

LATVIJAS
UNIVERSITATES RAKSTI

ACTA UNIVERSITATIS LATVIENSIS

ĶĪMIJAS FAKULTATES SERIJA

V SĒJUMS
TOMUS

№ 1—9

LATVIJAS UNIVERSITATE

R I G Ā, 1 9 4 0

PLU
144k

8

L. U. ZINĀTNISKĀ
BIBLIOTĒKA
93-3386

Pētījumi par sviesta virskārtas iedzeltēšanu.

E. Zariņš un J. Blumbergs.

(Uztura un baudu vielu ķīmijas laboratorija.)

Sviesta bojāšanās pazīmes visātrāk novērojamas virskārtā, jo tā padota dažādu ārējo apstākļu, kā gaismas, gaisa, iesaiņojamā materiāla u. c. ietekmei. Jau pēc dažu dienu uzglabāšanas sviesta virskārta kļūst tumšāki dzeltena, kas stipri atšķiras no pārējās, gaišākās sviesta masas. Pircējs šādu sviestu uzskata par vecu, kaut gan patiesībā tas tikai dažas dienas uzglabāts. Šī iedzeltēšanas parādība bijusi par iemeslu arī dažām sūdzībām no ārzemēm par mūsu eksportsviestu. Sevišķi liela nozīme ir eksportsviesta iedzeltēšanas novēršanai, jo par „iedzeltējušu“ sviestu ne tikvien mazāk maksā, bet bieži vien tas pasaules tirgū nemaz nav novietojams.

Par sviesta virskārtas iedzeltēšanas cēloņiem literatūrā sastopami tikai daži aizrādījumi. Daži zinātnieki savā laikā pieņēma, ka minētā parādībā vainojamas sevišķas sīkbūtnes¹.

J. R u m m e n t s¹ 1933. g. konstatēja, ka iedzeltēšanas galvenais cēlonis ir ūdens izgarošana no sviesta virskārtas. Sviests ir produkts, kas iegūts krējumu kuļot, satur apmēram 85% tauku un 15% ūdens ar tanī izšķīdušām piena resp. krējuma sastāvdaļām. Šīs sastāvdaļas ar izmazgāšanu un atspaidīšanu no sviesta nevar pilnīgi atdalīt. Tāpēc sviests uzskatāms kā vismaz divfazu sistēma, ar taukiem un ūdens šķīdumu kā galvenām fazēm. Par to, kuŗa no šīm fazēm ir konturalā (nepārtrauktā), pastāv vēl lielas domstarpības.

F i s c h e r ' s un H o o k e r ' s² domā, ka, krējumu kuļot, tauku lodīšu apvalciņi pārplīst, lodītes saplūst kopā un ieslēdz sevī vājpienu.

Sviesta konturalā faze tad ir tauki, un dispersā faze vājšpiens. Šeit tā tad būtu notikusi fazu apgriešanās. Šim uzskatam piekrita arī Hunziker's³.

Rahn's⁴, turpretim, atzīst kuļšanai sagatavoto krējumu par suspensiju un domā, ka fazu apgriešanās nevar notikt, jo cietās tauku daļiņas šādos apstākļos nevar pārvērsties šķidrās. Savu teoriju par sviesta strukturu arī Rahn's dibina uz sviesta rašanos krējumu kuļot: rodas putas, tās uzkrāj savās aktivās virsmās tauku lodītes, un kuļšanai beidzoties un putām sabrūkot, tauku lodīšu sagrupējumi, kuļšanas iespaidā, salīp kopā sviesta graudiņos nezaudējot savus apvalciņus. Pēc šī uzskata konturalā sviesta faze ir tauku lodīšu apvalciņi.

Pēdējā laikā King's⁵ izteic domu, ka sviests ir tauku lodīšu un ūdens pilieniņu emulsija šķidrā sviesta tauku frakcijā. Pēc King'a sviestu kuļot no tauku lodītēm tiek izspiesta daļa šķidro glicerīdu, un šie glicerīdi veido uz putām plānu plēvīti, kurā arī notiek tauku lodīšu salīpšana piciņās.

Tā tad sviestā lielai tauku lodīšu daļai vajadzētu būt ar bojātiem apvalciņiem; no tām būtu jāatdalās šķidrai tauku frakcijai, kas izveidotu konturalo fazi, kurā būtu ieguldītas atlikušās, veselās tauku lodītes un arī ūdens pilieniņi.

Šāda sviesta rašanās un strukturas teorija neizskaidro dažas parādības, piemēram, sviesta rašanos zemās temperatūrās, kur visi glicerīdi ir cietā veidā, kā arī ūdens izgarošanu no sviesta virskārtas. Ja ūdens spēj cauri sviestam difundēt līdz virsmai un izgarot, kā to konstatējis J. Rummerts, tad jābūt arī kādam ceļam, kādai ejai, pa kuru tas varētu notikt. Šis ceļš resp. konturalā faze nevar būt tauki, jo cauri taukiem ūdens neizgaro, bet gan tam jābūt kādai hidratizētai, ūdeni caurlaidošai vielai. Tāpēc J. Rummerts¹ ņem sviesta strukturas izpratnei par pamatu Rahn'a sviesta rašanās teoriju un tās secinājumu, ka sviesta konturalā faze ir tauku lodīšu apvalciņi, sastāvoši no kādas vēl neizpētītas olbaltumvielas. Ja sviestā var difundēt taukos šķīstoša viela, kā Sudan III King'a mēģinājumos, tad to var izskaidrot ar konturalās fazes bojājumiem vai pārrāvumiem. Šādi pārrāvumi pielaižami, ja ņem vērā spēkus, kas darbojās uz tauku lodītēm krējumam kuļoties un sviestu atspaidot.

Arī Zaikovskis⁶ visumā piekrīt Rahn'a sviesta rašanās teorijai: tauku lodīšu sablīvēšanās putās, līdz ar putu vielas pār-

eju no sola stāvokļa gelā, izsauc putu sabrukšanu. Putām izzūdot, visa kulšanas sitienu enerģija vēršas uz tauku lodīšu sablīvējumiem, pie kam pēdējie no čupiņām pāriet piciņās. Šinī vietā minētais autors vairs nepiekrīt R a h n'a uzskatam, it kā tauku lodīšu čupiņas pārietu piciņās bez šo lodīšu apvalciņu bojāšanās, tām tikai ciešāki sablīvējoties un salīpot kopā ar saviem apvalciņiem. Šāda R a h n'a uzskata tālākā konsekvence, pēc Z a i k o v s k a domām, ir nepareiza sviesta struktūras teorija: sviests ir tauku suspensija ūdenī.

Z a i k o v s k i s, pamatojot savus uzskatus par sviesta struktūru, izseko tauku piciņu caurmēra lieluma pieaugumam, un atrod, ka tas saistīts ar tauku lodīšu apvalciņu bojāšanos: tauku lodīšu izolējošai plēvītei bojājoties, tās saplūst kopā, dodot piciņas. Ja šādas piciņas sasilta, rodas tauku pilieniņi, turpretim sasildot veselu tauku lodīšu sablīvējumus — čupiņas, tās sairst atsevišķās tauku lodītēs. Tauku lodīšu saplūšana vienā tauku pilienā iespējama tikai tad, ja to apvalciņi bojāti. Šādus uzskatus Z a i k o v s k i s pierāda ar mikrofotografijām, kas ilustrē sacīto.

Krējumu kuļot noņemti vairāki paraugi pēc 30, 35 un 40 minūtēm no kulšanas sākuma un arī sviesta graudiņu rašanās brīdī. Šie paraugi sasildīti līdz 60° C un tad stipri atdzesēti, pēc kam apskatīti mikroskopā parastā un polarizētā gaismā un fotografēti. Fotografijas uzrāda uzkrītošu tauku lodīšu skaita samazināšanos redzes laukā ar kulšanas laiku, turpretim tauku pilieniņu daudzums un izmēri palielinās. Šie fakti nesaskan ar R a h n'a teoriju, jo pēc tās, tauku lodīšu apvalciņi sviestā pāriet nebojāti. R a h n's līdz ar to uzskata sviestu par biezu krējumu. Šādi biezi krējumi ar 65--85% tauku saturu ir arī pagatavoti, un tās ir 2 fazu sistēmas ar kvantitatīvu fazu attiecību kā sviestā, bet būtiski atšķiras no sviesta. Lai abas teorijas samierinātu, Z a i k o v s k i s aizrāda, ka sviests nav emulsija. Emulsijas jēdzienā ietilpst divu nejaucošos šķidru fazu esamība. Sviestā, turpretim, tā iegūšanas un uzglabāšanas temperatūrās, ūdens atrodas šķidrā, bet tauku lielākā daļa cietā agregatstāvoklī. Sviests tā tad ir cietas un šķidrās fazes sistēma, pie kam zināmā sviesta iegūšanas un apstrādāšanas stadijā abas šīs fazes var būt nepārtrauktas (konturalās), tomēr ārēji dominē kvantitatīvi lielākās fazes — tauku īpašības.

Sviesta rašanās brīdī lielākā tauku lodīšu daļa salīp viena ar otru, bet tālākā kulšanā, iedarbojoties mechaniskam spēkam, tās

deformējas un to apvalciņi tiek bojāti, bet lodītes pie tam patur savas (lai gan deformētas) konturas. Daudzas lodītes tomēr nemaz nedeformējas. Šinī gadījumā kā tauki, tā arī ūdens var vēl figurēt kā nepārtrauktās fazes. Tauku lodīšu hidratizētie apvalki kopā ar ūdens pilieniņiem izveido konturalo fazi, kuŗa dažās vietās var būt pārtraukta, un tad par nepārtraukto fazi paliek tauki. Tā tas ir pašā sviesta rašanās sākumā; tālāk apstrādājot sviestu, vairāk un vairāk ņem virsroku tauku fazes nepārtrauktība, jo pēdējā ir kvantitatīvā pārsvarā par ūdeni. Tā tad, iedomājoties sviestu kā suspensiju, ir iespējams abām fazēm figurēt kā konturalām. Līdz ar to zūd nesaskaņa daudzu parādību novērtēšanā.

Tauku fazes nepārtrauktību pierāda taukos šķīstošo krāsvielu difūzija sviestā. Ūdens fazes nepārtrauktību savukārt pierāda vārāmās sāls difūzija, kā arī ūdens izgarošanas parādības. Ūdens sviestā sadalīts sīku pilieniņu veidā pa visu sviesta tauku masu. Ūdenim izgarojot, ūdens pilieni pilnīgi izzūd. Līdz ar to stipri mazinās gaismas izklaide un iežuvušo sviesta virskārtu mūsu acs uztver daudz tumšākā krāsā. Tādā kārtā ūdens izgarošana varētu izsaukt sviesta virskārtas iedzeltēšanu. Šim uzskatam piekrīt arī C. R. Barnicoat⁷ savos pētījumos par sviesta virskārtas bojāšanos sviestu uzglabājot. Turpretim F. Kieferle⁸ savos pētījumos par dažādu krāsvielu ietekmi uz sviesta tauku autooksidāciju novērojis, ka ar sintētiskām krāsvielām krāsots sviests ievērojami mazāk iedzeltē kā sviests, krāsots ar augu krāsvielām. Arī Riedel's⁹ atrod, ka sviesta iedzeltēšanas intensitāti ietekmē lietotās krāsvielas.

Zemkopības ministrijas laboratorijā izdarītie novērojumi¹⁰ ar Latvijas eksportsviestu, turpretim, deva atziņu par iedzeltēšanas stipruma neatkarību no pielietotās krāsvielas.

