. 10. Gumijas aizbāžņi.

Temperatūras mērīšanai lietoju Le Chatelier'a pirometru. Daži mēģinājumi izdarīti gaisa strāvā: pa karsēšanas laiku dzinu cauri sausu gaisu, lai varētu konstatēt degšanas gāžu novadīšanas ietekmi

1. tabula.

Ģipša reducēšana ar akmeņoglēm, kūdru, antracītu, koksu.

Tabula rāda ģipša sadalīšanās pakāpi procentos.

Nr. Nr.	Reducē- jamā viela	Reducētāji līdzekļi	Maisīju- ma sa- stāvdaļu attiecī- bas	Karsēšanas ilgums st., min.	Temperā- tūra °C	Karsēšanas laikā pie- vestais gaisa daudzums 1	Cik % CaSO ₄ pārvērsts par CaS	Cik % CaSO ₄ sēra pār- vērst par SO ₂	
1*	Jēlgipsis	Kokss	Uz 1 mōla CaSO ₄ — 3 mōli C	6 st.	1050		70		
2*				3 st.	800		46,68		
3*		Akmeņogles		1 st.	1000		87,09		
4				1/2 st.	800	6,0	1,88		
5				35 m.	1000	2,9	9,76		
6				2 st. 25 m.	700		26,20		
7				1 st. 40 m.	800		86,44		
8				50 m.	1000		94,73	1,07	
9				Antracīts	40 m.	800	3,0	2,83	7,02
10					1 st. 15 m.	1000	4,75	1,58	
11*		3 st.			1000		84,08		
12		2 st.			800		26,37		
13		45 m.			1000		28,21		
14		1 st. 30 m.			1000		95,10		
15*	Kūdra	30 m.	650		1,81				
16		45 m.	800	4,2	1,51				
17*		2 st.	1000		77,11				
18		1 st.	800		43,15				
19		35 m.	1000		47,94				
20	Apdedzināts ģipsis	Akmeņogles	30 m.	800		45,95			
21			30 m.	900		87,04			
22			30 m.	1000		99,09			
23			1 st.	1000		99,52			
24*		3 st.	1000		90,87				
25		Kūdra	30 m.	800		35,63			
26			30 m.	900		45,08			
27			30 m.	1000		48,02			
28		Antracīts	30 m.	800		23,82			
29			30 m.	900		59,69			
30	30 m.		1000		91,62				
31	1 st.		1000		95,53				
32	1 st.		1000		96,50				
33	Uz 1 mōla CaSO ₄ 1 mōls C		20 m.	1000		25,48	11,72		
34	30 m.	1000		28,37	13,50				
35	1 st. 15 m.	1000		24,65	15,32				

Ar * atzīmētie mēģinājumi izdarīti atklātā tīģelī. Pārējie slēgtā kvarca caurulē.

uz ģipša sadalīšanās procesu. Mēģinājumu rezultāti visi sakopoti 1. tabulā. Šinī tabulā ģipša un reducētāja daudzumi ņemti tādās attiecībās, kas atbilst reakcijām:

1. $\text{CaSO}_4 + 3\text{C} = \text{CaS} + \text{CO}_2 + 2\text{CO}$ (pilnīga reducēšana);
2. $\text{CaSO}_4 + \text{C} = \text{CaSO}_3 + \text{CO}$ (nepilnīga reducēšana).

Otrās reakcijas gala produkts CaSO_3 tālāk sabrūk vai nu pēc

- a) $4\text{CaSO}_3 = \text{CaS} + 3\text{CaSO}_4$ vai
- b) $4\text{CaSO}_3 = 4\text{CaO} + 4\text{SO}_2$.

Reakciju komponentu daudzumi, kā tas no tabulas redzams, izteikti mōlos. Lietojot par reducētājiem tādas vielas, kā akmeņogles, antracītu, kūdru, jēdziens „mōls C“ iegūst nenoteiktu raksturu, jo minētās vielas bez oglekļa kā reducētāja faktora satur arī ūdeņradi (apmēram 5% no organiskas masas). Šinī gadījumā ūdeņraža saturs nav ņemts vērā un pieņemts, ka akmeņogļu vai kūdras organiskā masa sastāv tikai no C. Pamatojoties uz reakcijas komponentu analizēm, ir aprēķināti to daudzumi mōlos.

Piemērs. Jāsastāda maisījums no jēlģipša un antracīta pēc nolīdzinājuma: $\text{CaSO}_4 + 3\text{C} = \text{CaSO}_4 + 2\text{CO} + \text{CO}_2$.

Firmas „Celms un Boehm“ Stopiņu lauztuves jēlģipša analīze:

	%
Ūdens	19,52
CaO	33,37
MgO	0,81
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	1,02
SO_3	43,77
SiO_2	0,74
CaSO ₄ saturs šinī paraugā	74,42

Antracīta analīze.

Hidroskopiska mitruma	1,59%
pelnu	5,26%
sēra	0,88%
Antracīta organiskā masa	92,27%

Pielīdzinot šo masu oglekļa (C) daudzumam, sastādām divas proporcijas. Saskaņā ar augšā minēto reakciju (1)

36 daļas oglekļa (3C) atbilst 136,13 daļām CaSO_4 (1 mōls CaSO_4)

92,27 daļas oglekļa (vai 100 d. antracīta) atbilst x daļām CaSO_4

$$x = 348,9 \text{ daļas } \text{CaSO}_4.$$

Atrastam daudzumam CaSO_4 uz jēlgīpša analīzes pamata iespējams aprēķināt atbilstošo daudzumu jēlgīpša pēc proporcijas:

74,42 daļas CaSO_4 atrodas 100 daļās jēlgīpša

348,9 daļas CaSO_4 atrodas y daļās jēlgīpša

$$y \approx 470.$$

Tā tad uz 100 daļām antracīta jāņem apmēram 470 daļu jēlgīpša (uz 1 daļu — 4,7 daļas), lai reducēšanas reakcija varētu noritēt pēc augšminētā nolīdzinājuma, kas uz 1 mōlu ģīpša prasa 3 mōlus C. Pēc minētās schēmas, ņemot palīgā izejvielu analīzes, aprēķināti visos mēģinājumos reakcijai vajadzīgo komponentu daudzumi. Tikai vēlākos mēģinājumos (3. tabula un citas) oglekli saturošu reducētāju aprēķināšanai pieņemts, ka organiska masa satur 80% C.

Ši mēģinājumu serija rāda, ka vislabākais reducētājs ir akmeņogles. 1000° C temperatūrā ģīpsis pilnīgi reducējas par CaS (Rizenfelda atrastais iznākums — 82,4%). Karsējot apdedzinātu ģipsi 900° C temperatūrā, CaS iznākums samazinās līdz apmēram 87%. 800° C temperatūrā šis iznākums ir apm. 46%. Pilnīgai reducēšanai vajadzīgais laiks samērā īss — 30 minūtes. Lietojot ģīpša reducēšanai kūdru vai antracītu, rezultāti pasliktinās. Kūdra pēc 30 minūtēm 1000° C temperatūrā dod tikai apm. pusi no akmeņogļu iedarbības rezultāta. Antracīts pēc 30 min. ilgas karsēšanas reducē 1000° C temperatūrā apm. 90%, 900° C — 60%, 800° C — 24% ģīpša par CaS. Kamdēļ šie trīs oglekli saturošie reducētāji līdzīgos apstākļos izturas dažādi, varētu izskaidrot ar to, ka pa karsēšanas laiku katrs no šiem reducētājiem dod dažāda sastāva destillācijas gāzes. Reducētājas destillācijas gāzes uzskatāmas kā tiešais ģīpša reducēšanas faktors, nevis ogleklis cietā fazē.

Atrodoties Martina un Fuksa pētījumu lielisko rezultātu ietekmē, izdarīju ģīpša reducēšanas mēģinājumus ar FeS un pirītu. Minētie autori pasvītīro šo vielu lielo nozīmi tehniskā ģīpša izmantošanas procesā. Diemžēl, nevaru savos mēģinājumos uzrādīt tādus rezultātus, uz kuŗu pamata varētu spriest par FeS un pirīta lietošanu teknikā. Rezultāti redzami 2. tabulā.

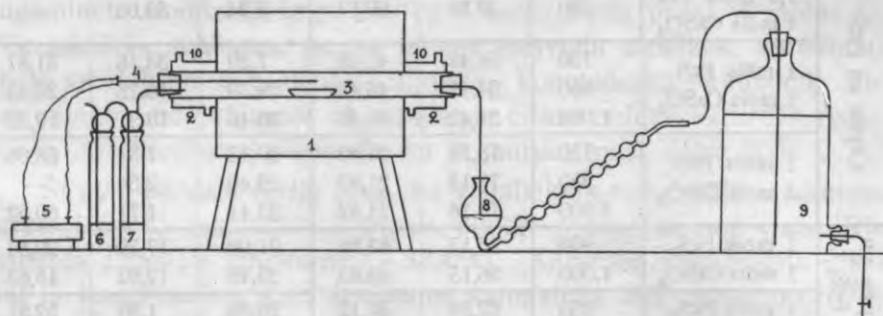
Beidzot, Adadurova pētījumi par katalizatoru nozīmi ģīpša sadalīšanās reakcijā ierosināja mani augšā minētos mēģinājumus papildināt ar katalizatoru piedevām. Tekošajā gadā šinī virzienā izdarīta rinda karsēšanas mēģinājumu. Katalizatorus tehniskos procesos lieto ļoti plašos apmēros. Sintētiskā NH_3 iegūšana ar katali-

2. t a b u l a.
Ģipša apdedzināšana FeS vai pirīta klātbūvē.
 Ievestā un atrastā sēra daudzumi aprēķināti procentos.