Šī uzskatu dažādība pamudināja mūs vēl reiz izsekot sviesta virskārtas iedzeltēšanas cēloņiem. Šinī darbā ņēma dalību arī mag. pharm. Ž. Bērziņš.

Eksperimentālā daļa.

Gandrīz visos literatūrā sastopamos darbos sviesta virskārtas iedzeltēšana novērota tikai makroskopiski: apskata tikko pārgrieztu sviesta gabaliņu un salīdzina krāsu starpību virskārtā un

pārējā masā. Tādā kārtā iegūtie novērojumi stipri subjektīvi un arī bieži vien pretrunīgi.

Kieferle krāsas intensitāti noteic fotometriski. Īpati pagatavotos melnās cietgumijas trauciņos iepilda sviestu, un fotometrā salīdzina krāsas intensitāti ar barija balto standartplāksnīti.

Mūsu novērojumi izdarīti šādi: specialī pagatavotos, 41 mm diametra stikla trauciņos ievietots sviests, tā virskārta ar nazi rūpīgi nolīdzināta līdz trauciņa malām, iegūstot tieši 5 mm biezu sviesta slāni. Pēc tam trauciņi ievietoti fotometrā. Fotometra abas baltās barija plāksnītes nostādītas vienādā apgaismojumā, viena no tām apmainīta pret minēto sviesta trauciņu, un, lietojot K_6 kontrasta filtru, noteikta sviesta virskārtas krāsas intensitāte. Nostādot balto barija plāksnīti uz 100, sviesta virskārtas baltuma saturs nolasīts tieši procentos. Sviesta un baltās barija sulfata plāksnītes virsmas nostādītas vienādā augstumā.

Mēģinot noteikt arī sviesta virskārtas melnuma saturu, starp atsevišķiem nolasījumiem novērotas daudz lielākas kļūdas, kādēļ noteikts tikai baltuma saturs.

Sviesta virskārtas iedzeltēšana noteikta arī makroskopiski, apskatot virskārtas un pārējās masas krāsu starpību. Izgriezti no apskatāmiem sviesta paraugiem vienāda lieluma gabali, to virsmas vienādi nolīdzinātas, un krāsu starpība novērota pie tikko pārgrieztiem gabaliem.

Lai novērotu virskārtas iedzeltēšanu sviesta taukiem, sviestu izkausēja 45° C temperatūrā, nostādināja, filtrēja un, dzesējot ledus-sāls maisījumā, pastāvīgi apmaisot, ieguva sviesta tauku masu tālākiem mēģinājumiem.

Sviestu uzglabājot, notiek ne tikvien virskārtas iedzeltēšana, bet arī tauku autooksidācija. Lai izsekotu šai tauku bojāšanās pakāpei, noteicām peroksidveida saistīto skābekļa daudzumu sviesta taukos ar G a n g l - R u m p e l'a reakciju:

5 g filtrētu sviesta tauku sajauc ar 1 cm³ metilalkohola un 1 cm³ 5% KJ šķīduma, sakrata, uzvāra un pielej 10 cm³ ūdens un 1 cm³ cietes šķīduma. Tauku bojāšanās gadījumā rodas zila krāsa, pēc kušanas intensitātes spriež par tauku bojāšanās pakāpi.

Sviesta virskārtas iedzeltēšana
Die Vertiefung der Butterober-schichtfarbe

Nr.	Sviesta uzglabāšanas apstākļi parastā dienas galsmā <i>Aufbewahrungsbedingungen bei gewöhnlicher Tagesbeleuchtung</i>	Traucīņa Nr. Gefäßnummer	Uzglabāšanas dienas		
			0	1	
1.	Sviests uzglabāts telpā ar relatīvo mitrumu ~ 35% t° ~ 24° C <i>Butter, aufbewahrt im Raum mit ~ 35% relativer Feuchtigkeit bei ~ 24° C</i>	VIII	Baltuma saturs % . . .	34,8	—
			<i>Weissgehalt in %</i>		
			Svars g	4,8764	—
			<i>Gewicht in g</i>		
			Svara zudums mg . . .	0	—
			<i>Gewichtsverlust in mg</i>		
		IX	Svara zudums % . . .	0	—
			<i>Gewichtsverlust in %</i>		
			Baltuma saturs % . . .	35,0	—
			<i>Weissgehalt in %</i>		
			Svars g	4,8349	—
			<i>Gewicht in g</i>		
2.	Taja pašā telpā, tumsā <i>Im selben Raum, im Dunkeln</i>	V VI VII	Svara zudums mg . . .	0	—
			<i>Gewichtsverlust in mg</i>		
			Svara zudums % . . .	0	—
			<i>Gewichtsverlust in %</i>		
			Baltuma saturs % . . .	V 34,8	
			<i>Weissgehalt in %</i>	VI 34,8	—
		VII	Svars g	V 4,7731	
			<i>Gewicht in g</i>	VI 4,8021	—
			Svara zudums mg . . .	VII 4,9061	
			<i>Gewichtsverlust in mg</i>		
			Svara zudums % . . .		
			<i>Gewichtsverlust in %</i>		
3.	Eksikatorā virs P ₂ O ₅ <i>Im Exsikkator über P₂O₅</i>	I	Baltuma saturs % . . .	35,0	23,5
			<i>Weissgehalt in %</i>		
			Svars g	4,8254	4,7639
			<i>Gewicht in g</i>		
			Svara zudums mg . . .	0	61,5
			<i>Gewichtsverlust in mg</i>		
			Svara zudums % . . .	0	1,28
			<i>Gewichtsverlust in %</i>		

b u l a.
belle 1.

dažādos uzglabāšanas apstākļos.
bei verschiedenen Aufbewahrungsbedingungen.

— Aufbewahrungszeit in Tagen

	3	6	8	17	21
	20,0	18,6	17,5	16,6	15,3
	4,7746	4,7295	4,7075	4,6307	4,5985
	101,8	146,9	168,9	245,7	277,9
	2,10	3,01	3,46	5,03	5,65
	20,5	18,7	17,5	16,6	15,2
	4,7331	4,6883	4,6659	4,5895	4,5575
	101,8	146,6	169,0	245,4	277,4
	2,10	3,03	3,49	5,07	5,72
VII	20,3	—	V 17,2	—	VI 16,0
VII	4,7887	—	V 4,5656	—	VI 4,4715
VII	117,4	—	V 207,5	—	VI 330,6
VII	2,39	—	V 4,34	—	VI 6,88
	18,1	16,3	15,9	15,2	15,1
	4,6864	4,6075	4,5678	4,4154	4,3663
	139,0	217,9	257,6	410,0	459,1
	2,88	4,51	5,33	8,49	9,51

1. tabula
Tabelle 1

Nr.	Sviesta uzglabāšanas apstākļi parastā dienas gaismā <i>Aufbewahrungsbedingungen bei gewöhnlicher Tagesbeleuchtung</i>	Traucīņa Nr. Gefäßnummer	Uzglabāšanas dienas		
			0	1	
3.	Eksikatorā virs P_2O_5 <i>Im Exsikkator über P_2O_5</i>	II	Baltuma saturs % . . .	34,8	23,5
			<i>Weissgehalt in %</i>		
			Svars g	4,8392	4,7781
			<i>Gewicht in g</i>		
			Svara zudums mg . . .	0	61,1
4.	Eksikatorā virs ūdens (~100% rel. mitrumā) <i>Im Exsikkator über Wasser (~100% rel. Feuchtigkeit)</i>	III	Baltuma saturs % . . .	III 35,0	—
			<i>Weissgehalt in %</i>	IV 34,9	
		IV	Svars g	III 5,0314	—
			<i>Gewicht in g</i>	IV 4,8944	
			Svara zudums mg . . .	0	—
5.	Eksikatorā virs ūdens skābekļa atmosferā <i>Im Exsikkator über Wasser in Sauerstoffatmosphäre</i>	X	Baltuma saturs % . . .	X 35,0	—
			<i>Weissgehalt in %</i>	XI 36,0	
		XI	Svars g	X 4,8443	—
			<i>Gewicht in g</i>	XI 4,7250	
			Svara zudums mg . . .	0	—
Svara zudums % . . .	0	—			

I. Sviesta virskārtas iedzeltēšanas cēloņi.

Lai noskaidrotu sviesta virskārtas iedzeltēšanas cēloņus, vienu un to pašu sviestu uzglabājām šādos apstākļos:

- 1) Parastā dienas gaismā, 24° C un apmēram 35% relat. mitrumā.
- 2) Tajā pašā telpā, tumsā.
- 3) Eksikatorā virs P_2O_5 parastā dienas gaismā.

(turpinājums).
(Fortsetzung).

— Aufbewahrungszeit in Tagen

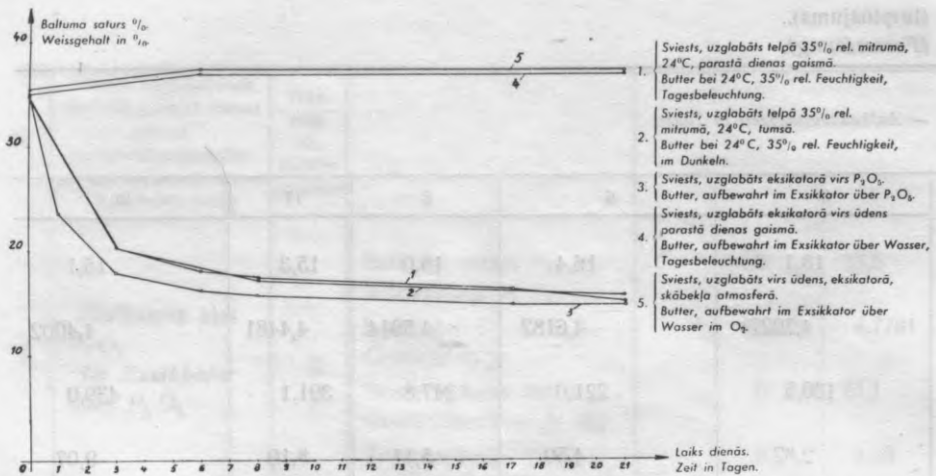
3	6	8	17	21
18,1	16,4	16,0	15,3	15,1
4,7027	4,6182	4,5914	4,4481	4,4002
136,5	221,0	247,8	391,1	439,0
2,82	4,50	5,11	8,10	9,07
—	III 37,0	—	—	IV 37,3 III 36,9
—	III 5,0361	—	—	IV 4,9049 III 5,0398
—	III + 4,7	—	—	IV + 10,5 III + 8,4
—	III + 0,09	—	—	IV + 0,21 III + 0,16
—	XI 37,5	—	—	X 37,6 XI 37,1
—	XI 4,7297	—	—	X 4,8716 XI 4,7460
—	XI + 4,7	—	—	X + 27,3 XI + 21,0
—	XI + 0,09	—	—	X + 0,56 XI + 0,44

4) Eksikatorā virs ūdens, apmēram 100% relatīvā mitrumā, parastā dienas gaismā.