Reakcijas komponenti	Reakcijas komponentu attiecības	Temperatūra °C	Ievests sēra apdedzināmā maisījumā		Atrasts sēra apdedzinātā maisījumā		
			CaSO ₄ veidā	FeS vai FeS ₂ veidā	SO ₂ veidā	Sulfīda veidā	Sulfāta veidā
Ģipsis un FeS	1,8 mōla FeS 1 mōls CaSO ₄	750	39,88	60,12	5,24	50,60	—
	1 mōls FeS 1 mōls CaSO ₄	750	54,42	45,48	7,39	33,16	31,87
		950	54,42	45,48	29,39	16,28	26,43
	1 mōls FeS 3 mōli CaSO ₄	1.000	54,42	45,48	35,46	13,91	19,22
		750	78,18	21,82	10,13	7,81	68,06
		950	78,18	21,82	19,49	2,56	—
1.000	78,18	21,82	23,41	1,71	60,52		
Ģipsis un FeS ₂	1 mōls FeS ₂	950	36,15	63,85	21,99	17,79	29,54
	1 mōls CaSO ₄	1.000	36,15	63,85	25,49	12,92	15,63
	1 mōls FeS ₂	950	62,88	37,12	26,06	1,93	52,81
	3 mōli CaSO ₄	1.000	62,88	37,12	30,87	4,90	41,19

zātoru palīdzību ir viena no spīdošākām lappusēm ķīmijā. Ar cik lielām grūtībām saistīti katalitisku procesu pētījumi, par to tehniskās katalīzes vecmeistars A. Mittasch's²⁵ izsakās šādi. Ja arī pašlaik katalīzes laukā uz teorijas pamata ir iespējams vienkāršos gadījumos ar zināmu noteiktību pateikt, kāda viela varētu katalītiski iedarboties, tomēr vēl ilgi mums nebūs iespējams pareģot, kāds katalizātors ir tas labākais un kāds ir sasniedzamais reakcijas ātrums, kam praksē vislielākā nozīme. Beidzamā laikā arī ģipša reducēšanas problēmu sāka pētīt uz tehniskās katalīzes pamata. Krievu zinātnieks Adadurovs sevišķu vērību piegriezta katalizātoram Cr₂O₃, kam pēc viņa domām ģipša reducēšanas procesos varētu būt izcila loma. Izmēģinot vairākus katalizātorus, gribēju noskaidrot, kāds no tiem būtu vislabāk piemērojams tehniskai ģipša sēra iegūšanai. Mēģinājumu tehniskais izpildījums līdzīgs agrākajam, darba sākumā aprakstītajam, tikai karsēšanas apstākļi ievērojami uzlaboti tanī ziņā, ka Frēriha gāzes krāsniņas vietā lietoju paškonstruētu elektrisku krāsni ar Kantala stiepulī kā pretestību un cauruli no K masas kā karsēšanas telpu. Visaugstākā iespējamā temperatūra bija 1150° C. Kā reducēšanas objektu lietoju Latvijas apdedzinātu ģipsi ar 6,25% H₂O, 38,9% CaO un 54,80% SO₃. Reducējamās

vielas iesvars bija apm. divreiz lielāks. Pārējie apstākļi, kā at-
ejošās gāzes absorbcija, karsēšanas atlikuma analīze (saīsināta,
etiķskābā vidē titrējot jodu atpakaļ ar tiosulfātu), gaisa caursūkšana
pa karsēšanas laiku, palika tie paši. Atlikuma analīzes metodi vēl-
reiz pārbaudīju un atradu tās noderību karsēšanas rezultātu novēr-
tēšanai. Dažus agrāk izdarītos mēģinājumus atkārtāju, lai varētu
labāk salīdzināt tos ar mēģinājumiem jaunos karsēšanas apstākļos.



Aparātūra, kurā izdarīti ģipša vēlākie reducēšanas mēģinājumi.

1. Elektriskā krāsns. 2. Dzesinātāji sakarsēto caurules galu dzesēšanai. 3. Porcelāna silīte. 4. Pirometrs. 5. Milovoltmets. 6. un 7. Gaisa žāvējamais tornis. 8. Desmitbumbu caurule atejošo gāžu absorbcijai. 9. Mariotte'a pudele gaisa caursūkšanai. 10. Gumijas aizbāžņi.

Šo mēģinājumu rezultāti ir sakopoti sekojošās trijās tabulās. Ap-
skatot 3. tabulas skaitļus, redzam, ka reducētāja daudzums 1 mols
uz 1 mōlu CaSO_4 ir nepietiekošs pilnīgai reducēšanai. Karsēšanas
rezultāts no 900° līdz 1050°C temperatūrā ir puslīdz vienāds, apm.
41—47% ir reducēta CaSO_4 . Iznākums nepalielinās arī, ja karsē-
šanas laiku palielina. Pūšot gaisu cauri, reducēšanas procesu strauji
pasliktina. Iznākums tad ir tikai daži procenti CaSO_4 . Pieliekot
reducējamam maisījumam 3% chrōma, rezultātu nevar uzlabot.

4. tabulā ievietotie mēģinājumi atļauj secināt šādi: Reducētāja
daudzums 3 mōli C uz 1 mōlu CaSO_4 ir pietiekošs ģipša pilnīgai
reducēšanai. 1000°C temperatūrā ģipsis pilnīgi reducējas pēc vie-
nas stundas, 900° temperatūrā — pēc $1\frac{1}{2}$ stundas. Ja reakcijas tel-
pai cauri sūc gaisu, CaS saturs karsēšanas atlikumā krit; jo ilgāk
velkas šī procedūra, jo mazāks paliek CaS daudzums atlikumā,
bet par to jo vairāk pieaug SO_2 saturs atejošo gāžu fazē. SO_2 at-

3. tabula.

Apdedzināta ģipša reducēšana par CaS ar akmeņoglēm.
Apdedzināmā masa satur uz 1 mōlu CaSO₄ — 1 mōlu C.

Tabula rāda ģipša sadalīšanās pakāpi procentos.

№№	Karsēšanas ilgums st.	Temperatūra °C	Karsēšanas laikā caursūktais gaisa daudzums l	Reducēšanas procesā ar ģipsi ievestais sulfāta sērs			Katalizators
				reducējās par		neiegāja reakcijā	
				SO ₂	CaS		
1	1/2	900		0,55	43,86		
2	1/2	1000		0,73	44,15		
3	1	900		0,44	43,55		
4	1	1000		0,57	43,76		
5	1	1050		0,70	40,98		
6	1	900	3,8	1,31	1,58		
7	1	1000	4,0	7,80	3,40		
8	1	1050	5,9	4,08	1,08		
9	1 1/2	900		0,47	44,98		
10	1 1/2	1000		0,80	46,72		
11	1 1/2	900	3,8	1,71	2,15	94,51	
12	1 1/2	1000	3,3	10,86	6,33	83,93	
13	2	900		0,26	43,62		
14	2	1000		0,53	41,24		
15	2	900	4,4	1,57	2,37		
16	2	1000	5,9	7,98	3,19		
17	1 1/2	700		0,26	1,18	3% Cr ₂ O ₃	
18	1 1/2	800		0,37	14,70	"	
19	1 1/2	900		0,79	46,53	"	
20	1 1/2	900		0,08	44,34	"	
21	1 1/2	1000		0,91	43,52	"	
22	1 1/2	900	apm. 10	1,71	1,09	97,29	
23	1 1/2	1000	6—7	7,10	1,32	"	

dalīšanās izskaidrojama ar CaS iedarbību uz CaSO₄ pēc reakcijas: $\text{CaS} + 3\text{CaSO}_4 = 4\text{CaO} + 4\text{SO}_2$. Turpretim CaS iznākuma procenta ievērojamu samazināšanos, gaisam sūcoties caur, varētu izskaidrot ar aktīvu reducētāju gāzu aiznešanu no ģipša daļiņām līdz ar caurplūstošo gaisa strāvu. Mēģinājumi ar dažādiem katalizatoriem, pieliktiem ģipša un reducētāja maisījumam 3% daudzumā (no ģipša svara), visumā dod daudz labākus rezultātus nekā agrāk izdarītie reducēšanas mēģinājumi bez tiem. Šinīs agrāk izdarītajos mēģinājumos 800° C temperatūrai atrastie skaitļi svārstās ap 40—50%. Iepriecinošu ģipša sadalīšanās skaitli uzrāda Latvijas zaļais māls kā

4. tabula.

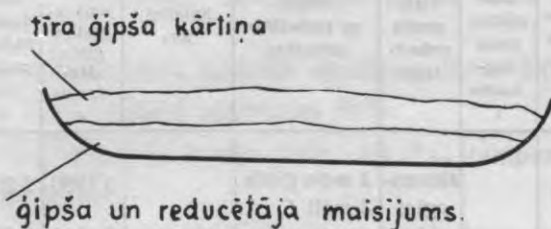
Apdedzināta ģipša reducēšana par CaS ar akmeņoglēm.
Apdedzināmā masa satur uz 1 mōlu CaSO₄ — 3 mōlus C.

Tabula rāda ģipša sadalīšanos procentos.

№№	Karsēšanas ilgums st.	Temperātūra °C	Karsēšanas laikā caursūktais gaisa daudzums 1	Reducēšanas procesā ar ģipsi ievestais sulfāta sērs			Katalizators
				reducējās par		neiegāja reakcijā	
				SO ₂	CaS		
1	1/2	900		0,40	23,11		
2	1/2	1000		0,76	73,37		
3	1	900		0,73	90,97		
4	1	1000		0,31	99,12		
5	1	1050		0,36	99,36		
6	1	1100		0,36	95,42		
7	1	900	3,5	0,95	84,29		
8	1	1000	3,8	4,99	77,42		
9	1	1050	5,4	18,94	65,45		
10	1 1/2	900		0,63	99,26		
11	1 1/2	1000		0,43	99,68		
12	1 1/2	900	5,5	2,53	74,98	23,48	
13	1 1/2	1000	ap 10	8,04	53,63	31,69	
14	1 1/2	1000	4,5	8,69	68,32	22,92	
15	2	900		0,29	97,15		
16	2	1000		0,28	100,40		
17	2	900	4,7	3,90	57,68		
18	2	1000	5,2	13,49	55,30	33,75	
19	1	800		0,87	42,97	30/0 MgO	
20	1	800		0,83	44,39	30/0 Al ₂ O ₃	
21	1	800		0,29	45,37	30/0 ZnO	
22	1	800		1,60	49,91	30/0 MnO ₂	
23	1	800		1,19	50,25	30/0 WO ₃	
24	1	800		1,31	59,29	30/0 Na ₂ SO ₄	
25	1	800		0,87	68,63	30/0 Fe ₂ O ₃	
26	1	800		0,87	70,08	30/0 zāja māla	
27	1	900		0,83	85,12	30/0 ZnO	
28	1	900		0,74	87,97	30/0 Na ₂ SO ₄	
29	1	900		0,65	88,27	30/0 WO ₂	
30	1	900		0,69	88,50	30/0 FeSi, Si, SiO ₂	
31	1	900		0,85	90,91	30/0 zāja māla	
32	1	900		0,49	91,94	30/0 Fe ₂ O ₃	
33	1	900		0,3	93	30/0 MnO ₂	
34	1	900		0,43	93,92	30/0 MnO ₂	
35	1	900		0,17	94,06	30/0 Al ₂ O ₃	
36	1	900		0,22	95,08	30/0 MgO	
37	1	1100		0,34	95,56	30/0 Cr ₂ O ₃	
38	1 1/2	700		0,50	13,76	"	
39	1 1/2	800		0,14	71,00	"	
40	1 1/2	900		0,47	99,28	"	
41	1 1/2	1000		0,73	99,34	"	
42	1 1/2	900	ap 6	0,72	96,69	4,11	
43	1 1/2	1000	4—5	2,47	88,03	"	

katalizators; 800° C temperatūrā pēc vienas stundas ģipša sadalīšanās sasniedz jau apm. 70%. Chrōma oksida ietekme zemās temperatūrās nav praktiski vērā ņemama: 700° C temperatūrā tikai apm. 14% ģipša pāriet kalcija sulfidā, lai gan 800° C temperatūrā pēc 1½ stundas jau sadalās 71% ģipša.

Beidzot, ir izdarīta vēl viena serija mēģinājumu. Apdedzināmo ģipša un reducētāja maisījumu, ievietotu porcelāna silītē, pārklāju ar kārtiņu tīra ģipša.



Silīte.

Kā reducētāju bez akmeņoglēm vēl lietoju koka ogles. Šādā veidā izdarītas apdedzināšanas deva rezultātus, kas parādīti 5. tabulā. Šo mēģinājumu serija rāda destillācijas gāzes ietekmi uz reducēšanas procesu. Divējādi skaitļi divās pēdējās ailēs nozīmē vienā gadījumā (augšējais skaitlis) CaSO_4 sadalīšanās pakāpi procentos, attiecinātu uz ģipša daudzumu, kas samaisīts ar reducētāju, neņemot vērā to daudzumu, ar kuŗu pārklāts šis maisījums; otrā gadījumā (apakšējais skaitlis) sadalīšanās attiecināta uz visu ģipša daudzumu, ieskaitot arī pārsedzēju ģipša kārtiņu. Augšējās rindas skaitļi norāda uz to, ka karsēšanas laikā atdalītās gāzes, izlaužoties tīrā ģipša segai cauri, arī tanī reducēja vienu daļu ģipša. Abu aiļu skaitļi izteic, ka reducētāju līdzekli iespējams daudz lietderīgāk izmantot (par apmēram 50%), ja sausas destillācijas gāzei dod iespēju ilgāk apskalot reducējamo vielu — ģipsi. Lai gan, pārklājot reducējamo maisījumu ar tīra ģipša kārtiņu, tiek ieviests otrtik un vēl vairāk ģipša reducēšanas procesā, kopējais ģipša sadalīšanās procents turas vēl samērā augstā līmenī. Koka ogles lietošana ģipša reducēšanai nedod nekādas priekšrocības, rezultāti iznāk pat sliktāki. Noslēdzot savus ģipša reducēšanas mēģinājumus,

jāsaka, ka tieksmes pēc lētas un saimnieciskas ģipša sēra izmantošanas metodes vēl līdz šim nav guvušas apmierinājumu. Šinī virzienā vēl joprojām jāstrādā.

5. tabula.

Apdedzināta ģipša reducēšana ar akmeņ- un koka ogli.
Ģipša un reducētāja maisījums pārklāts ar tīra ģipša kārtiņu.

№ №	Karsēšanas ilgums	Temperatūra °C	Karsēšanas laikā caursūktais gaisa daudzums l	Kāda viela ņemta reducēšanai	Ģipša un reducētāja attiecības	Katalizators	Ģipša un reducētāja maisījumā ievestais ģipša daudzums g	Ar kādu ģipša daudzumu pārklāts maisījums g	Reducēšanas procesā ar ģipsi ievestais sulfāts sērs reducējas par	
									SO ₂	CaS
1	1	900		akmeņogles	1 mōls ģipša 3 mōli C		3,1980	2,2974	1,37 0,78	128,9 77,79
2	1	1000		"	"		3,1980	2,3972	0,70 0,40	144,3 82,50
3	1	900		"	"	30% Cr ₂ O ₃	3,1980	2,1020	1,17 0,71	126,4 76,28
4	1	900	5,6	"	"		3,1980	2,1788	3,61 2,15	75,11 44,37
5	1	1000	5,8	"	"		3,1980	2,8986	11,09 5,81	83,92 44,02
6	1	900		"	1 mōls ģipša 1 mōls C		3,1980	2,4780	0,45 0,25	44,40 25,02
7	1	900		koka ogles	1 mōls ģipša 3 mōli C		3,1980	2,2634	0,81 0,48	107,4 62,92
8	1	1000		"	"		3,1980	2,1890	0,74 0,44	114,9 68,18
9	1	900	5,3	"	"		3,1980	2,2254	2,62 1,54	50,99 30,07
10	1	1000	5,3	"	"		3,1980	1,9204	11,71 7,32	62,24 38,89
11	1	900		"	1 mōls ģipša 1 mōls C		3,1980	2,4428	0,54 0,31	33,63 19,06
12	1	1000		"	"		3,1980	2,1778	0,72 0,43	33,66 19,06
13	1	900	5,0	"	"		3,1980	2,2012	0,84 0,50	0,62 0,37
14	1	1000	5,5	"	"		3,1980	1,9380	3,00 1,87	100,8 52,19

Slēdzieni.

1. Kā labākais no oglekli saturošiem reducētājiem ir uzskatāmas akmeņogles.

- a) Optimālā temperatūra 1000°C .
- b) Maisījums $\text{CaSO}_4 + 3\text{C}$ dod labāku iznākumu nekā maisījums $\text{CaSO}_4 + \text{C}$. Reducēšanas atlikumā rodas CaS .
- c) Pilnīga reducēšana notiek samērā īsā laikā, 30 minūtēs.
- d) Reducētāja izmantošana pilnīgāka, ja karsēšanas laikā atīstījušās akmeņogļu destillācijas gāzes virza caur tīra ģipša slāņiem.
- e) 900°C temperatūrā sadalās apmēram 90% ģipša.
- f) 800°C temperatūrā apmēram 50%.

2. Reducējot ģipsi ar kūdru 900°C — 1000°C temperatūrā sadalās apmēram 50% ģipša.

3. Antracīts dod drusku zemākus iznākumus kā akmeņogles (1000°C temperatūrā — apmēram 95%), kas vedams sakarā ar šā reducētāja mazāku gaistošo vielu saturu.

4. FeS un pirītu noderīgums ģipša reducēšanai nav konstatēts.
5. Katalizatoru iedarbība dažāda.

- a) Cr_2O_3 katalitiskās spējas zemās temperatūrās nav praktiski vērtīgas. Turpretim 900°C temperatūrā ģipša sadalīšanās ir pilnīga. Cr_2O_3 klātbūtes dēļ ģipša sadalīšanās procesa temperatūru ir iespējams nospiegt par 100°C .
- b) Atzīmējama zaļā māla katalitiskā ietekme. 800°C temperatūrā ģipša sadalīšanās sasniedz jau 70%.
- c) No citiem katalizatoriem atzīmējami: Al_2O_3 , Fe_2O_3 un MnO_2 , kas 900°C temperatūrā dod apmēram 95% CaS iznākumu.

Nobeidzot savu darbu, izsaku sirsnīgu pateicību savam šefam profesoram Dr. M. Prīmaņa kungam par sniegtiem padomiem un laipno izpalīdzību.

Iesniegts fakultātei 1936. g. 14. oktobrī.

LITERĀTŪRA.

1. Chemiker Zeitung. 1934. Nr. Nr. 1—2.
2. E. Rozenšteins. Kārtu raksturojums un grupējums gipša atradnēs Stopiņu-Salaspils un Nāves salas apvidū. L. Ū. Raksti. Ķīm. fak. serija II. 6.
3. E. Rozenšteins un Z. Lancmanis. Latvijas derīgo izrakteņu pētīšana un izmantošana. Ekonomists Nr. 23/24. 1932.
4. G. Lunge. Handbuch der Schwefelsäurefabrikation und ihrer Nebenzweige. 1916. IV. Auflage (Vieweg & Sohn).
5. O. Kaselitz. Über Deutschlands Versorgung mit Schwefel. Z. ang. Ch. 33. (1920). 49.
6. B. Neumann. Gewinnung von Schwefelsäure aus Gips. Z. ang. Ch. 1926. 1537.
7. B. Waeser. Handbuch der Schwefelsäurefabrikation. 1930. (Vieweg & Sohn).
8. P. Budnikov. Eine Anlage zur Herstellung von Portlandzement. C. 1934. II. 3028. — Tonind. Ztg. 58. (1934). 790.
9. F. Martin u. O. Fuchs. Über die Gewinnung von Schwefeldioxyd aus Erdalkalisulfaten und Eisen bzw. Eisensulfid. Z. anorg. u. allg. Ch. 125. 307—348.
10. E. Riesenfeld. Die Gewinnung von Schwefel und Schwefelsäure aus Erdalkalisulfaten. Journ. pr. Ch. 100. 115.
11. H. Hoffmann u. W. Mostowitsch. Die Reduktion von Calciumsulfat durch Kohlenoxyd und Kohlenstoff und die Oxydation von Calciumsulfid. C. 1911. I. 1737 — Sprechsaal. 44. 235.
12. И. Ададуровъ, Д. Дерибасъ и П. Крайній. Диссоціація гипса въ присутствіи катализаторовъ. Ж. П. Х. 3. 509.
13. И. Ададуровъ и В. Плигуновъ. Термическая диссоціація гипса въ присутствіи катализаторовъ. Ж. П. Х. 5. 149.
14. И. Ададуровъ. Теплота активации термической диссоціації гипса въ присутствіи катализаторовъ. Турпат, 157.
15. И. Ададуровъ, Л. Галамѣва и Д. Гернетъ. Термическая диссоціація химически чистаго гипса въ присутствіи катализаторовъ. Турпат, 736.
16. И. Ададуровъ, Л. Галамѣва и Д. Гернетъ. Термическая диссоціація химически чистаго гипса въ присутствіи полуторныхъ окисловъ желѣза, алюминія и хрома. Ж. П. Х. 5. 897.
17. K. Bosch. Mitteilungen über die Verarbeitung des Ammoniaks auf Düngesalze. Z. El. XXIV. 361.
18. B. Neumann. Die Umsetzung von Ammoncarbonat mit Gips. Z. ang. Ch. 34. (1921). 441, 445.
19. B. Neumann. Die Umsetzung von Gips mit Ammoniak. Z. ang. Ch. 34. (1921). 457.

20. B. Waeser. Ammonsulfat aus Gips. Brennst. Ch. 11. (1930). 396.
21. H. Hoffmann u. W. Mostowitsch. Das Verhalten des CaSO_4 allein u. in Gegenwart von SiO_2 , Eisenoxyd u. Bleioxyd bei hohen Temperaturen. C. 1909. I. 1963.
22. H. Molitor. H_2SO_4 u. schwefelsaure Salze aus natürlichem Gips. Schweiz. Ap. Z. 62. 517, 529, 544.
23. H. Molitor. Die Nutzbarmachung des Gipsschwefels. Ch. Z. 51. 329, 370.
24. E. Terres. Gips als Rohstoff für die chemische Industrie. Z. ang. Ch. 44. 356.
25. A. Mittasch. Die Katalyse in der angewandten Chemie. Ch. Z. 58. (1934). 305.
26. F. P. Treadwell. Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. Verlag Franz Dentone. Leipzig und Wien. 1923.
27. Berl-Lunge. Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. II. Band. 8. Auflage. Verlag von Julius Springer. 1932. Lp. 722.
28. W. I. Müller. Das Gips-Schwefelsäure-Verfahren der Farbwerke vorm. Fr. Bayer & Co in Leverkusen. C. 1926. I. 1871.

Zur Frage der Ausnutzung des Gipsschwefels.

A. Veidemanis.

Zusammenfassung.

Während des Weltkrieges war Deutschland durch seine völlige Isolierung gezwungen neue Rohstoffe und neue Methoden für die Erzeugung von Schwefelsäure zu finden. Großen Erfolg erzielte das Verfahren der I.-G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, nach welchem Gips in Ammoniumsulfat übergeführt wird und das Bayerische Gips-Schwefelsäure-Zement Verfahren, das aus Gips, Ton und Kohle als Ausgangsstoffen Schwefelsäure und Zement erzeugt. Beide erwiesen sich auch in Friedenszeiten als konkurrenzfähig und spielen noch heute eine hervorragende Rolle im deutschen Wirtschaftsleben. Bis zum heutigen Tage ist das Interesse der Wissenschaftler für Gips nicht kleiner geworden. Es sind viele Forschungsarbeiten zu verzeichnen die eine billige und wirtschaftliche Erzeugung von Schwefelsäure aus Gips zu ermöglichen suchen. Die Arbeiten von Hoffmann, Mostowitsch, Riesenfeld und Adadurow haben mir die Anregung gegeben mehrere Reduktionsversuche mit lettländischem Gips (ungebranntem und gebranntem) anzustellen und zwar bei Temperaturen zwischen 650 und 1100° C. Als reduzierende Stoffe wurden Steinkohle, Anthrazit, Koks, Torf und Holzkohle verwendet. Zum Brennen diente anfangs ein Frehrich-, später ein elektrischer Ofen. Die Versuche ergaben folgende Ergebnisse.