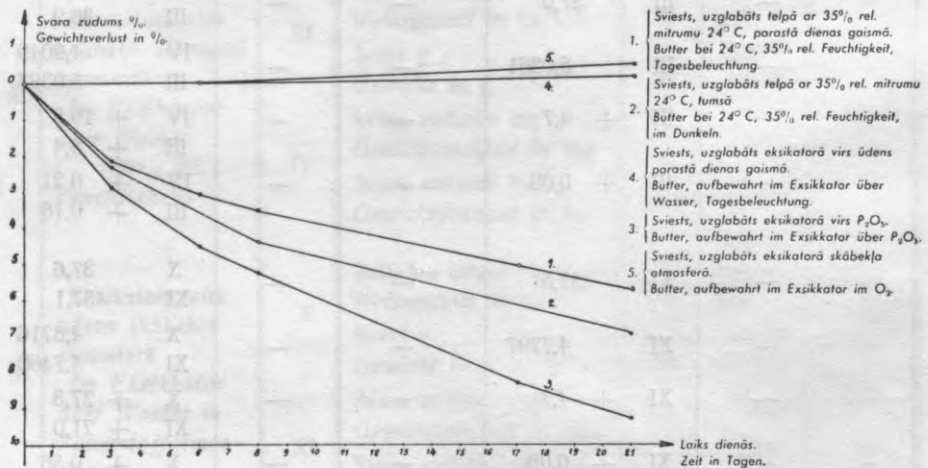
5) Eksikatorā virs ūdens, skābekļa atmosferā.

Noteiktos laika intervalos, fotometriski noteicām sviesta virskārtas baltuma saturu.

Lai konstatētu svara maiņu sviestu uzglabājot, trauciņus, pēc apskates fotometrā, svērām.



1. zīmējums (Abbildung 1).



1a. zīmējums (Abbildung 1a).

Iegūtie rezultāti sakopoti pirmā tabulā. No tās redzams, ka sviesta virskārtas iedzeltēšana noris kā gaismā, tā arī tumsā.

Eksikatorā virs ūdens, kur telpa piesātināta ar mitrumu, ūdens no sviesta nespēj izgarot, un arī iedzeltēšana nav konstatēta. Šādos apstākļos novērota pat sviesta virskārtas izbalošana, jo baltuma saturs pieaudzis.

Eksikatorā virs P_2O_5 turpretim, kur labvēlīgi apstākļi ūdens

izgarošanai, novērojama sviesta virskārtas visintensīvākā iedzeltēšana.

Tas viss norāda, ka pastāv noteikta sakarība starp izgarojušā ūdens daudzumu un sviesta virskārtas iedzeltēšanas intensitāti. Pārskatāmības dēļ mēģinājumos iegūtos datus atzīmējam koordinātu sistēmā, iegūstot liknes (1. zīmējums).

Liknes apskatot redzams, ka iedzeltēšanas intensitāte pirmās 8 dienās, gandrīz tieši proporcionāla svara zudumam resp. izgarojušam ūdens daudzumam. Izņēmums ir tikai tumsā uzglabātais sviesta paraugs: iedzeltēšanas stiprums šim paraugam līdzīgs gaismā turētā, bet svara zudums tomēr lielāks. Abi paraugi turēti vienā telpā, vienā un tai pašā temperatūrā, un relatīvā mitrumā, tikai viens gaismā, otrs tumsā. Ja nu svara zudums būtu atkarīgs tikai no ūdens izgarošanas, tad nebūtu saprotams, kādēļ vienā un tai pašā temperatūrā un relatīvā mitrumā uzglabātiem paraugiem, ūdens izgarojis dažādi. Tādēļ jāpieņem, ka sviestā norisinās, bez ūdens izgarošanas, vēl arī citi procesi, saistīti ar svara maiņu. Kā vienu no šādiem procesiem, saistītiem ar svara maiņu, varētu minēt sviesta tauku autooksidāciju. Nepiesātinātām tauku skābēm, dubultās saitītes vietā, ir tieksme pievienot gaisa skābekli, līdz ar ko var rasties zināms svara pieaugums. Lai noskaidrotu dažādos apstākļos uzglabātā sviesta bojāšanās pakāpi, noteikts peroksīdveidā saistītā skābekļa daudzums sviesta virskārtā pēc Gangl-Rumpel'a metodes. Dati sakopoti 2. tabulā.

No 2. tabulas izriet, ka sviesta paraugs, uzglabāts skābekļa atmosfērā virs ūdens, visvairāk bojāts. Tam seko paraugs, uzglabāts eksikatorā virs ūdens parastā atmosfērā, un, beidzot, sviesta paraugs, uzglabāts parastā dienas gaismā. Sviesta paraugs, uzglabāts eksikatorā virs P_2O_5 parastā dienas gaismā un paraugs, uzglabāts tumsā, deva negatīvu Gangl-Rumpel'a reakciju, un neuzrādīja bojāšanās pazīmju. No tā secināms, ka tauku oksidāciju pastiprina skābeklis, mitrums un gaisma. Šī tauku oksidācija ir pretējs process sviesta virskārtas iedzeltēšanai, jo saistīta ar sviesta virskārtas izbalošanu. Tā tad, sviestu uzglabājot, tā virskārtā notiek divi pretēji ar šīs virskārtas krāsas maiņu saistīti procesi. Viens no šiem procesiem, sviesta virskārtas iedzeltēšana, parādās apstākļos, kuŗos ūdenim no sviesta virskārtas iespējams izgarot. Otram, sviesta virskārtas izbalošanas procesam, ciešs sakars ar tauku

2. tabula.
Tabelle 2.

Parauga № Probe №	Sviesta uzglabāšanas apstākļi Aufbewahrungsbedingungen der Butter	Gangl'- Rumpel'a reakc.
1.	Sviests uzglabāts 10 dienas telpā ar relatīvo mitrumu 35%, 24° C t, parastā dienas gaismā <i>Butter, 10 Tage lang aufbewahrt bei 35% relat. Feuchtig- keit und 24° C, bei gewöhnlicher Tagesbeleuchtung</i>	+—
2.	Tajā pašā telpā, t u m s ā <i>Im selben Raum, im Dunkel</i>	—
3.	Eksikatorā virs P ₂ O ₅ , parastā dienas gaismā <i>Im Exsikkator über P₂O₅ bei gewöhnlicher Tagesbeleuchtung</i>	—
4.	Eksikatorā virs ūdens, parastā dienas gaismā <i>Im Exsikkator über Wasser bei gewöhnlicher Tagesbe- leuchtung</i>	++
5.	Eksikatorā virs ūdens, s k ā b e k l a atmosfērā, parastā die- nas gaismā <i>Im Exsikkator über Wasser, in Sauerstoffatmosphäre; gewöhnliche Tagesbeleuchtung</i>	+++++

Krustiņu daudzums izteic zilās krāsas intensitāti.

Die Anzahl der „+“ drückt die Intensität der blauen Farbe aus.

autooksidāciju. Viss te atkarīgs tikai no uzglabāšanas apstākļiem: uzglabājot sviestu telpā ar zemu relatīvo mitrumu, novērojama virskārtas iedzeltēšana, kamēr lielā relatīvā mitrumā un, it sevišķi, spilgtā apgaismojumā, novērojama virskārtas izbalošana. Mēģinājumi noskaidroja arī to, ka iedzeltējais sviests, novietots apstākļos, kas veicina tauku autooksidāciju (sviesta virskārtas izbalošānu), izbalo daudz lēnāk par neiedzeltējušu sviestu. Tas varētu tikt vests sakarā ar ūdens trūkumu sviesta virskārtā, jo sviesta izbalošānu ievērojami veicina ūdens. Iedzeltējušā sviesta virskārtā ūdens saturs ļoti niecīgs: nokasot 1 mm biezu kārtiņu no iedzeltējuša sviesta virskārtas un izžāvējot to 105° C temperatūrā, varēja konstatēt tikai 0,18—0,25% ūdens resp. svara zuduma. Tomēr arī iedzeltējušu sviestu ilgi uzglabājot, tā virskārta beidzot izbalo, kā-

dēļ sviesta virskārtas izbalošana uzskatāma kā beigu stadija sviesta virskārtas krāsas pārmaiņās.

Sviesta virskārtas iedzeltēšanas cēloņu noskaidrošanai bija nepieciešami novērot, vai sviesta tauku autooksidācijas procesā, kuŗa gala rezultātā vienmēr novērojama sviesta virskārtas izbalošana, pirmā stadijā nav iespējama arī krāsas pastiprināšanās resp. iedzeltēšana, pēc kuŗas tikai sekotu krāsas izbalošana. Lai to noskaidrotu, vienu un to pašu sviestu, kā arī no šī sviesta iegūtos taukus, uzglabājām parastā dienas gaismā, apgaismojot tos, katru stundu pa 20 minūtēm, kvarca spuldzes ultravioletos staros, bet kontrolparaugu turot parastā dienas gaismā. Iegūtie dati sakopoti 3. tabulā. Pārskatāmības dēļ, šie dati ievietoti arī koordinātu sistēmā, un iegūtās līknes attēlotas 2. zīmējumā.

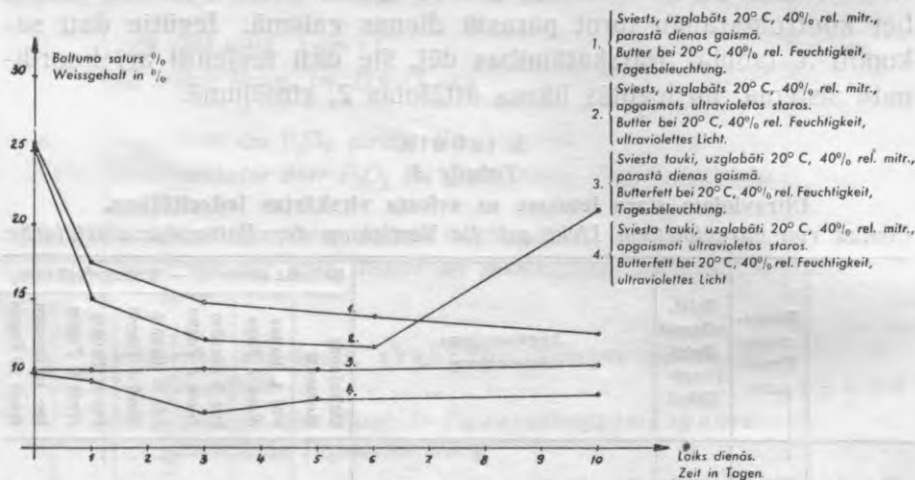
3. tabula.

Tabelle 3.

Ultravioleto staru ietekme uz sviesta virskārtas iedzeltēšanu.
Einfluß von ultraviolettem Licht auf die Vertiefung der Butteroberflächenfarbe.