1. Von kohlenstoffhaltigen reduzierenden Mitteln hat sich als bestes Steinkohle erwiesen.

- a) Optimale Temperatur 1000° C;
- b) höhere Ausbeute mit der Mischung $\text{CaSO}_4 + 3\text{C}$ als mit $\text{CaSO}_4 + \text{C}$; im Rückstande bleibt CaS ;
- c) völlige Reduktion in verhältnismäßig kurzer Zeit (30 Minuten);

- d) die Ausnutzung des Reduktionsmittels ist besser, wenn die während des Brennens entstehenden Destillationsgase durch Schichten reinen Gipses geführt werden;
- e) bei 900°C geht ungefähr 90% Gips in CaS über; bei 800°C ungefähr 50%.

2. Wird Torf als Reduktionsmittel angewandt, so wird bei $900\text{--}1000^{\circ}\text{C}$ ungefähr 50% Gips reduziert.

3. Bei Anthrazit ist die Ausbeute geringer als bei Steinkohle (bei 1000°C — etwa 95%), was mit einem geringeren Prozentsatz von flüchtigen Bestandteilen in Zusammenhang zu bringen ist.

4. FeS und Pyrit konnte zur Reduktion von Gips nicht verwendet werden.

5. Katalysatoren wirken verschieden auf den Reduktionsvorgang.

- a) Die katalytische Wirkung des Cr_2O_3 ist bei niedrigen Temperaturen praktisch gering. Bei 900°C jedoch zerfällt der Gips schon völlig. In Gegenwart von Cr_2O_3 ist es möglich die Temperatur des völligen Zerfalles des Gipses um 100°C zu vermindern;
- b) bemerkenswert ist der katalytische Einfluß des grünen Tonnes: bei 800°C erreicht der Gipszerfall schon 70%;
- c) von anderen Katalysatoren sind anzuführen: Al_2O_3 , Fe_2O_3 und MnO_2 , welche bei 900°C eine Ausbeute von 95% CaS ergeben.

d) die Ausnutzung des Reduktionsmittels ist besser, wenn die während des Brennens entstehenden Destillationsgase durch Schichten reinen Gipses kühlt werden;

e) bei 900°C geht ungefähr 90% Gips in Gas über; bei 800°C

Zur Frage der Ausnutzung des Gipses

1. Wird Torf als Reduktionsmittel angewandt, so wird bei 900-1000°C ungefähr 50% Gips reduziert.

2. Bei Anthrazit ist die Ausbeute geringer als bei Steinkohle (bei 1000°C - etwa 95%), was mit einem geringeren Prozentsatz

von flüchtigen Gasen zusammenhängen dürfte.

3. Als Reduktionsmittel kann auch ein schwaches, von einem

stärkeren, Katalysator wirken, verschieden auf den Reduktionsvor-

gang, wie ein schwacher Katalysator.

4) Die katalytische Wirkung des CaO ist bei niedrigen Tem-

peraturen praktisch gering, bei 900°C jedoch erheblich, bei

1000°C schon völlig. In Gegenwart von CaO ist es möglich

die Temperatur des vollen Zerfalls des Gipses um 100°C

zu vermindern.

5) bemerkenswert ist der katalytische Einfluss des ersten Te-

ils, welches bei 800°C erreicht hat (abgelesen schon 70%)

wurde, von einem Katalysator aus zersetztem $Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$

mit einem Molgewicht von 2000, bei 900°C eine Ausbeute von 85% Gips

in flüchtigen Gasen (ungebrannt) und (abgelesen) 50% in flüchtigen

Gasen. Als Temperaturerhöhung zwischen 550 und 1100°C

wurden folgende Stoffe verwendet: Steinkohle, Anthrazit, Koks, Torf und Holz-

kohle. Zum Brennen diente anfangs ein Freirich-

später ein elektrischer Ofen. Die Versuche ergaben folgende Ergeb-

nisse:

1. Von kohlenstoffhaltigen reduzierenden Mitteln hat sich als bestes Steinkohle erwiesen.
- a) Optimalo Temperatur 1000°C;
- b) höhere Ausbeute mit der Mischung $CaSO_4 + 3C$ als mit $CaSO_4 + C$; im Rückstande bleibt CaS ;
- c) völlige Reduktion in verhältnismäßig kurzer Zeit (30 Minuten);

Miltu tauku skābes grads.

I. Robežniece.

Miltu skābes grada noteikšanas metodes var iedalīt trīs grupās. Pirmajā grupā ierindojamas tās metodes, kur miltu skābumu nosaka miltu uzduļķojumu tieši titrējot, un otrā grupā tās metodes, kur titrē miltu ūdens izvilkumu. Trešajā grupā beidzot jāiedala metodes, kur miltus apstrādā ar organiskiem tauku šķīdinātājiem (alkoholu, ēteri u. c.) un šos izvilkumus titrē.

Šo metožu teorētiskie pamatojumi ir pretrunīgi un atspoguļo lielo neskaidrību, kas valdīja un arī tagad vēl valda uzskatos par miltu skābšanas galvenajiem faktoriem. Uztādītajās teorijās miltu skābšanā vainoti fōsfāti, taukskābes, pienskābe, proteīnvielas, aminoskābes u. c. Visbiežāki sastopams uzskats, ka miltu skābšanā vainojami skābie fōsfāti, kas miltiem novecojoties atšķeļas no organiskiem fōsfora savienojumiem. Tādēļ arī liela daļa metožu pamatojas uz fōsfātu titrēšanu. Pierādīts tomēr, ka organisko fōsfora savienojumu šķeļšanās norit galvenā kārtā tad, kad miltus apstrādā ar ūdeni; sausus miltos neorganiskiem fōsfātiem pārāk maza loma¹. Gandrīz visi autori², kas pēdējā laikā pētījuši miltu skābšanas procesus, atzīst par galveno skābšanas faktoru miltu tauku šķeļšanos, kas savukārt rada brīvo taukskābju daudzuma pavairošanos miltos.

Pirmās grupas metodes ir visvecākas un visbiežāk lietotas sava ērtuma dēļ. Šo metožu trūkums ir grūti novērojamā indikatora krāsas pāreja un, galvenais, skābes titra nemitīga palielināšanās. Titra pieaugšanu titrēšanas laikā rada fōsfātu atšķeļšanas procesi. Schuleru d's³ rādīja, ka atšķeļto fōsfātu daudzums ir gan konstants katriem miltiem, bet atšķeļšanas process sasniedz savu gala punktu tikai pēc 24—48 stundām, apstākļi, kas šīs metodes padara

ļoti problēmatisks. Pēc Fellenberg'a priekšraksta miltu uzduļķojumu titrē, pielejot kalcija chlōrida šķīdumu, t. i. izgulsnējot fōsfātus kalcija trifōsfāta veidā. Saprotams, ka titrēšanas rezultāts tādā gadījumā ir citāds nekā kalcija chlōrida šķīdumu nepielejot.

Otrai grupai pieder metodes, pēc kuŗām titrē miltu ūdens izvilkumu. Izvilkumā skābes grāds ir zemāks nekā uzduļķojumā. Šīs metodes var dot kaut cik salīdzināmus rezultātus tikai gadījumā, ja izvilkšanas un filtrēšanas laiku precīzi ietur, jo arī šeit skābo fōsfātu daudzums nemitīgi pieaug. Diemžēl, filtrēšanas laiku gandrīz nav iespējams pareizi ieturēt, jo atsevišķo miltu paraugu ūdens izvilkumu filtrēšanas ātrums ir pārāk dažāds. Bez tam jāņem vēl vērā, ka miltu fermentatīvā aktivitāte ir ļoti dažāda, un fōsfātu atšķelšanas process dažādos miltu paraugos noritēs ar dažādu ātrumu. Ziemeļamerikas Savienotajās valstīs, kur šāda tipa metode ir oficiāli pieņemta, kļūdu novērš, ieturot izvilkšanas temperatūru pietiekoši augstu (40°C), lai par izvilkšanas laiku fōsfātu atšķelšanas process noritētu līdz galam. Bet tā kā šīs metodes izslēdz miltu skābšanas galveno faktoru, taukskābes, tad arī titrēšanas rezultāts neatspoguļo miltu īsto skābes grādu. Ja ar šīm metodēm tomēr novērojama skābes grāda pieaugšana miltiem novecojoties, tad tā ir sekundāra parādība un izskaidrojama pēc Schulerud'a¹ kā reakcija starp taukskābēm un fōsfātiem, pie kam kā reakcijas produkts rodas skābie fōsfāti. Attaukotu miltu skābes grāds ilgu laiku nemainās⁴.

Trešai grupai pieskaitāmas tās metodes, kur miltus izvelk ar dažādas koncentrācijas alkoholu un ar citiem organiskiem tauku šķīdinātājiem. Šeit ierindojama Krievijā un Balkānos plaši lietātā Balland'a metode ar 85% alkoholu kā skābju šķīdinātāju. Atkarībā no šķīdinātāja un tā koncentrācijas mainīsies arī titrēšanas rezultāts. Pats par sevi saprotams, tas ievērojami atšķirsies arī no iepriekšējo grupu metožu rezultātiem.

Jaunāko darbu nolūks ir ienest zināmu kārtību šai metožu jucekli. Nav trūcis mēģinājumu izstrādāt standartmetodi miltu skābes grāda noteikšanai. Ievērojamākie darbi publicēti samērā nesen; tādēļ vajadzīgs vēl ilgāks pārbaudes laiks, pirms varēs vienoties par kādu metodi.

Viens no interesantākiem darbiem šai virzienā ir jau minētais Schulerud'a¹ darbs. Uz sistematisku pētījumu pamata autors

nāk pie slēdziena, ka ar 67% alkoholu var izvilkt visas tās miltu sastāvdaļas, kas tiem piešķir skābu reakciju. Šādā izvilkumā atradīsies kā brīvās taukskābes, proteīni un ūdenī šķīstošās organiskās skābes, tā arī tas neorganisko fōsfātu daudzums, kādu, domājams, satur arī sausi milti.

Schulerud'a metodei, kuŗas teōrētiskā nozīme miltu skābes grada jēdziena noskaidrošanai ir liela, no praktiskā viedokļa ir viens trūkums. Izvelkot visus miltu skābos faktorus, rezultāti kļūst atkarīgi no miltu individuālā sastāva, to proteīnu un tauku daudzuma un tauku hidrolizes pakāpes. Arī miltu mitrums zināmā mērā ietekmēs miltu skābes grada skaitlisko lielumu. Tā rodas nepieciešamība katriem miltiem uzstādīt atsevišķas normas. Katra rupjuma miltiem, pat katrai atsevišķai šķirnei tās būs citādas.

Ja miltu skābšanu rada brīvās taukskābes, tad loģiski, ka vislietderīgākais paņēmiens ir izvilkt miltu taukus un noteikt to hidrolizes pakāpi, notitrējot brīvās taukskābes un titrēšanas rezultātu attiecinot ne uz miltu, bet uz tauku daudzumu. Tādā veidā noteikšanas rezultāti būs kaut cik neatkarīgi no miltu šķirnes un izmāruma pakāpes. Ņemot vēl vērā lielo nozīmi, kāda ir tauku hidrolizes pakāpei miltu cepšanas spējas ietekmēšanā⁵, kļūst skaidrs tauku skābes grada noteikšanas svarīgums.

Kā pirmais miltu taukskābju titrēšanu ievada Hartmann's⁶ 1930. gadā. Hartmann'a paņēmiens ir šāds: 30—50 g miltu izvelk 6 stundas ar verdošu petrolēteri. Izvilkšanu autors izdara īpati konstruētā ekstrakcijas aparātā. Tauku izvilkumu iefiltrē nosvērtā kolbā un petrolēteri nodestillē. Taukus galīgi atbrīvo no šķīdinātāja, turot kolbu verdošā ūdensvannā un uzmanīgi pūšot gaisu kolbā. Tad kolbu nosver, taukus šķīdina alkohola un ētera maisījumā un titrē ar 0,1 n sārma šķīdumu, ar fenolftaleīnu kā indikātoru.

Šāds tauku skābes grada noteikšanas veids pārāk neērts praktiskām vajadzībām; tādēļ arī Hartmann'a darbs neatrada pelnītās atbalss. Cik man zināms, tad līdz šim tikai vēl N. Kosmina⁷ lietājusi tauku skābes grada noteikšanu miltu svaiguma konstatēšanai. Kosmina's noteikšanas veids ir jau daudz parocīgāks. Autore miltus, kas iebērti hīlzē, ievieto kolbā un aplej ar benzīnu. Kolbu pievieno dzesinātājam un silda verdošā ūdensvannā 2 stundas. Tad benzīnu nodestillē un taukus žāvē 2 stundas 80° temperātūrā.

Strādājot par miltu taukiem, es noteicu arī to skābes gradu*. Tā kā man svarīgi bija iegūt miltu taukus, izslēdzot augstas temperatūras ietekmi, tad izvilkšanu izdarīju laboratorijas temperatūrā (20—22° C). Tauku izvilkšanai lietāju petrolēteri, jo tas izvelk mazāk netaukvielu nekā citi šķīdinātāji. Kā zināms, arī 40° temperatūrā verdošais petrolēteris satur vēl nelielus daudzumus frakciju, kas verd augstākās par 100° temperatūrās. Tādēļ taukus, kas izvilkti ar petrolēteri, diezgan grūti no tā galīgi atbrīvot. Saviem mēģinājumiem lietāju tikai frakcionētu (40°) petrolēteri. To destillēju ar nelielu, 40 cm garu kolonu, kas piepildīta ar stikla caurules gabaliņiem. Šādi frakcionēts petrolēteris vispār ļoti nodevīgs, jo stipri saīsina tauku žāvēšanas laiku. Lai pārbaudītu temperatūras ietekmi šķīdinātāja nodestillēšanas un tauku žāvēšanas laikā uz tauku skābes grada lielumu, atbrīvoju vienu daļu izvilkuma no petrolētera 100° temperatūrā, bet otru daļu vakuumā, 25° temperatūrā. Nodestillējot petrolēteri pazeminātā spiedienā, rikojos šādi: filtrētu tauku izvilkumu ievietoju 100 cm³ lielā Erlenmeiera kolbā, kuņas dibens ovāli izpūsts. Kolbas aizbāzni ievietota kapillārcaurule, kas sniedzas gandrīz līdz šķidrums virsai. Kapillārcaurule savienota ar ogļskābes aparātu. Petrolēteri nodestillēju pazeminātā spiedienā, sūcot cauri ogļskābi, lai izslēgtu gaisa skābekļa ietekmi. Kolbas dibenu iegremdēju 25° siltā ūdenī, jo citādi kolba ātrēji ātri apledo. 10—20 minūšu laikā petrolēteris pilnīgi nodestillēts un kolbas svars konstants. Līdztekus nodestillējot petrolēteri 100° temperatūrā, iegremdēju kolbu, kas pievienota dzesinātājam, verdošā, ar elektrību apkurinātā ūdensvannā; tad taukus žāvēju verdošā ūdensskapī līdz konstantam svaram. Frakcionētu petrolēteri lietājot, konstants svars iestājas jau 15 minūšu laikā, bet ar nefrakcionētu petrolēteri izvilkta taukus jāžāvē vismaz 1½ stundas. Žāvēšanas ilguma ietekme uz tauku skābes grada lielumu redzama 1. tabulā.

Tauku skābes grada noteikšanai parasti ņemu 30 g miltu un 35—40 cm³ petrolētera. Iegūtais tauku daudzums svārstās no 60 līdz 170 mg, atkarībā no miltu smalkuma. Titrējot miltu tauku šķīdumu ar 0,02 n kalija sārma šķīdumu spirtā, novērotā noteikšanas kļūda bija ± 0,5°. Tādēļ 1. tabulā minētās svārstības jāuzskata par nenozīmīgām, jo nepārsniedz parastās noteikšanas kļū-

* Šai darbā ņēma dalību arī cand. pharm. L. Heidemane-Bērziņa.

1. tabula.

Miltu tauku žāvēšanas ilguma ietekme uz tauku skābes gradu.

Miltu paraugi	Vakuumā 25° C	Tauku žāvēšanas ilgums 100° C		
		15'	90'	120'
Miltu tauku skābes grads				
100% ₀ izmaluma kviešu milti, 3 nedēļas veci .	52,1	53,2	52,5	53,9
100% ₀ " " " vec. nezināms .	68,7	70,8	71,1	73,5
100% ₀ " " " ļoti veci . . .	149,7	147,8	148,4	—
75% ₀ " " " 1 nedēļu veci .	34,2	33,9	34,3	34,1
60% ₀ " " " vec. nezināms .	92,0	93,3	92,8	95,7

das robežas. Turpmākos mēģinājumos miltu taukus žāvēju 30 minūtes 100° temperatūrā, bet ar nefrakcionētu petrolēteri izvilktos taukus žāvēju 100° temperatūrā 1½ stundas. 2 stundas ilgi taukus nežāvēju, jo tad dažkārt novēroju tauku skābes grada jūtamā pieaugšanu.

Salīdzinot aukstumā iegūto tauku skābes gradu ar tādu, kas noteikts pēc Hartmann'a un Kosmina's, izrādījās, ka siltumā iegūtiem taukiem tas ir lielāks nekā taukiem, kas izvilkti laboratorijas temperatūrā. Izvilšanas temperatūras ietekmes novērošanai turēju miltus, kas iebērti kolbā un aplieti ar attiecīgās frakcijas petrolēteri, 2 stundas ūdensvannā noteiktā temperatūrā, pievienojot kolbu dzesinātājam. Tāpat izvilku miltus 2 stundas dzesināmā skapī 3° temperatūrā (2. tabula).

2. tabula.

Miltu tauku izvilšanas temperatūras ietekme uz tauku skābes gradu.

Miltu paraugi	Tauku izvilšanas temperatūra			
	3°	20°	40°	60°
Miltu tauku skābes grads				
100% ₀ izmaluma kviešu milti	21,5	—	23,6	30,4
100% ₀ " " "	121,1	131,0	136,4	—
100% ₀ " " "	130,2	136,5	143,9	154,7
75% ₀ " " "	57,1	58,6	61,1	64,3
75% ₀ " " "	44,9	46,1	51,8	54,9

Kā 2. tabulā redzams, tauku skābes grads pieaug līdz ar tauku izvilšanas temperatūras pieaugumu. Rodas iespaids, ka taukskābes labāki šķīst augstākās temperatūrās nekā zemākās. Taukskābju šķīšana tomēr nav selektīva. Jau Hartmann's⁶ aizrādīja, ka

tauku skābes grada noteikšanai nav vajadzīgs izvilkt taukus kvantitatīvi; arī K o s m i n a's⁷ mēģinājumi to apstiprina. Izvelkot taukus laboratorijas temperatūrā, pārliecinājos, ka izvilšanas ilgums ietekmē tikai iegūto tauku daudzumu, bet ne to skābes grādu, ar nosacījumu, ka izvilšanas laiks nepārsniedz 24 stundas (kviešu miltiem). Ilgāki izvelkot, novērojama skābes grada nemītīga pieaugšana, un pēc 48 stundām tas parasti tikpat liels kā skābes grads, kas noteikts pēc H a r t m a n n'a (3. tabula).

3. tabula.

Miltu tauku izvilšanas ilguma ietekme uz tauku skābes grādu.

Miltu paraugi	Tauku izvilšanas ilgums laboratorijas temperatūrā							Soksleta aparātā 6 st.
	1'	15'	1 st.	4 st.	12 st.	24 st.	48 st.	
	Miltu tauku skābes grads							
100% izmaluma kviešu milti, 3 ned. veci .	58,3	58,9	57,4	58,6	59,1	61,1	63,8	64,2
97% " " " " 1 1/2 mēn. veci	42,2	43,4	41,6	42,8	43,2	44,1	45,9	52,3
Rupji kviešu milti, vecums nezināms .	62,9	64,1	65,6	—	—	64,8	70,3	72,0
Rupji kviešu milti, vecums nezināms .	—	82,9	83,0	—	84,9	85,3	92,5	91,6
75% izmaluma kviešu milti, 8 dienas veci	39,2	41,3	40,8	41,2	40,5	42,2	—	—

Izvilšanas laiku vēl pagarinot, tauku skābes grads joprojām pieaug. Ka šī pieaugšana nav izskaidrojama ar tauku hidrolizes procesiem, pārliecinājos filtrētu tauku šķīdumu glabājot noteiktu laiku laboratorijas temperatūrā. Līdztekus izvilku miltus tikpat ilgi ar petrolēteri laboratorijas temperatūrā un 3^o temperatūrā dzesināmā skapī (4. tabula).

4. tabula.

	Tauku skābes grads pēc				
	1 st.	48 st.	2×48 st.	4×48 st.	2 ned.
A. Filtrētu tauku šķīdumu uzglabājot laboratorijas temperatūrā:					
100% izmaluma kviešu milti . .	57,4	57,0	58,6	58,9	58,9
97% " " " " . . .	69,9	69,2	70,6	70,5	69,7
75% " " " " . . .	46,6	46,2	46,6	45,1	46,1
B. Miltus izvelkot laboratorijas temperatūrā:					
100% izmaluma kviešu milti . .	57,4	61,1	63,8	72,7	—
97% " " " " . . .	69,9	74,1	—	96,4	—
75% " " " " . . .	46,6	54,9	59,4	76,8	—
C. Miltus izvelkot 3 ^o temperatūrā:					
100% izmaluma kviešu milti . .	56,1	56,7	—	57,8	—
75% " " " " . . .	44,9	44,8	—	45,2	—

Tā kā petrolēteris paralizē lipāzes darbību, atliek pielaist varbūtību, ka citas miltu sastāvdaļas (fōsfātīdi) pamazām šķeloties atbrīvo taukskābes, kas ietilpst to molekulās. Arī zemais tauku skābes grāds 3° temperatūrā izskaidrojams ar miltu šķelšanas apturēšanu zemā temperatūrā, ne ar taukskābju pamazinātu šķīšanas spēju. 3—4 stundas izvelkot 3° temperatūrā, iegūtais tauku daudzums ir jau tāds pats, kā izvelkot taukus laboratorijas temperatūrā.