	Temperatura Temperatur	Relat. mitrums Relat-Feuchtigkeit	Apgaismojums Beleuchtung	Baltuma saturs ‰ — Weissgehalt in ‰					
				Uzlikšanas momentā	Pēc 1 dienas Nacht 1 Tage	Pēc 3 dienām Nacht 3 Tagen	Pēc 5 dienām Nacht 5 Tagen	Pēc 6 dienām Nacht 6 Tagen	Pēc 10 dienām Nacht 10 Tagen
Sviests Butter	20° C	40‰	Parastā dienas apgaismojumā	25,4	17,4	14,9		13,9	12,6
			<i>Gewöhnliche Tagesbeleuchtung</i>	25,2	17,1	15,1		13,6	12,4
Tas pats sviests Dieselbe Butter	20° C	40‰	Ultravioletos staros . . .	25,3	15,0	12,3		11,8	21,0
			<i>Ultraviolettes Licht</i>	25,2	15,2	12,8		12,1	21,2
Sviesta tauki Butterfett	20° C	40‰	Parastā dienas apgaismojumā	10,1	10,1	10,3	10,2		10,6
			<i>Gewöhnliche Tagesbeleuchtung</i>	10,1	10,0	10,3	10,5		10,6
Tie paši sviesta tauki Dieselbe Butterfett	20° C	40‰	Ultravioletos staros . . .	9,9	9,4	7,2	8,1		8,6
			<i>Ultraviolettes Licht</i>	9,9	9,4	7,3	8,0		8,4

Kā redzams, tad ultravioleto staru ietekmē sviesta tauki pēc trīs dienām ir kļuvuši tumšāki: to baltuma saturs ir noslīdējis no 9,9% līdz 7,2%, kas nepārprotami liecina, ka sviesta tauku autooksidācijas procesā, sviesta krāsviela pirmā fazē var dot tumšāku krāsu, un izbalošana seko šai starpfazei. Šos datus novērtējot, jāņem vērā, ka praksē tik intensīva gaismas iedarbība nevar notikt. Bez tam baltuma saturs noslīdējis tikai par 2,5%, kas uzskatāms par samērā niecīgu krāsas pastiprināšanos. Šinī mēģinājumā ņemtais sviests bija krāsots ar dabisko „Anatto“ sviesta krāsvielu. Tā



2. zīmējums (Abbildung 2).

kā Kieferle⁸ savos pētījumos par dažādu sviesta krāsvielu ietekmi uz tauku autooksidāciju bija novērojis, ka ar sintētiskām krāsvielām krāsots sviests ievērojami mazāk iedzeltē par krāsotu ar dabiskām augu krāsvielām, tad šo mēģinājumu atkārtojām arī ar sintētiskām krāsvielām krāsotu sviestu. Saraudzēts krējums tika sadalīts divās daļās, vienai daļai pielikta firmas „Starup“ dabiskā „Anatto“ sviesta krāsa, otrai firmas „Erka“ sintētiskā azokrāsviela.

Krējuma paraugi tika sakulti sviestā, un sviesta iedzeltēšana novērota fotometrā. Iegūtie rezultāti atzīmēti 4. tabulā.

No 4. tabulas redzam, ka ar dažādām krāsvielām krāsota sviesta virskārtas iedzeltēšanā liela atšķirība nav novērojama. Ar sintētisko krāsvielu „Erka“ krāsota sviesta baltuma saturs pēc

4. tabula.

Tabelle 4.

Krāsvielas ietekme uz sviesta virskārtas iedzeltēšanu parastā dienas gaismā.
Einfluß von Farbstoffen auf die Vertiefung der Butterober-schichtfarbe bei ge-wöhnlicher Tagesbeleuchtung.

Lietotā krāsa Angewandte Farbe	Kūlums Butterung	T°	Relatīvais mitrums Relat. Feuchtigkei-t	Baltuma saturs ‰ — Weissgehalt in ‰							
				Uztikšanas mo- mentā	Pēc 1 dienas Nach 1 Tag	Pēc 3 dienām Nach 3 Tagen	Pēc 5 dienām Nach 5 Tagen	Pēc 6 dienām Nach 6 Tagen	Pēc 8 dienām Nach 8 Tagen	Pēc 10 dienām Nach 10 Tagen	
Dabīgā „Anatto” sviesta krāsa	Kūlums A	20°C	50‰	30,4	23,9	21,0	16,5	16,3	16,0	15,2	
Natürliche „Anatto” But- terfarbe	Butterung A			30,6	24,3	21,0	17,0	16,9	16,2	15,2	
Sintetiskā „Erka” sviesta krāsa	Kūlums A	20°C	50‰	29,5	24,9	21,0	18,1	18,0	17,8	16,4	
Synthetische Butterfarbe „Erka”	Butterung A			29,8	25,2	21,4	18,4	18,3	18,1	16,5	
Dabīgā „Anatto” sviesta krāsa	Kūlums B	20°C	60‰	25,9	20,3	19,7		18,6			
„Anatto” Butterfarbe	Butterung B			25,3	20,7	19,2		18,6			
Sintetiskā „Erka” sviesta krāsa	Kūlums B	20°C	60‰	26,5	24,0	21,7		20,6			
Synthetische Butterfarbe „Erka”	Butterung B			27,0	24,5	22,2		20,5			
Dabīgā „Anatto” sviesta krāsa	Kūlums C	20°C	40‰	25,5						11,8	
„Anatto” Butterfarbe	Butterung C			25,5						12,2	
Sintetiskā „Erka” sviesta krāsa	Kūlums C	20°C	40‰	19,7						10,2	
Synthetische Butterfarbe „Erka”	Butterung C			19,7						9,9	

desmit dienām samazinājies pirmā kūlumā par 13,3%, otrā kūlumā par 7,6%, bet ar dabisko „Anatto” krāsvielu samazinājies pirmā kūlumā par 15,2%, otrā par 7,6%. Trešā kūlumā ar sintetisko krāsvielu krāsotais sviests jau sākumā nokrāsots daudz tumšāki, kādēļ nav salīdzināms ar iepriekšējiem paraugiem.

Apgaismošanas ietekme uz sviesta un tā tauku iedzeltēšanu.
Einfluß der Beleuchtung auf die Vertiefung der Butterober-schichtfarbe.

Apskatāmā viela <i>Probe</i>	Traucīņa № <i>Gefäßnummer</i>		
Sviesta tauki, krāsoti ar sintetisko azokrāsvielu „Erka“ <i>Butterfett, gefärbt mit syntetischem Azofarbstoff „Erka“</i>	1.	Apgaismots ultravioletos staros <i>Belichtet mit ultraviolettem Licht</i>	Baltuma saturs ‰ . . <i>Weissgehalt in ‰</i> Svars g <i>Gewicht in g</i> Svara zudums mg . . <i>Gewichtsverlust in mg</i>
Kūlums A <i>Butterung A</i>	12.	Parastā dienas gaismā <i>Bei gewöhnlicher Tagesbeleuchtung</i>	Baltuma saturs ‰ . . <i>Weissgehalt in ‰</i> Svars g <i>Gewicht in g</i> Svara zudums mg . . <i>Gewichtsverlust in mg</i>
Sviesta tauki, krāsoti ar dabīgo augu krāsvielu „Anatto“ <i>Butterfett, gefärbt mit natürlichem Pflanzenfarbstoff „Anatto“</i>	11.	Apgaismots ultravioletos staros <i>Belichtet mit ultraviolettem Licht</i>	Baltuma saturs ‰ . . <i>Weissgehalt in ‰</i> Svars g <i>Gewicht in g</i> Svara zudums mg . . <i>Gewichtsverlust in mg</i>
Kūlums A <i>Butterung A</i>	6.	Parastā dienas gaismā <i>Bei gewöhnlicher Tagesbeleuchtung</i>	Baltuma saturs ‰ . . <i>Weissgehalt in ‰</i> Svars g <i>Gewicht in g</i> Svara zudums mg . . <i>Gewichtsverlust in mg</i>
Sviesta tauki bez krāsvielu pielikšanas <i>Ungefärbtes Butterfett</i>	5.	Apgaismots ultravioletos staros <i>Belichtet mit ultraviolettem Licht</i>	Baltuma saturs ‰ . . <i>Weissgehalt in ‰</i> Svars g <i>Gewicht in g</i> Svara zudums mg . . <i>Gewichtsverlust in mg</i>
Kūlums A <i>Butterung A</i>			

būla.

belle 5.

(Apgaismots ultravioletos staros katru stundu pa 5 minūtēm.)

(Belichtet mit ultraviolettem Licht allstündlich je 5 Minuten.)

Uzglabāšanas laiks dienās — Aufbewahrungszeit in Tagen												Svara zudums % Gewichts- verlust in %
0	1	3	4	12	13	16	19	21	23	27	32	
10,8	10,8	10,8	10,8	10,0	10,0	9,6	9,4	8,6	8,6	8,2	8,0	
4,0232	4,0220	—	—	4,0212	—	4,0205	4,0205	—	4,0205	—	4,0202	
0	1,2	—	—	2,0	—	2,7	2,7	—	2,7	—	3,0	0,074
10,9	10,9	10,8	10,6	10,1	10,0	9,9	10,0	10,1	10,2	10,0	10,0	
4,4212	4,4201	—	—	4,4190	—	4,4190	4,4187	—	4,4187	—	4,4184	
0	1,1	—	—	2,2	—	2,2	2,5	—	2,5	—	2,8	0,063
10,9	10,8	10,8	10,6	10,1	10,0	9,7	9,5	9,3	9,3	9,5	9,6	
4,4520	4,4510	—	—	4,4497	—	4,4491	4,4480	—	4,4480	—	4,4481	
0	1,0	—	—	2,3	—	2,9	4,0	—	4,0	—	3,9	0,089
11,3	11,3	11,1	10,8	10,8	9,9	9,9	9,6	9,4	9,4	9,3	9,2	
4,2647	4,2638	—	—	4,2630	—	4,2628	4,2625	—	4,2623	—	4,2615	
0	0,9	—	—	1,7	—	1,9	2,2	—	2,4	—	3,2	0,075
13,0	13,0	13,0	13,0	12,0	11,9	11,9	11,9	11,4	11,2	11,2	10,9	
5,3987	5,3975	—	—	5,3957	—	5,3951	5,3950	—	5,3949	—	5,3947	
0	1,2	—	—	3,0	—	3,6	3,7	—	3,8	—	4,0	0,074

Apskatāmā viela <i>Probe</i>	Traucīna № <i>Gefäßnummer</i>		
Sviesta tauki bez krās- vielu pielikšanas <i>Ungefärbtes Butterfett</i> Kūlums A <i>Butterung A</i>	8.	Parastā dienas gaismā <i>Bei gewöhnlicher Ta- gesbeleuchtung</i>	Baltuma saturs ‰ . . <i>Weissgehalt in ‰</i> Svars g <i>Gewicht in g</i> Svara zudums mg . . <i>Gewichtsverlust in mg</i>
Sviesta tauki, krāsoti ar sintetisko azokrās- vielu „Erka“ <i>Butterfett, gefärbt mit syntetischem Azofarb- stoff „Erka“</i>	4.	Apgaismots ultraviole- tos staros <i>Belichtet mit ultravio- lettem Licht</i>	Baltuma saturs ‰ . . <i>Weissgehalt in ‰</i> Svars g <i>Gewicht in g</i> Svara zudums mg . . <i>Gewichtsverlust in mg</i>
Kūlums B <i>Butterung B</i>	10.	Parastā dienas gaismā <i>Bei gewöhnlicher Ta- gesbeleuchtung</i>	Baltuma saturs ‰ . . <i>Weissgehalt in ‰</i> Svars g <i>Gewicht in g</i> Svara zudums mg . . <i>Gewichtsverlust in mg</i>
Sviesta tauki, krāsoti ar dabīgo augu krās- vielu „Anatto“ <i>Butterfett, gefärbt mit natürlichem Pflanzen- farbstoff „Anatto“</i>	9.	Apgaismots ultraviole- tos staros <i>Belichtet mit ultravio- lettem Licht</i>	Baltuma saturs ‰ . . <i>Weissgehalt in ‰</i> Svars g <i>Gewicht in g</i> Svara zudums mg . . <i>Gewichtsverlust in mg</i>
Kūlums B <i>Butterung B</i>	7.	Parastā dienas gaismā <i>Bei gewöhnlicher Ta- gesbeleuchtung</i>	Baltuma saturs ‰ . . <i>Weissgehalt in ‰</i> Svars g <i>Gewicht in g</i> Svara zudums mg . . <i>Gewichtsverlust in mg</i>

1. turpinājums.
(Fortsetzung.)