Raksturīgi, ka rudzu miltos šī skābes grāda pieaugšana novērojama daudz ātrāki nekā kviešu miltos; parasti jau pēc 4—6 stundām (5. tabula). Arī dažos kviešu miltos, kas atradās intensīvā skābšanas stadijā (sevišķi tūlī pēc samalšanas), novēroju 4 stundas izvelkot jau tauku skābes grāda pieaugšanu.

5. tabula.

Rudzu miltu tauku izvilkšanas ilguma ietekme uz tauku skābes grādu.

Miltu paraugi	Tauku izvilkšanas ilgums laboratorijas temperatūrā				Soksleta aparātā
	1 st.	6 st.	12 st.	24 st.	6 st.
	Miltu tauku skābes grāds				
100% izmaluma rudzu milti	78,3	81,5	84,7	95,7	99,4
100% " " " "	84,2	87,9	—	101,0	97,2
Bidelēti rudzu milti	69,6	73,1	75,8	85,2	90,2
" " " "	78,6	80,1	—	86,1	88,9

Var vēl pielaist varbūtību, ka, izvelkot taukus zemā temperatūrā, šķīdumā pāriet arī kāda miltu sastāvdaļa, kas augstākās temperatūrās izgulsnējas. Šāda iespēja bija jāņem vērā, jo bieži novēroju, ka aukstumā iegūto tauku šķīdums spirta un ētera maisījumā ir dulķains, bet siltumā iegūtiem taukiem dzidrs. Jautājumu centos noskaidrot šādi: izvilkto taukus karsēju 1 stundu 100° temperatūrā (III. aile 6. tabulā) vai 2 stundas 70° temperatūrā (IV. aile). Tad taukus no jauna šķīdināju petrolēterī, šķīdumu filtrēju, atdestillēju petrolēteri un atlikumā noteicu skābes grādu kā parasts. Kontrolēi noteicu līdztekus tauku skābes grādu parastā kārtā, žāvējot taukus 15 minūtes (I. aile); bez tam žāvēju taukus arī 1½ stundas 100° temperatūrā, bet petrolēterī vairs nešķīdināju (II. aile 6. tabulā).

6. tabula.

	I.	II.	III.	IV.
100% izmaluma kviešu milti	52,1	52,5	49,9	50,4
97% " " " "	58,9	59,4	57,4	57,1
75% " " " "	34,2	34,1	32,6	32,5

Minētie mēģinājumi runā par labu tauku izvilkšanai laborātorijas temperatūrā. Par vislietderīgāku izvilkšanas laiku uzskatu 1 stundu. Praktiskai miltu tauku skābes grada noteikšanai ieteicu šādu paņēmieni: 30 g miltu 100 cm³ kolbā ar aizbāzni aplej ar 35--40 cm³ petrolētera un tur 1 stundu bieži sakratot. Tad filtrē caur cietu filtru (Schleicher'a un Schüll'a filtpapīrs Nr. 602) nosvērtā 100 cm³ lielā Erlenmeiera kolbā. Petrolēteri nodestillē, iegremdējot kolbu ar elektrību sildītā ūdensvannā, un atlikumu žāvē 30 minūtes verdošā ūdensskapī. Ja petrolēteris nav frakcionēts, atlikums jāžāvē 1½ stundas. Kolbu no ārienes rūpīgi noslauka, tur ½ stundu svaru telpā un sver. Tākus šķidina 10 cm³ neutrālā spirta un ētera maisījumā vienādās daļās, kam pielikts 0,1% fenolftaleīna. Titrē ar 0,02 n kalija sārma šķīdumu spirtā, lietājot bi-reti, ar kuņu iespējams nolasīt 0,01 cm³. Rezultātu aprēķina cm³ l n sārma uz 100 g tauku.

Šādā veidā metodi miltu tauku skābes grada noteikšanai lietā mūsu laborātorijā jau dažus gadus ar labākām sekmēm. Tās pozitīvās īpašības ir: neatkarība no aparātūras, ērtības, kas rodas, izvelkot tākus laborātorijas temperatūrā, un iespēja izdarīt reizē lielāku noteikšanu skaitu. Ekstrakcijas šķidrums patēriņš ir mazāks nekā miltus siltumā izvelkot. Iegūtais tauku daudzums gan mazāks (60--170 mg), bet jau nedaudz ievingrinoties titrēšanā var sasniegt rezultātus, kas labi sakrīt.

H a r t m a n n's⁶ par augstāko robežu miltu tauku skābes gradam uzskata 90--100^o kviešu miltiem un 120--150^o rudzu miltiem. Uzstādot šīs robežas, autors pamatojas uz to, ka milti sasniedz tādu skābes gradu, ja tos glabā 6 mēnešus. Pēc 6 mēnešiem miltu labās cepšanas īpašības parasti zūd. Tāds pamatojums saprotams neiztur kritikas, jo miltu bojāšanas procesi atkarīgi no pārāk dažādiem faktoriem, ne tikai no uzglabāšanas ilguma; starp citu, arī no miltu fermentatīvās aktivitātes, kā to pareizi aizrāda S c h u l e r u d's¹. Vajadzīgs vēl plašs novērošanas materiāls, iekams varēs uzstādīt galīgas normas tauku skābes grada lielumam.

Tālākiem mēģinājumiem būs arī jānoskaidro, vai varēs uzstādīt vienādas normas dažāda izmaluma miltiem, kā to apgalvo K o s m i n a⁷. Novērots⁸, ka kviešu grauda kodolā ir lielāka H⁺ koncentrācija nekā grauda ārējās kārtas miltos. Turpretim titrējot miltu uzduļķojumu vai ūdens izvilkumu, skābes grads grauda ārējās kārtas miltos ir lielāks nekā kodolā. Novērots arī⁹, ka miltu uzduļķo-

juma pH noteicot, atšķaidīšana ar ūdeni ietekmē gan smalku miltu pH, bet ne rupju miltu. PH starpību grauda iekšējā un ārējā kārtā izskaidro ar to, ka grauda ārējā kārtā atrodas vairāk minerālvielu ar lielu pufērēšanas spēju. Interesanti bija pārbaudīt, vai tikko samalto graudu ārējās un iekšējās kārtas tauku hidrolizes pakāpe būs dažāda. Tādēļ noteicu tauku skābes gradu grauda ārējās un iekšējās kārtas miltiem (8. tabula). Izrādījās, ka grauda kodola tauku skābes grads ir lielāks. Cik novēroju, tad arī miltiem tālāk skābstot šī attiecība nemainās. Starpība tauku skābes gradā, saprotams, atkarīga no tā, cik labi grauda iekšējā un ārējā kārtas atdalītas viena no otras. 8. tabulā minētajos mēģinājumos graudi samalti laborātorijas dzirnaviņās un sijāti caur 0,15 m/m stiepuļu sietu.

8. tabula.

Tauku skābes grads grauda iekšējās un ārējās kārtas miltos.

Miltu paraugi	1.	2.	3.	4.	4. pēc 24 st.	4. pēc 2 ned.
Grauda iekšējās kārtas miltu skābes grads .	18,1	18,2	19,4	11,7	12,8	39,4
" ārējās " " " " " " "	13,6	12,6	17,2	9,4	10,3	34,5

Vai graudu iekšējās kārtas tauki tiešām vairāk hidrolizēti nekā ārējās kārtas tauki, jeb te loma citiem faktoriem, rādīs turpmāki mēģinājumi.

Kopsavilkums.

Izvelkot miltu taukus ar petrolēteri laborātorijas temperatūrā, konstatēts, ka miltu tauku skābes grads nav atkarīgs no izvilkšanas ilguma, ja tas nepārsniedz 24 stundas (kviešu miltiem). Ilgāk izvelkot, novērota tauku skābes grada nemitīga pieaugšana.

Filtrēta tauku šķīduma skābes grads turpretim nemainās vairāku nedēļu laikā, ja to uzglabā laborātorijas temperatūrā. Ja miltu izvilkšanu izdara 3^o temperatūrā, tauku skābes grads arī nemainās ilgu laiku.

Līdztekus izvelkot miltu taukus dažādās temperatūrās, konstatēts, ka tauku skābes grads palielinās līdz ar temperatūras pieaugumu.

Tauku skābes grada pieaugšana, pagarinot izvilkšanas laiku vai paaugstinot temperatūru, izskaidrojama ne ar tauku hidrolīzi, bet ar fōsfātīdu šķelšanos.

Rudzu miltos tauku skābes grads palielinās jau 4—6 stundas ilgā izvilkšanas laikā. To varētu izskaidrot ar rudzu miltu lielo bojāšanās tieksmi.

Atkārtoti izvelkot reiz jau izvilktus miltus, otrā izvilkumā novērots jūtami lielāks tauku skābes grads nekā pirmajā izvilkumā.

Graudu kodolā novērots lielāks tauku skābes grads nekā graudu ārējās kārtas miltos.

1½ stundas ilgs tauku žāvēšanas laiks 100° temperatūrā neatstāj jūtamu ietekmi uz tauku skābes grada lielumu.

Aprakstīta ērta metode miltu tauku skābes grada noteikšanai.

Uztura un baudu vielu ķīmijas laboratorija.

Iesniegts fakultātei 1936. g. 25. novembrī.

Literatūra.

1. A. Schulerud, Z. ges. Getreidew. 21, 29, 68, 134 (1934).
2. A. H. Johnson, J. Green, Cer. Chem. VIII, 134. Fleurent, C. r. Ac. agr. Fr. XIX, 22 (1933). A. Schulerud, l. c. N. P. Kosmin, Mühlenlaboratorium 4, 17 (1934).
3. A. Schulerud, Cer. Chem. 1932., 128.
4. Ch. Bailey, A. H. Johnson, Cer. Chem. 1, 3 (1924). R. Geofroy, Chem. Zentralbl. 1934., II. 1044.
5. N. P. Kosmin, l. c.
6. W. Hartmann, Z. f. Unters. d. Lebensmittel 59, 364 (1930.).
7. N. P. Kosmin, Mühlenlaboratorium 5, 34 (1935.).
8. H. Jessen-Hansen, Z. ges. Getreidew. 4, 277 (1912.). Ch. Bailey, Z. ges. Getreidew. 1922, 74. O. Eckardt, Z. ges. Getreidew. 18, 57 (1931.).
9. P. Halton, E. A. Fisher, Cer. Chem. IX. 1 (1932.).

Der Fettsäuregrad des Mehles.

I. Robežniece.

Zusammenfassung.

W. Hartmanns⁶ Verfahren zur Bestimmung des Fettsäuregrades bei Mehlen wurde in der Richtung abgeändert, daß das Mehl Fett bei Laboratoriumstemperatur (20—22° C) ausgezogen wurde, um die Erhitzung des Mehles zu vermeiden, denn vergleichende Versuche zeigten, daß der Säuregrad des Mehlfettes mit zunehmender Extraktionstemperatur steigt.

Der Fettsäuregrad von Weizenmehlen, deren Fett bei Laboratoriumstemperatur ausgezogen wurde, erwies sich von der Extraktionsdauer unabhängig, solange diese 24 Stunden nicht überschritt. Bei verlängerter Extraktion trat eine ununterbrochene Erhöhung des Fettsäuregrades ein. Dagegen wies eine filtrierte Weizenfettlösung, bei Laboratoriumstemperatur aufbewahrt, noch nach Wochen keine Erhöhung des Säuregrades auf. Da eine Fetthydrolyse während der Extraktion ausgeschlossen ist, kann die Erhöhung des Fettsäuregrades bei erhöhter Temperatur und verlängerter Extraktionsdauer nur durch säureabspaltende Mehlbestandteile bewirkt sein. Wurde die Extraktion des Mehles im Kühlschrank bei 3° C ausgeführt, konnte eine Erhöhung des Fettsäuregrades auch nach wochenlanger Extraktion nicht beobachtet werden. Die Menge des ausgezogenen Fettes war dabei nicht geringer, als bei einer Extraktion bei 20° C.

Bei Roggenmehl wurde eine Erhöhung des Fettsäuregrades bei verlängerter Extraktionsdauer weit früher beobachtet, als beim Weizenmehl, was mit der leichteren Verderblichkeit des Roggenmehles im Zusammenhang zu bringen wäre. Eine Erhöhung des Fettsäuregrades nach 4—6stündlicher Extraktion wurde gelegentlich auch bei einigen Weizenmehlen beobachtet, die zur intensiven Säuregradhöhung neigten.

Wurde das Mehl zweimal ausgezogen, so konnte man im zweiten Auszuge eine Erhöhung des Fettsäuregrades beobachten. Auch bei Wärmeextraktion im Soxhletapparat war der zweite Auszug erheblich saurer, als der erste, ausgenommen eines einzigen Falles, wo der Fettsäuregrad nach wiederholter Extraktion zurückging.

Von den aus gleichem Weizen gewonnenen Mahlerzeugnissen hatte das feinste, aus dem innersten Teil des Kornes stammende Mehl einen größeren Fettsäuregrad, als das Grobmehl, sowohl gleich nach dem Vermahlen, als auch nach zweiwöchentlicher Aufbewahrung. Die Versuche werden fortgesetzt.

Das Trocknen des Mehlfettes im kochenden Wassertrockenschrank auf eine Dauer bis $1\frac{1}{2}$ Stunden hatte auf die Höhe des Säuregrades praktisch keinen Einfluß. Nach zweistündlichem Trocknen des Fettes machte sich zuweilen eine Erhöhung des Säuregrades bemerkbar. Zum Vergleich wurde der Säuregrad des Mehlfettes, das vom Lösungsmittel im Vakuum bei 25°C im Kohlensäurestrom befreit wurde, herangezogen.

Alle Versuche wurden mit Petroläther, das mittels einer kleinen, 40 cm langen Kolonne fraktioniert wurde, ausgeführt. Es wurde nur die Fraktion bis 40°C verwendet.

Die Bestimmung des Fettsäuregrades wurde wie folgt ausgeführt: 30 g Mehl werden mit 35–40 ccm leichtsiedendem Petroläther übergossen und eine Stunde unter öfterem Umschütteln stehengelassen. Man kann auch sogleich oder nach viertelstündlichem Schütteln filtrieren, weil damit nur die Fettmenge, nicht der Fettsäuregrad beeinflußt wird. Die Fettlösung wird in ein gewogenes, 100 ccm fassendes Erlenmeyerkölbchen durch ein hartes Filter (Schleicher u. Schüll Nr. 602) filtriert, das Petroläther im heißen Wasserbade abgetrieben und das Fett 30 Minuten im kochenden Wassertrockenschranke getrocknet. Wird nicht fraktioniertes Petroläther verwendet, ist Gewichtskonstanz erst in $1\frac{1}{2}$ Stunden erreicht. Nach dem Trocknen wird das Kölbchen von außen sorgfältig abgewischt, 30 Minuten im Wägezimmer aufbewahrt und gewogen.

Nach Auflösung des Fettes in 10 ccm einer neutralisierten Mischung, die aus gleichen Teilen Alkohol und Äther besteht und 0,1 v. H. Phenolphthalein enthält, wird aus einer Bürette, auf

der eine Ablesung von 0,01 ccm möglich ist, mit 0,02 n alkoholischer Kalilauge titriert. Eine gelegentlich auftretende Trübung während der Titration ist durch Zusatz von etwas Äther leicht zu beseitigen. Der Säuregrad wird wie üblich in ccm Normal-Lauge für 100 g Mehl fett ausgedrückt.

Laboratorium für Lebensmittelchemie.

Vienkārsā metode pulverveidīgu vielu liofilijas noteikšanai.

Jacobs Jūans.

Technoloģiskos procesos, kur cauru vielu apstrādā ar šķīdumiem, ir svarīgi jau iepriekš zināt apstrādājamo vielu saistīšanas apstākļus, lai vai tieši vielu dotos apstākļos ir liofilizē vai liofilizē. Šeit šis jautājums vairs, var ātrveģīgi pierādīt darbības veidu, ka zinātni iekļūst vielu īpašību mēro procesam labvēlīgā virzienā.

Vielu pārbaudi ar līdz ar to darbības pierādīšanu traucē tas gadījums, ka nav ērtas, vienkāršas metodes vielas liofilijas vai koloidālās noteikšanai. Parasti par to spriež pēc susaiņināmas vielas vielas un nesuspensijas šķīduma iekāršanas vielas robežlīnija. Mērījumu izdarīs ar prasa korektā aparāturu, un pierādīšanu iekāršanas gādājumos ir ātrveģisks.

Šādā veidā pie kārtas pēģis iekāršanas pierādīšanu, maģ to deva atrast šīs vielkārsā un šīs metodei vielu liofilijas vai koloidālās noteikšanai. Pēģis metodei izdarītu ar sevišķi sagatavotu noteikuma stikla zīmējumam. Par kritēriju betam liofilizē pierādīšanu veģis, ka liofilizē vielas koncentrācija ir šķīduma — šīs (prasa) robežlīnijas, bet liofilizē vielas un šīs noteikuma.

Metodes apraksts.

Pierādīšanu stikla zīmējuma sagatavēšana. Uz parastā pierādīšanu stikla ar ievērojama lielumu iekārta trīs stūkstīga gabarona (sk. 1. zīm.) ar šīs aparāturu, lai šīs, pēģis ar diviem stūkstīgiem, vairāk divos nodalījumos, kurā pretējās pusēs ir vaiģ (ka tas ievērojama zīmējuma). Divi nodalījumi blakus ir vajadzīgi tādē, ka tad var izdarīt divos paraģlēmējumaģumus reģis, kas ērtāki sa-

In der Ablesung von 100 g Mehl wurde ein höherer Säuregrad als bei der Ablesung von 100 g Mehl festgestellt. Eine genauere Untersuchung während der Trocknung des Mehls ergab, dass der Säuregrad bei der Trocknung von 100 g Mehl auf 100 g Mehl ansteigt.

Von dem aus gleichem Weizen gewonnenen Mehlresten hatte das feinste, aus dem inneren Teil des Kornes stammende Mehl einen größeren Säuregrad, als das Grobmehl, sowohl gleich nach dem Vermahlen, als auch nach zweiwöchentlicher Aufbewahrung. Die Versuche werden fortgesetzt.

Das Trocknen des Mehlfettes im kochenden Wasserbade ergab eine Dauer bis $1\frac{1}{2}$ Stunden hatte auf die Höhe des Säuregrades praktisch keinen Einfluss. Nach zweistündlichem Trocknen des Fettes machte sich ebenfalls eine Erhöhung des Säuregrades bemerkbar. Zum Vergleich wurde der Säuregrad des Mehlfettes, das vom Lösungsmittel bei $1\frac{1}{2}$ Tagen bei 25°C im Kohlensäurestrom befreit wurde, herangezogen.

Alle Versuche wurden mit $2\frac{1}{2}$ Liter, das mittels einer kleinen, 40 cm langen Kolonne fraktioniert wurde, ausgeführt. Es wurde nur die Fraktion bis 42°C verwendet.

Die Bestimmung des Fettsäuregrades wurde wie folgt ausgeführt: 30 g Mehl werden mit 35–40 ccm leicht siedendem Petroläther übergossen und eine Stunde unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Man kann auch sogleich oder nach viertelstündlichem Schütteln filtrieren, weil damit nur die Fettmenge, nicht der Säuregrad bestimmt wird. Die Fettlösung wird in ein gewogenes, bis zum Halse eines Erlenneyerkölbchens durch ein hartes Filter (Fichtlerer in Schrift Nr. 602) filtriert, das Petroläther im heißen Wasserbade durchleitet und das Fett 30 Minuten im kochenden Wasserbade schmelzen gelassen. Wird nicht fraktioniertes Petroläther verwendet, so Gewichts Konstanz erst in $1\frac{1}{2}$ Stunden erreicht. Nach dem Trocknen wird das Kölbchen von außen sorgfältig abgewischt, 30 Minuten im Wägebüchsen aufbewahrt und gewogen.

Nach Auflösung des Fettes in 10 ccm einer neutralisierten Mischung der aus gleichen Teilen Alkohol und Äther besteht und 1 g z. B. Phenolphthalein enthält, wird aus einer Lösung von

Vienkārša metode pulverveidīgu vielu liofilijas noteikšanai.

Jānis Blaus.

Technoloģiskos procesos, kur cietu vielu apstrādā ar šķidrūmu, ir svarīgi jau iepriekš zināt apstrādājamo vielu savstarpējās īpašības, t. i. vai cietā viela dotos apstākļos ir liofila, vai liofoba. Ņemot šīs īpašības vērā, var attiecīgi piemērot darbības veidu un apzināti ietekmēt vielu īpašību maiņu procesam labvēlīgā virzienā.

Vielu pārbaudi un līdz ar to darbības piemērošanu traucē tas apstākļi, ka nav ērtas, viegli lietājamās metodes vielas liofilijas vai liofobijas noteikšanai. Parasti par to spriež pēc saslapināmās cietās vielas un saslapinātāja šķidruma saskaršanās vietas robežleņķa. Mērījumu izdarīšana prasa komplicētu aparātūru, un novērošana dažos gadījumos ir apgrūtināta.

Strādājot pie koka ogles briketējamības pētījumiem, man izdevās atrast ļoti vienkāršu un ērtu metodi vielu liofilijas vai liofobijas noteikšanai. Pašu noteikšanu izdarīju uz sevišķi sagatavota priekšmeta stikliņa zem mikroskopa. Par kritēriju lietāju flotācijā pazīstamo efektu, ka liofobās vielas koncentrējas uz šķidruma — gāzes (gaisa) robežvirsmas, bet liofilās vielas no tās neietekmējas.

Metodes apraksts.

Priekšmeta stikliņa sagatavošana. Uz parastā priekšmeta stikliņa ar kanadas balzamu uzlīmē trīs segstikliņa gabaliņus (sk. 1. zīm.) ar tādu aprēķinu, lai tie, pārklāti ar diviem segstikliņiem, radītu divus nodalījumus, kuŗu pretējās puses ir vaļā (kā tas redzams zīmējumā). Divi nodalījumi blakus ir vajadzīgi tādēļ, ka tad var izdarīt divus paralēlmēģinājumus reizē, kas ērtāki sa-

līdzināmi. Tāpat vieglāki ir salīdzināt, ja novēro katrā nodalījumā citādas, piemēram, zināmas un nezināmas, vielas radītas parādības.