Uzglabāšanas laiks dienās — Aufbewahrungszeit in Tagen												Svara zudums ^{0/0} Gewichts- verlust in ^{0/0}
0	1	3	4	12	13	16	19	21	23	27	32	
13,0	13,0	13,0	13,0	12,9	12,6	12,4	12,4	12,3	12,1	12,0	12,0	
5,3914	5,3903	—	—	5,3892	—	5,3886	5,3886	—	5,3884	—	5,3884	
0	1,1	—	—	2,2	—	2,8	2,8	—	3,0	—	3,0	0,055
11,8	11,7	11,7	11,4	11,1	10,9	10,8	10,5	10,5	10,5	10,3	10,1	
5,4552	5,4538	—	—	5,4532	—	5,4527	5,4524	—	5,4524	—	5,4521	
0	1,4	—	—	2,0	—	2,5	2,8	—	2,8	—	3,1	0,056
11,2	11,1	11,0	11,0	10,9	10,8	10,8	10,6	10,5	10,4	10,3	10,3	
5,1588	5,1579	—	—	5,1570	—	5,1565	5,1562	—	5,1564	—	5,1561	
0	0,9	—	—	1,8	—	2,3	2,6	—	2,4	—	2,7	0,052
11,0	11,0	11,0	11,0	10,0	9,8	9,8	9,3	9,6	9,4	9,4	9,1	
4,3533	4,3521	—	—	4,3510	—	4,3500	4,3498	—	4,3493	—	4,3490	
0	1,2	—	—	2,3	—	3,3	3,5	—	4,0	—	4,3	0,098
11,1	11,0	11,1	11,1	10,6	10,2	10,2	10,4	10,2	10,1	10,2	10,2	
4,4485	4,4483	—	—	4,4466	—	4,4461	4,4460	—	4,4460	—	4,4460	
0	0,2	—	—	1,9	—	2,4	2,5	—	2,5	—	2,5	0,056

Apskatamā viela <i>Probe</i>	Traucīņa № <i>Gefässnummer</i>		
	14.	Apgaismots ultravioletos staros <i>Belichtet mit ultraviolettem Licht</i>	Baltuma saturs % . . . <i>Weissgehalt in %</i> Svars g <i>Gewicht in g</i> Svara zudums mg . . <i>Gewichtsverlust in mg</i>
Sviests bez krāsvielu pielikšanas <i>Ungefärbte Butter</i>	15.		Baltuma saturs % . . . <i>Weissgehalt in %</i> Svars g <i>Gewicht in g</i> Svara zudums mg . . <i>Gewichtsverlust in mg</i>
	3.	Parastā dienas gaismā <i>Bei gewöhnlicher Tagesbeleuchtung</i>	Baltuma saturs % . . . <i>Weissgehalt in %</i> Svars g <i>Gewicht in g</i> Svara zudums mg . . <i>Gewichtsverlust in mg</i>
	2.		Baltuma saturs % . . . <i>Weissgehalt in %</i>

No tikko minētiem sviesta paraugiem iegūti arī sviesta tauki, un tie apgaismoti katru stundu pa 5 minūtēm kvarca spuldzes ultravioletā gaismā. Bez tam tika kontrolēts arī svara zudums. Iegūtie rezultāti sakopoti 5. tabulā.

No 5. tabulas redzams, ka visu izmeklēto sviesta tauku paraugu baltuma saturs samazinājies par 1—2%, neatkarīgi no tam, vai sviesta tauki apgaismoti ultravioletā gaismā, vai ne. Arī sviesta tauku svars samazinājies par 0,05—0,09%, pie tam tie paraugi, kam svara zudums lielāks, uzrāda arī lielāku baltuma satura sa-

2. turpinājums.
 (Fortsetzung.)

Uzglabāšanas laiks dienās — Aufbewahrungszeit in Tagen													Svara zudums % Gewichts- verlust in %
0	1	3	4	12	13	16	19	21	23	27	32		
31,0	26,5	23,1	22,7	18,2	17,9	16,9	16,3	15,5	14,5	14,3	14,3		
5,7432	5,7410	—	—	5,6338	—	5,5905	5,5647	—	5,5306	—	5,4531		
0	2,2	—	—	109,4	—	152,7	178,5	—	212,6	—	290,1	5,05	
31,0	26,0	23,0	22,1	18,2	17,4	16,5	15,1	15,0	15,0	14,2	14,2		
4,8379	4,8349	—	—	4,7383	—	4,6998	4,6776	—	4,6465	—	4,5746		
0	3,0	—	—	99,6	—	138,1	160,3	—	191,4	—	263,3	5,40	
31,0	26,0	23,1	22,2	17,2	16,7	16,2	15,2	15,0	14,8	13,9	13,2		
5,2701	5,2671	—	—	5,1789	—	5,1435	5,1231	—	5,0952	—	5,0332		
0	3,0	—	—	91,2	—	126,6	147,0	—	174,9	—	237,9	4,51	
31,0	26,2	23,0	22,0	17,2	16,9	16,7	16,0	15,8	15,1	13,8	13,6		

mazināšanos. Baltuma saturs samazināšanās par 2,5%, kāda iepriekš tika novērota apgaismojot sviesta taukus ultravioletā gaismā katru stundu pa 20 minūtēm, šī 5 min. apgaismošanas mēģinājumā netika novērota. Tā tad, īsākā ultravioleto staru iedarbības laikā to ietekme uz sviesta virskārtas iedzeltēšanas intensitāti nav novērojama.

No visa iepriekšējā jāsecina, ka sviesta virskārtas iedzeltēšanai par galveno cēloni ir ūdens izgarošana. Ir iespējama arī

sviesta krāsvielu autooksidatīva pārveidošanās, un rezultātā varētu rasties tumšāks krāsojums. Tomēr sviesta uzglabāšanas apstākļos praksē, faktori, kas varētu izsaukt šādu sviesta krāsvielas pārveidošanos, ir pārāk niecīgi, lai ar neapbruņotu aci varētu saskatīt sviesta virskārtas krāsas maiņu. Tāpat nav novērota manāma starpība sviesta iedzeltēšanas stiprumā dažādas krāsvielas pielietojot: kā ar sintētiskām, tā arī ar dabiskām augu krāsvielām krāsoti sviesta paraugi iedzeltē gandrīz vienādi.

Kādā veidā, ūdenim izgarojot, rodas tumšāks krāsojums sviesta virskārtā? Ūdens sviestā sadalīts sīku pilieniņu veidā pa visu sviesta tauku masu. Apskatot sviestu mikroskopā, redzam ūdens pilienus kā sīkas lodītes, kas izkaisītas visā redzes laukā (1. fotogrāfija). Ūdenim izgarojot, lodītes pilnīgi izzūd (2. fotogrāfija), un līdz ar to iedzeltējušā sviesta virskārtu, kurā nav vairs sīko ūdens pilieniņu, kas izklaidē gaismas starus, mūsu acs uztver kā daudz tumšāku. Ka tas tiešām tā, to apstiprina arī tas apstāklis, ka iedzeltējušā sviesta virskārtas krāsa ir gandrīz vienāda ar tā paša sviesta neiedzeltējušās daļas tauku krāsu, jo tauki ūdeni nesatur. (Sk. 5. tab.)

II. Sāls ietekme uz sviesta virskārtas iedzeltēšanu.

Sālīts sviests daudz mazāk iedzeltē par nesālītu. Lai izsekotu virskārtas iedzeltēšanai sviestiem ar dažādu sāls saturu, tika sakults sviests un vārāmā sāls pielikta dažādās koncentrācijās. Sviestu uzglabāja jau minētos trauciņos fotometrēšanai, un novēroja iedzeltēšanu. Iegūtie rezultāti sakopoti 6. tabulā, un tos atzīmējot koordinātu sistēmā, iegūtās līknes, redzamas 3. zīmējumā.

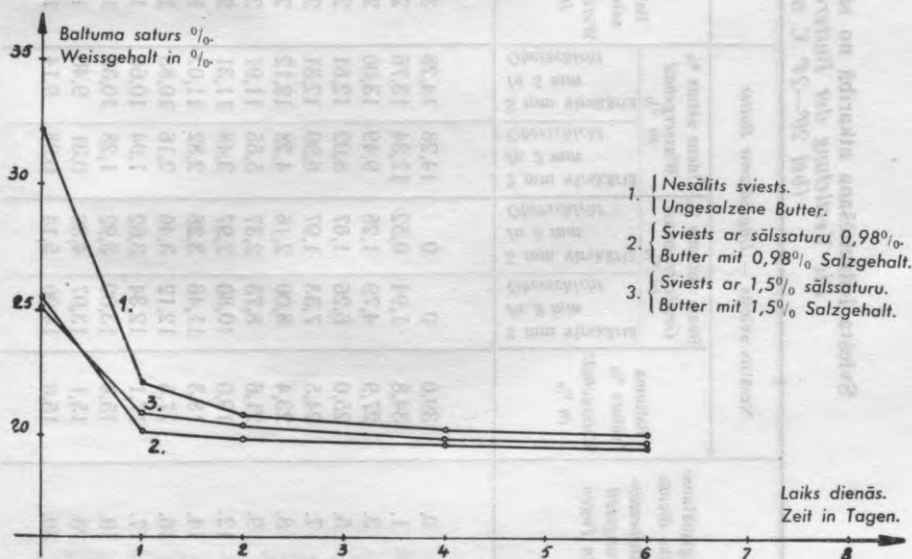
No viena un tā paša krējuma iegūtais sviests, ar dažādu sāls saturu, jau sākumā uzrādīja dažādu krāsas pakāpi: nesālītā sviesta baltuma saturs sākumā bija 32,2%; sviestam ar 0,93% vārāmās sāls saturu — 25,3%; bet sviestam ar 1,5% sāls saturu — 25,1%.

Arī otrā kūlumā novērots tas pats. Mēģinājumā ņemtam krējumam pielikta firmas „Starup“ sviesta krāsa, sakultais sviests izdalīts 3 daļās dažāda sāls daudzuma iestrādāšanai. Tādēļ krāsas pakāpei, ja tā būtu atkarīga tikai no sviestā sastopamās un pieliktās krāsvielas, visos sviestos vajadzētu būt vienādi, bet iegūtam sviestam ar dažādu sāls saturu tā ievērojami atšķiras, pie tam lielākam sāls saturam atbilst arī tumšākā krāsa.

6. tabula.
Tabelle 6.

Sāls ietekme uz sviesta virskārtas iedzeltēšanas ātrumu.
Einfluß des Salzgehalts auf die Vertiefung der Butterober-schichtfarbe.
Paraugi uzglabāti parastā dienas gaismā (20° C t°, 40% rel. mitrumā).
Eingelagerte Proben bei gewöhnlicher Tagesbeleuchtung (20° C und 40% relat. Feuchtigkeit).