Novērojumu izdarīšana. Uz sagatavotā priekšmeta stikliņa starp sloksnītēm ar otiņu uzputina nedaudz pārbaudāmās vielas (sk. mikrofotogrammu I.). Ar to pašu otiņu noslauka uz sloksnītēm uzbirošos graudiņus un uzmanīgi uzliek segstikliņu. Segstikliņu var nostiprināt ar mazu pilienu pārbaudes šķidrums, ko uzliek uz malējās sloksnītes. Uzputinātās vielas graudiņiem jābūt pietiekami maziem, jo tie nedrīkst būt iespiesti starp stikliņiem. Ja viela ir viendabīga, tad dažu graudiņu iespiešana nekādu nelabvēlīgu ietekmi uz novērojumu neatstāj. Kad stikliņš tiktālu sagatavots, pie šaurākās vaļējās malas ar stikla irbuli vai kapillāri pieliek pārbaudāmā šķidruma pilienu. Tas tūliņ iesūcas zem segstikliņa un sakārto vielas daļiņas raksturīgās figūrās. Ja mēģinājumā ņemtā viela attiecībā pret lietāto šķidrumu ir *liofoba*, tad mikroskopā ir novērojama tās koncentrēšanās uz šķidruma un gaisa robežvirsmas pie iekšā palikušiem gaisa burbulīšiem. Tāda aina attēlota mikrofotogrammā II. un III. Ja viela ir *liofila*, tad koncentrēšanās nav novērojama, kā tas redzams mikrofotogrammā IV. un V.; dažreiz tikai viela tiek nesta līdz ieklūstošā šķidruma straumei.

Novērojumiem ieteicams lietāt mazus palielinājumus, jo tad kopaina labāk pārskatāma. Arī liofilām vielām zem segstikliņa dažreiz paliek diezgan daudz ļoti smalku gaisa burbulīšu (sk. mikrofot. IV.). Uzmanīgi paspiežot segstikliņu, tiem var likt saplūst lielākos burbuļos, kuŗu iedarbe tad ērtāki un noteiktāki novērojama (sk. mikrofot. V.).

Ar minēto paņēmienu, ko varētu dēvēt par „apgrieztās flotācijas“ metodi, var ļoti ērti un īsā laikā konstatēt, vai dotā viela attiecīgā šķidrumā ir liofila vai liofoba. Šo metodi es pirmo reizi lietāju, lai noteiktu preparētas koka ogles hidrofiliju vai hidrofobiju. Par šās metodes tālāku lietāšanu, piemēram: flotācijas aģentu pārbaudē, saslāpināšanas pētījumos un citur, mēģinājumus vēl turpinu.

Iesniegts fakultātei 1937. g. 13. janvārī.

Eine einfache Methode zur Bestimmung von Lyophilie fester Stoffe.

J. Blau.

Die Lyophilie oder Lyophobie fester, pulverförmiger Stoffe läßt sich qualitativ sehr leicht unter dem Mikroskop feststellen, und zwar durch eine Methode, die man „umgekehrte Flotation“ nennen könnte.

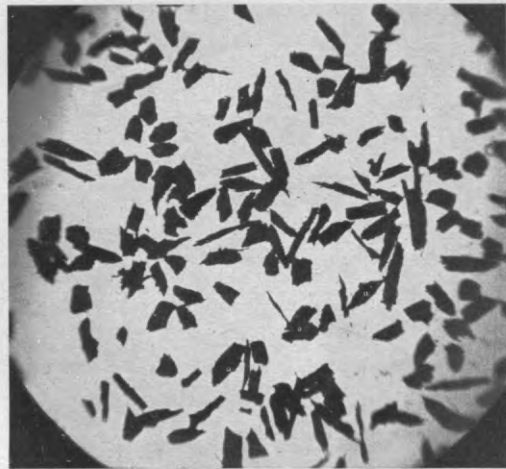
Sie wird folgendermaßen ausgeführt. Auf einen Objektträger klebt man zwei (oder drei) Glasstreifen (aus einem Deckgläschen), so daß ein flacher Kanal entsteht, wenn man über die beiden Glasstreifen ein Deckgläschen legt. Zwischen die Streifen stäubt man ein wenig des zu untersuchenden Pulvers, legt ein Deckgläschen darüber und bringt einen Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit an den Rand des Kanals. Unter dem Mikroskop beobachtet man nun, daß sich die Stäubchen eines lyophoben Stoffes an der Grenze zwischen den im Kanal übriggebliebenen Luftbläschen und der Flüssigkeit ansammeln; lyophile Stoffe dagegen lassen keine solche Ansammlung erkennen.

Das eben genannte Verfahren wurde zum ersten Male bei Untersuchungen über Brikettierung von Holzkohlen benutzt, um deren Lyophilie festzustellen. Es kann jedoch auch bei Flotations- und Benetzungsmitteln u. s. w. angewandt werden, worüber noch gearbeitet wird.

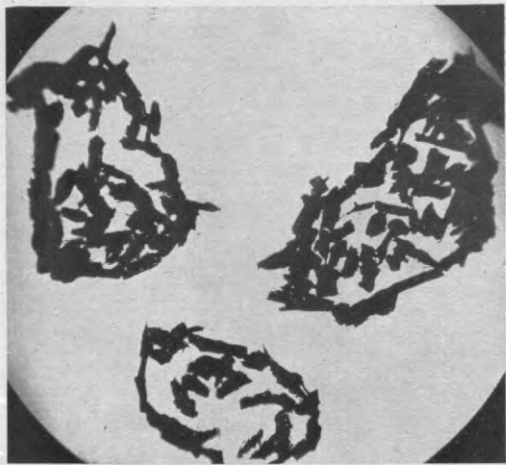
Eine einfache Methode zur Bestimmung von Lyophilisat
 Die Lyophilisatmethode ist eine der besten Methoden zur Bestimmung
 der Aktivität von Enzymen. Sie ist einfach, schnell und genau. Die
 Methode besteht darin, das Enzym in einem Lyophilisat zu fällen und
 es dann in einer bestimmten Menge von Substrat zu lösen. Die
 Aktivität wird durch die Menge an Produkt, die in einer bestimmten
 Zeit entsteht, bestimmt. Die Methode ist für die Bestimmung der
 Aktivität von Enzymen in Geweben, Flüssigkeiten und festen
 Substraten geeignet. Sie ist auch für die Bestimmung der
 Stabilität von Enzymen in Lyophilisat geeignet. Die Methode ist
 einfach und schnell und liefert genaue Ergebnisse.

Die Lyophilisatmethode ist eine der besten Methoden zur Bestimmung
 der Aktivität von Enzymen. Sie ist einfach, schnell und genau. Die
 Methode besteht darin, das Enzym in einem Lyophilisat zu fällen und
 es dann in einer bestimmten Menge von Substrat zu lösen. Die
 Aktivität wird durch die Menge an Produkt, die in einer bestimmten
 Zeit entsteht, bestimmt. Die Methode ist für die Bestimmung der
 Aktivität von Enzymen in Geweben, Flüssigkeiten und festen
 Substraten geeignet. Sie ist auch für die Bestimmung der
 Stabilität von Enzymen in Lyophilisat geeignet. Die Methode ist
 einfach und schnell und liefert genaue Ergebnisse.

Mikrofotogramma I.

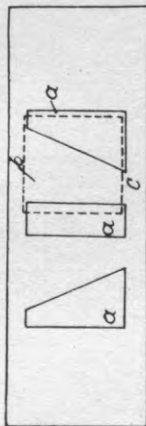


Mikrofotogramma II.



1. zīm.

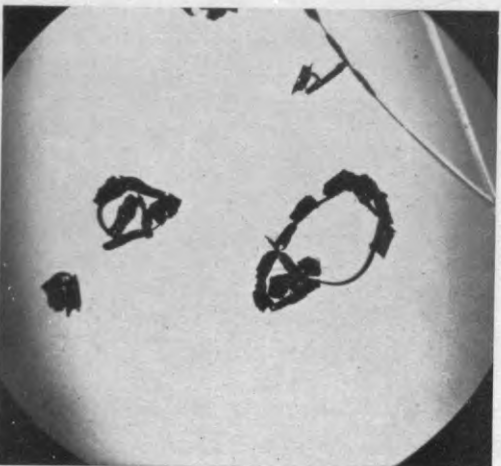
a, a, a — uzlīmētie segstiklīņa gabaliņi,
 b — segstiklīņš, c — piltēna pielikšanas vieta.



I-(15 \times). Uzputināta koka ogle, sausa.

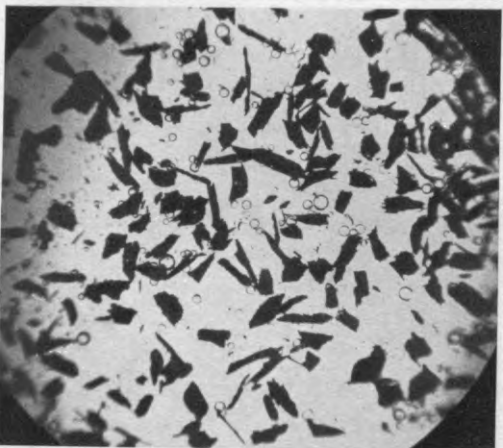
II-(15 \times). Tā pati vieta (I); ielaists ūdens.
Ogles graudiņi koncentrējušies ap gaisa burbulīšiem. Saslapinātās stikla vietas pilnīgi tīras: vieta *liofoba* (hidrofoba).

Mikrofotogramma III.



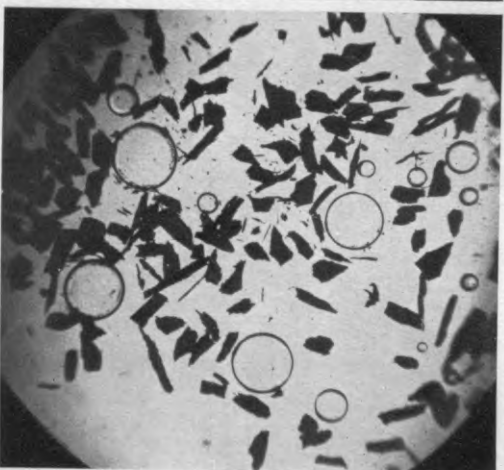
III-(15 X). Tā paša preparāta (II) izmeklēta daļa. Koncentrēšanās un gaisa burbulīši labākt saredzami.

Mikrofotogramma IV.



IV-(15 X). Koka ogļe un šķidrums — ksilols. Gaisa burbulīši mazi, un tiem nav nekādas ietekmes: viela *liofila*.

Mikrofotogramma V.



V-(15 X). Preparāta (hidrofilāta) koka ogļe, šķidrums — ūdens. Mazie burbulīši sadzīti lielākos, un tiem nav nekādas ietekmes, viela *liofila* (hidrofilā).

50-

LU bibliotēka



220040873

134420

0.1.1.1.
1934

LŪR ķīm. III.

AUL chem. III.

- Nr. 9. E. Zariņš un C. Putniņa. C vitamīns un tā daudzumi mūsu uztura vielās 329
Über den Gehalt der lettländischen Nahrungsmittel an Vitamin C. 381
- Nr. 10. Arvīds Veidemanis. Par ģipša sēra izmantošanas problēmu 385
Zur Frage der Ausnutzung des Gipsschwefels 414
- Nr. 11. I. Robežniece. Miltu tauku skābes grāds . . 417
Der Fettsäuregrad des Mehles 429
- Nr. 12. Jānis Blaus (J. Blau). Vienkārša metode pulverveidīgu vielu liofilijas noteikšanai 433
Eine einfache Methode zur Bestimmung von Lyophilie fester Stoffe 435