	Sāls saturs ‰ Salzgehalt in ‰	Baltuma saturs ‰ Weissgehalt in ‰						Starpība Differenz
		pēc 0 dienām nach 0 Tagen	pēc 1 dienas nach 1 Tag	pēc 2 dienām nach 2 Tagen	pēc 4 dienām nach 4 Tagen	pēc 5 dienām nach 5 Tagen	pēc 6 dienām nach 6 Tagen	
Kūlums A Butterung A	0,0	19,8	14,1	13,6		8,6		11,2
		20,1	14,1	13,8		9,1		11,0
	0,5	17,6	12,3	11,7		9,8		7,8
		17,5	12,3	11,5		9,7		7,8
	1,08	15,0	11,6	11,2		10,0		5,0
15,1		11,8	11,4		10,3		4,8	
Kūlums B Butterung B	0,0	32,2	22,1	20,8	20,1		20,0	12,2
		32,2	22,1	20,7	20,4		20,2	12,0
	0,93	25,3	20,1	19,8	19,6		19,5	5,8
		25,3	20,3	19,8	19,6		19,6	5,7
	1,5	25,1	20,8	20,3	19,8		19,8	5,3
25,1		20,6	20,1	19,8		19,8	5,3	

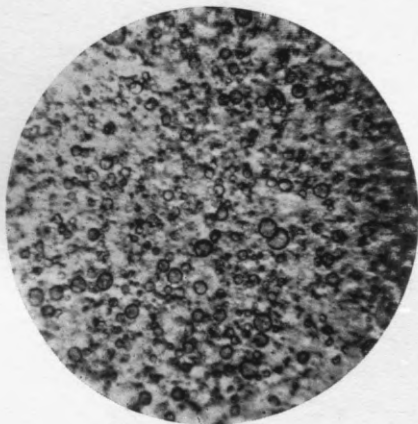


3. zīmējums (Abbildung 3).

7. tabula.
 Tabella 7.
 Sviesta iedzeltēšana atkarībā no sāls satura (20°—24° C un 35%—40% rel. mitruma).
 Die Vertiefung der Butteroberflächfarbe in Abhängigkeit vom Salzgehalt
 (bei 20°—24° C und 35%—40% relat. Feuchtigkeit).

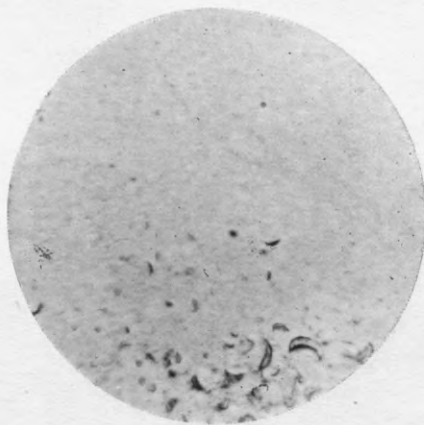
Uzglabāšanas laiks dienās Aufbewah- rungszeit in Tagen	Nesālīts sviests — Ungesalzene Butter						Sviests ar 1,4% sāls saturu Butter mit 1,4% Salzgehalt						Sviests ar 0,65% sāls saturu Butter mit 0,65% Salzgehalt					
	Baltuma saturš % Weissgehalt in %		Svara zudums % Gewichtsverlust in %		Ūdens saturs % Wassergehalt in %		Baltuma saturš % Weissgehalt in %		Svara zudums % Gewichtsverlust in %		Ūdens saturs % Wassergehalt in %		Baltuma saturš % Weissgehalt in %		Svara zudums % Gewichtsverlust in %		Ūdens saturs % Wassergehalt in %	
	2 mm virskārtā Obersicht	5 mm virskārtā Obersicht	2 mm virskārtā Obersicht	5 mm virskārtā Obersicht	2 mm virskārtā Obersicht	5 mm virskārtā Obersicht	2 mm virskārtā Obersicht	5 mm virskārtā Obersicht	2 mm virskārtā Obersicht	5 mm virskārtā Obersicht	2 mm virskārtā Obersicht	5 mm virskārtā Obersicht	2 mm virskārtā Obersicht	5 mm virskārtā Obersicht	2 mm virskārtā Obersicht	5 mm virskārtā Obersicht	2 mm virskārtā Obersicht	5 mm virskārtā Obersicht
0.	39,0	0	14,28	14,28	33,6	0	1,86	13,5	13,5	28,8	0	15,1	15,1	0	15,1	15,1	15,1	
1.	34,8	1,94	12,34	13,76	29,7	1,86	4,57	11,64	13,04	23,7	3,98	11,12	14,65	3,98	11,12	14,65	14,65	
3.	27,9	4,79	9,49	13,00	24,6	4,57	10,5	8,93	12,45	19,8	8,8	6,30	14,04	8,8	6,30	14,04	14,04	
5.	25,0	6,26	8,02	12,61	23,5	6,97	1,35	7,53	12,15	18,2	10,77	4,33	13,65	10,77	4,33	13,65	13,65	
7.	24,5	7,38	6,90	12,31	23,3	7,00	1,58	6,50	11,92	16,9	11,44	1,70	13,40	11,44	1,70	13,40	13,40	
8.	23,4	8,00	4,28	12,12	22,8	7,49	1,79	6,01	11,71	16,2	11,87	1,86	13,24	11,87	1,86	13,24	13,24	
9.	21,6	8,73	5,55	11,91	22,3	8,45	1,88	5,05	11,62	15,7	12,19	2,05	13,05	12,19	2,05	13,05	13,05	
12.	19,0	10,80	3,48	11,31	20,0	10,32	2,37	3,18	11,13	14,0	14,33	2,58	12,52	14,33	2,58	12,52	12,52	
14.	18,3	11,46	2,82	11,02	19,2	11,00	2,59	2,50	10,91	13,4	14,33	2,82	12,28	14,33	2,82	12,28	12,28	
16.	17,5	12,12	3,40	10,88	18,8	11,33	2,76	2,17	10,74	13,3	14,33	3,02	12,08	14,33	3,02	12,08	12,08	
17.	17,1	12,34	3,62	10,66	17,9	11,43	2,86	2,07	10,64	13,0	14,33	3,12	11,98	14,33	3,12	11,98	11,98	
19.	15,8	13,00	3,92	10,36	17,7	11,77	3,09	1,73	10,41	13,0	14,33	3,40	11,70	14,33	3,40	11,70	11,70	
28.	15,1	13,97	4,88	9,40	17,2	12,46	3,88	1,04	9,62	12,9	14,33	4,31	10,79	14,33	4,31	10,79	10,79	
30.	15,0	14,00	5,14	9,14	17,1	12,51	4,04	0,99	9,46	12,9	14,33	4,51	10,59	14,33	4,51	10,59	10,59	

1. mikrografija.
Mikrophotogramm 1.



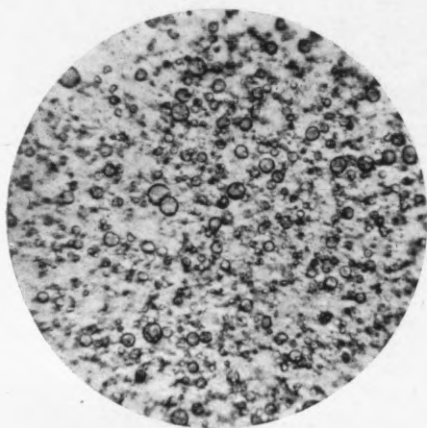
Sviests mikroskopā. Apaļie veidojumi ir
ūdens pilieniņi.
*Mikrophotogramm d. Butter mit runden
Wassertröpfchen.*

2. mikrografija.
Mikrophotogramm 2.

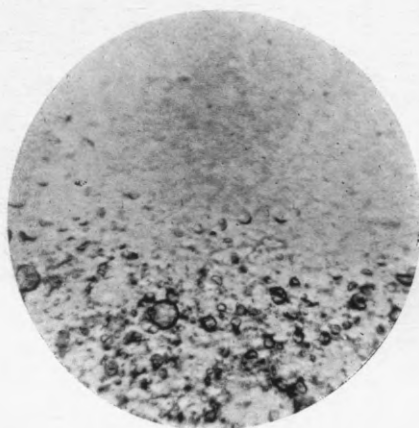


Tas pats sviests pēc 12 stundām.
Ūdens pilieniņi izgarojuši.
Dieselbe Butter nach 12 Std.

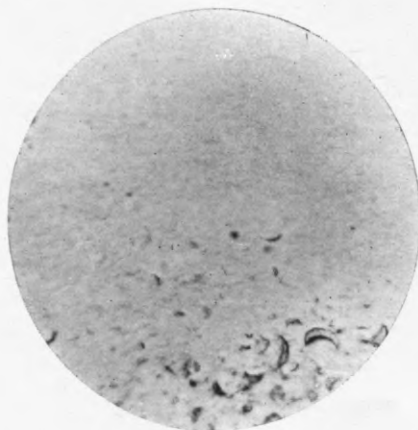
3. mikrofotografija.
Mikrophotogramm 3.



Nesālīts sviests.
Ungesalzene Butter.

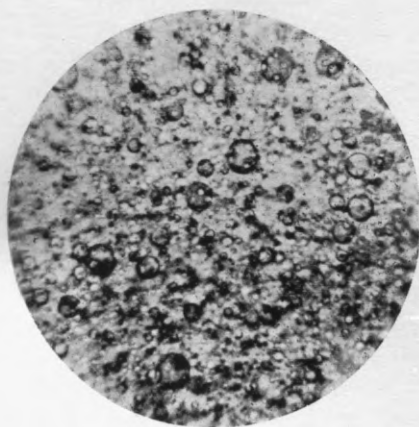


Nesālīts sviests pēc 6 stundām.
Ungesalzene Butter nach 6 Std.

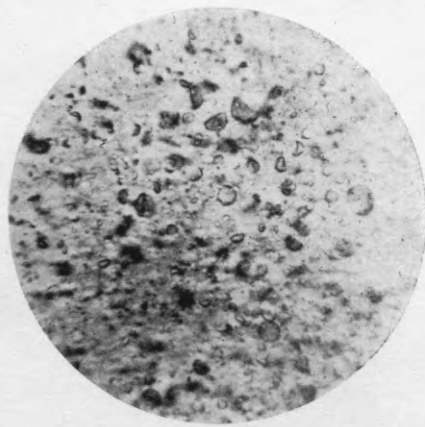


Nesālīts sviests pēc 12 stundām.
Ungesalzene Butter nach 12 Std.

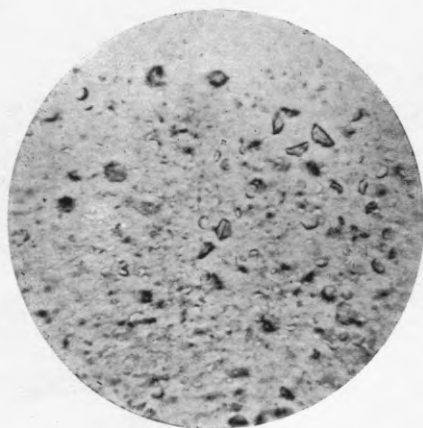
4. mikrofotografija.
Mikrophotogramm 4.



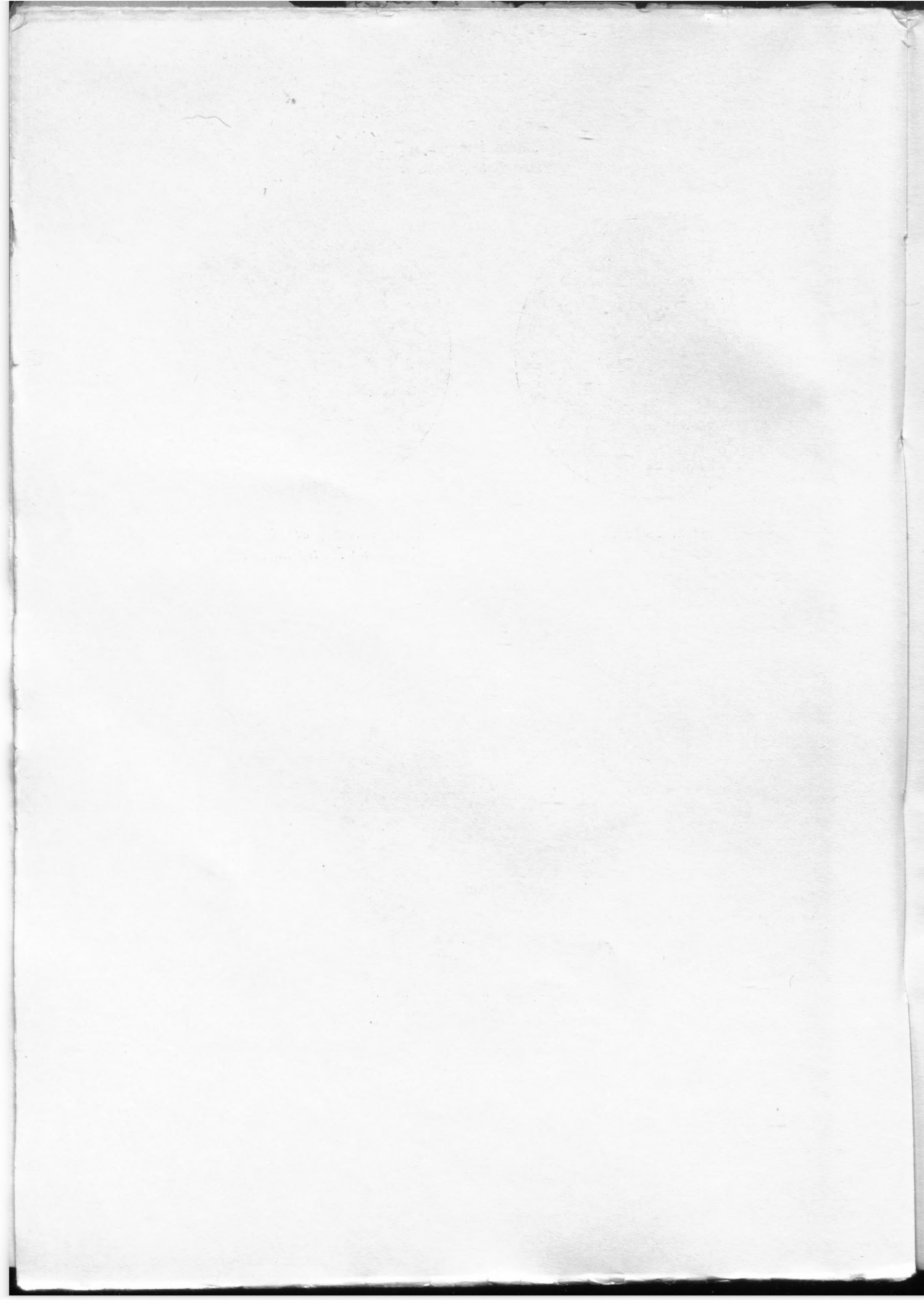
Sāļits sviests.
Gesalzene Butter.



Sāļits sviests pēc 12 stundām.
Gesalzene Butter nach 12 Std.



Sāļits sviests pēc 24 stundām.
Gesalzene Butter nach 24 Std.



Šai piensaimniecības praksē vienmēr novērojama parādībai izskaidrojumu dod sviesta mikrostruktūra, sevišķi attiecībā uz ūdens pilieniņu sadalījumu sviestā. Ūdens, sīku pilieniņu veidā, sadalīts pa visu sviesta tauku masu; no tā, cik sīki šie pilieniņi, atkarājas arī sviesta krāsa: jo sīkāki šie pilieniņi, jo gaišāka būs sviesta krāsa. Pie viena un tā pašā ūdens satura sviests būs gaišāks, jo sīkākos pilieniņos ūdens būs sadalīts. Pieliekot vārāmo sāli, tā piesūc pie sevis ūdens pilieniņus, kā to jau novērojis B o y - s e n's¹¹. Tādā kārtā sīkie pilieniņi izzūd un saplūst, sāls graudiņam šķīstot, lielākos sālijuma pilienos. Līdz ar to sviesta krāsa top tumšāka.

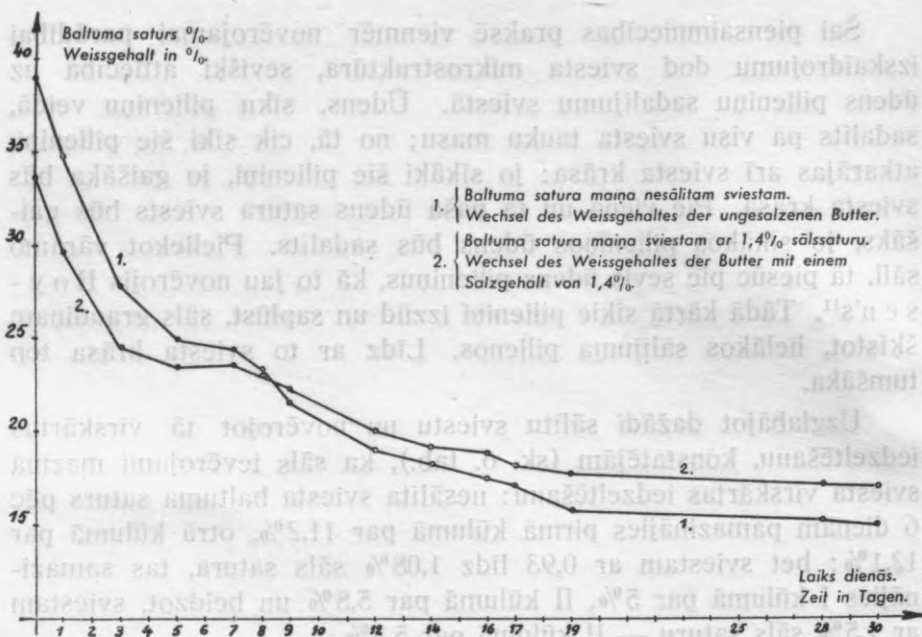
Uzglabājot dažādi sālītu sviestu un novērojot tā virskārtas iedzeltēšanu, konstatējām (sk. 6. tab.), ka sāls ievērojami mazina sviesta virskārtas iedzeltēšanu: nesālīta sviesta baltuma saturs pēc 6 dienām pamazinājies pirmā kūlumā par 11,2%, otrā kūlumā par 12,1%; bet sviestam ar 0,93 līdz 1,08% sāls satura, tas samazinājies I kūlumā par 5%, II kūlumā par 5,8% un beidzot, sviestam ar 1,5% sāls saturu — II kūlumā par 5,3%.

Lai noskaidrotu, kādēļ sāls aizkavē sviesta virskārtas iedzeltēšanu, izsekojām ūdens izgarošanai no dažādi sālītiem sviestiem. Fotometrēšanai lietotie trauciņi tika, pēc katras apskates fotometrā, arī nosvērti. Ūdens izgarošanai no plānākas sviesta kārtiņas izsekojām, uzsmērējot uz stikla 2 mm biezu slānīti un to sverot. Darba rezultāti sakopoti 7. tabulā. Pamatojoties uz šiem datiem, izvilktas arī 4. zīmējumā redzamās līknes.

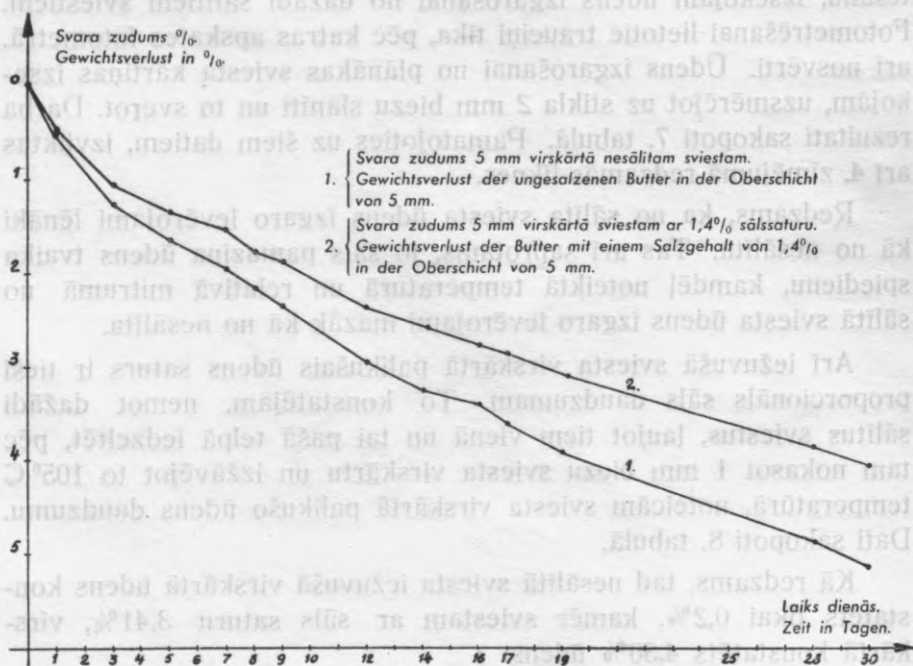
Redzams, ka no sālīta sviesta ūdens izgaro ievērojami lēnāki kā no nesālīta. Tas arī saprotams, jo sāls pamazina ūdens tvaika spiedienu, kamdēļ noteiktā temperatūrā un relatīvā mitrumā no sālītā sviesta ūdens izgaro ievērojami mazāk kā no nesālīta.

Arī iežuvušā sviesta virskārtā palikušais ūdens saturs ir tieši proporcionāls sāls daudzumam. To konstatējām, ņemot dažādi sālītus sviestus, ļaujot tiem vienā un tai pašā telpā iedzeltēt, pēc tam nokasot 1 mm biezu sviesta virskārtu un izžāvējot to 105° C temperatūrā, noteicām sviesta virskārtā palikušo ūdens daudzumu. Dati sakopoti 8. tabulā.

Kā redzams, tad nesālītā sviesta iežuvušā virskārtā ūdens konstatēts tikai 0,2%, kamēr sviestam ar sāls saturu 3,41%, virskārtā konstatēts 4,30% ūdens.



4. zīmējums (Abbildung 4).



4a. zīmējums (Abbildung 4a).

8. tabula.

Tabelle 8.

Ūdens izgarošana no sviesta ar dažādu sāls saturu.
Verdunstung des Wassers von Butter mit verschiedenem Salzgehalt.

	Nesālīts sviests <i>Ungesalzene Butter</i>	Sviests ar sāls saturu <i>Butter mit Salzgehalt von</i>				
		0,5‰	0,95‰	1,5‰	1,87‰	3,41‰
Ūdens saturs 1 mm biežā sviesta virskārtā pēc 15 dienām . .	0,20‰	0,85‰	1,32‰	2,00‰	3,12‰	4,30‰
<i>Wassergehalt der Butterober-schicht nach 15 Tagen</i>						

Mikroskopiski sekojot ūdens izgarošanai no sālīta un nesālīta sviesta, varējām konstatēt, ka nesālītam sviestam iežūstot, ūdens pilieniņi pakāpeniski, bet pilnīgi izzūd, dodot skaidri saredzamu pārejas līniju, kā robežu starp iežuvušo un neiežuvušo sviesta daļu. Sālītā sviestā turpretim ūdens pilieniņu pilnīga izžušana redzes laukā nebija konstatējama, jo pēc apaļo pilieniņu formu nozūšanas bija redzami vēl dažādi pusmēnesveida sālījuma pilieniņi, kā tas saskatāms 3. un 4. fotografijā.

No augšējā varētu izrietēt un kļūt saprotama sālīta sviesta mazākā (lēnākā) iedzeltēšana: pirmkārt, sāls izšķīstot sviesta ūdenī pamazina ūdens tvaika spiedienu un noteiktā temperatūrā un relatīvā mitrumā no sālīta sviesta izgaro mazāk ūdens kā no nesālīta; otrkārt, sālītā sviestā ūdens pilieniņi nekad neizzūd pilnīgi, paliek vēl sīkāki sālījuma pilieni, kas, izklaidējot gaismu, dod gaišāku sviesta iežuvušo slānīti, līdz ar to mazinot iedzeltēšanu.

III. Atspaidīšanas ietekme uz sviesta virskārtas iedzeltēšanu*.

Tā kā sviesta virskārtas iedzeltēšanu lielā mērā ietekmē ūdens pilieniņu lielums, bija jānoskaidro sviesta atspaidīšanas ietekme uz tā virskārtas iedzeltēšanu. Tika noņemti sviesta paraugi tieši no kuļmucas sviesta atspaidīšanas laikā. Paraugus ievietoja fotometra trauciņos un, kā parasti, noteicām baltuma saturu un svara zudumu. Iegūtie skaitļi sakopoti 9. tabulā, bet attiecīgas līknes izvilktas, kā rāda 5. zīmējums.

* Šos mēģinājumus varējām izdarīt pateicoties R. P. C. savienības laipnai pretimnākšanai, par ko izteicam Savienībai sirsnīgāko pateicību.

Dažādi atspaidīta sviesta
Die Vertiefung der Butteroberflächfarbe

Kulmucas apgrie- zīnu skaits, sviestu atspaidot Anzahl der Um- drehungen des Butterfassess	Trauciņu numuri Gefäss- nummer		Uzglabāšanas Aufbewahrungszeit	
			0	1
10	2.	Baltuma saturs %	34,3	27,2
		Weissgehalt in %		
		Svars g	5,0274	5,0071
		Svara zudums mg	0	20,3
		Gewichtsverlust in mg		
		Baltuma saturs %	34,4	27,5
15	3.	Weissgehalt in %		
		Svars g	5,0270	5,0059
		Gewicht in g		
		Svara zudums mg	0	21,1
		Gewichtsverlust in mg		
		Baltuma saturs %	35,0	28,8
	4.	Weissgehalt in %		
		Svars g	5,0223	5,0014
		Gewicht in g		
		Svara zudums mg	0	20,9
		Gewichtsverlust in mg		
		Baltuma saturs %	35,7	28,4
20	5.	Weissgehalt in %		
		Svars g	5,1041	5,0821
		Gewicht in g		
		Svara zudums mg	0	22,0
		Gewichtsverlust in mg		
		Baltuma saturs %	36,9	29,8
	6.	Weissgehalt in %		
		Svars g	5,9695	5,9469
		Gewicht in g		
		Svara zudums mg	0	22,6
		Gewichtsverlust in mg		

bula.
belle 9.

virskārtas iedzeltēšana.
nach verschieden langem Kneten.

laiks dienās in Tagen						Svara zudums % Gewichts- verlust in %
3	6	8	10	12	15	
25,7	22,4	20,9	20,8	20,0	Pelējis	
4,9815	4,9522	4,9349	4,9193	4,9015	.	
45,9	75,2	92,5	108,1	125,9	.	
25,6	22,9	21,0	20,7	Pelējis	.	
4,9765	4,9445	4,9257	4,9093	4,8915	.	
50,5	82,5	101,3	117,7	135,5	.	
25,8	22,9	21,4	20,9	20,6	20,6	
4,9735	4,9410	4,9218	4,9064	4,8893	4,8615	
48,8	81,3	100,5	115,9	133,0	160,8	3,2
26,1	23,0	21,5	20,9	20,8	20,2	
5,0525	5,0197	5,005	4,9825	4,9655	4,9366	
51,6	84,4	103,6	121,6	138,6	167,5	3,28
26,3	23,2	22,5	22,3	22,0	—	
5,9188	5,8846	5,8636	5,8471	5,8300	Pelējis	
50,7	84,9	105,9	122,4	139,5	.	

9. tabula
Tabelle 9.

Kulmucas apgriezīnu skaits, sviestu atspaidot <i>Anzahl der Umdrehungen des Butterfasses</i>	Traucīņu numuri <i>Gefäßnummer</i>		Uzglabāšanas <i>Aufbewahrungszeit</i>	
			0	1
20	7.	Baltuma saturs ‰	37,0	30,2
		<i>Weissgehalt in ‰</i>		
		Svars g	5,0254	4,9983
25	8.	<i>Gewicht in g</i>		
		Svara zudums mg	0	27,1
		<i>Gewichtsverlust in mg</i>		
25	8.	Baltuma saturs ‰	37,0	31,1
		<i>Weissgehalt in ‰</i>		
		Svars g	5,1593	5,1347
30	9.	<i>Gewicht in g</i>		
		Svara zudums mg	0	24,6
		<i>Gewichtsverlust in mg</i>		
30	9.	Baltuma saturs ‰	37,0	30,9
		<i>Weissgehalt in ‰</i>		
		Svars g	5,0351	5,0134
30	10.	<i>Gewicht in g</i>		
		Svara zudums mg	0	21,7
		<i>Gewichtsverlust in mg</i>		
30	10.	Baltuma saturs ‰	37,3	30,7
		<i>Weissgehalt in ‰</i>		
		Svars g	5,0594	5,0300
30	11.	<i>Gewicht in g</i>		
		Svara zudums mg	0	29,4
		<i>Gewichtsverlust in mg</i>		
30	11.	Baltuma saturs ‰	37,3	30,1
		<i>Weissgehalt in ‰</i>		
		Svars g	4,7585	4,7285
30	11.	<i>Gewicht in g</i>		
		Svara zudums mg	0	30,5
		<i>Gewichtsverlust in mg</i>		

1. turpinājums.

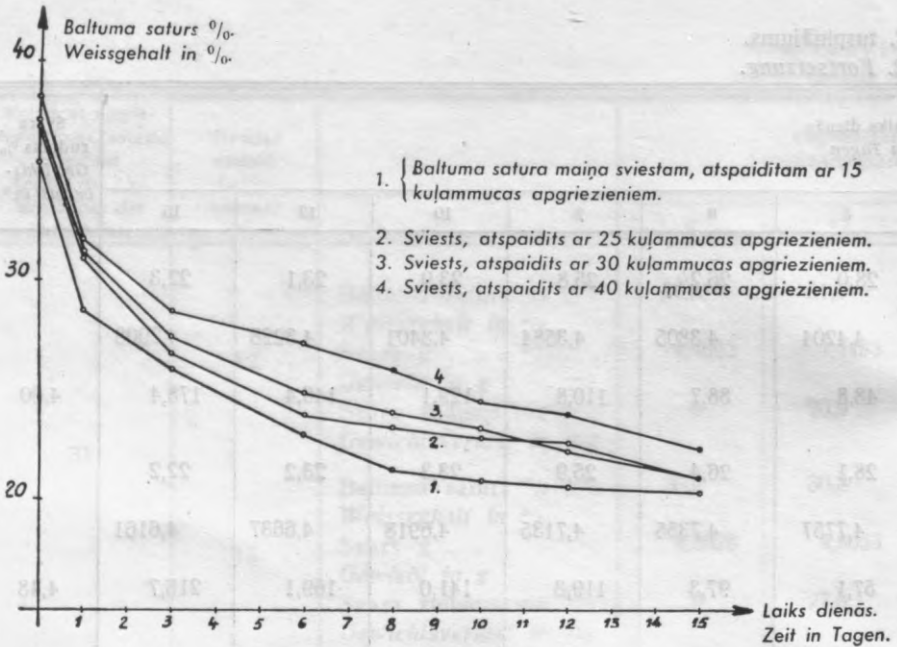
1. Fortsetzung.

laiks dienās in Tagen						Svara zudums % Gewichts- verlust in %
3	6	8	10	12	15	
26,5	23,2	22,4	22,4	21,6	20,8	
4,9645	4,9290	4,9089	4,8928	4,8746	4,8410	
60,9	96,4	116,5	132,6	150,8	184,4	3,66
26,8	23,7	23,2	22,6	22,8	20,9	
5,1038	5,0657	5,0429	5,0247	5,0068	4,9734	
55,5	93,6	116,4	134,6	152,5	185,9	3,60
26,5	23,9	23,4	22,9	22,7	21,3	
4,9857	4,9527	4,9328	4,9165	4,8995	4,8674	
49,4	82,4	102,3	118,6	135,6	167,7	3,34
27,5	24,9	23,8	23,3	22,1	21,2	
4,9984	4,9558	4,9323	4,9123	4,8882	4,8464	
61,0	103,6	127,1	147,1	171,2	213,0	4,21
27,4	24,9	24,1	23,3	22,4	21,0	
4,6985	4,6582	4,6363	4,6178	4,5987	4,5634	
60,0	100,3	122,2	140,7	159,8	195,1	4,27

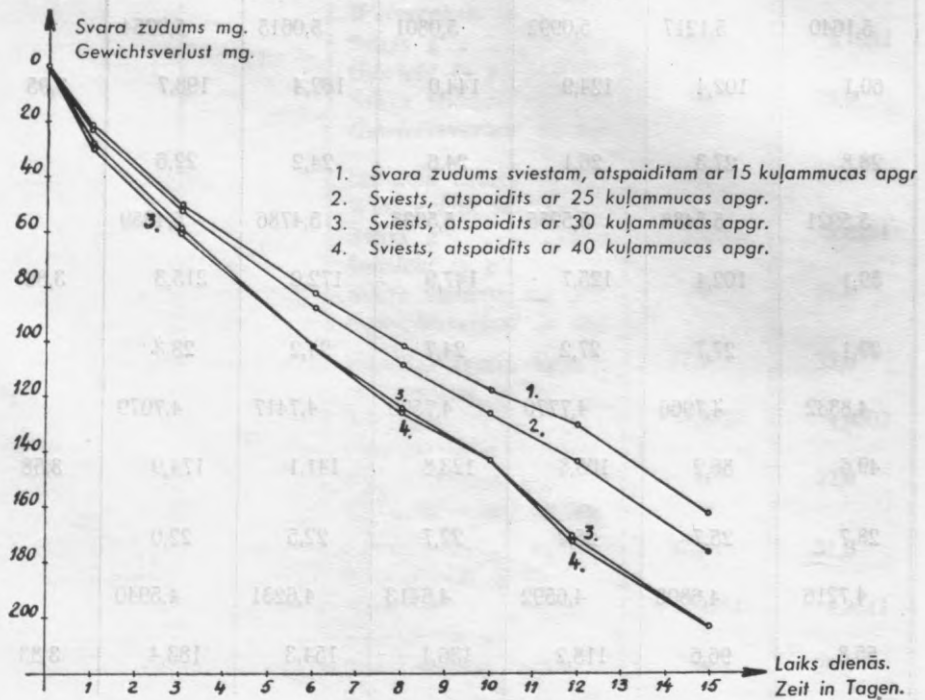
Kulmucas apgrie- zienu skaits, sviestu atšaidot <i>Anzahl der Um- drehungen des Butterfasses</i>	Traucīņu numuri <i>Gefäß- nummer</i>	Uzglabāšanas <i>Aufbewahrungszeit</i>		
		0	1	
35	12.	Baltuma saturs %	36,5	31,3
		<i>Weissgehalt in %</i>		
		Svars g	4,4692	4,4483
40	13.	<i>Gewicht in g</i>		
		Svara zudums mg	0	20,9
		<i>Gewichtsverlust in mg</i>		
45	14.	Baltuma saturs %	36,9	30,8
		<i>Weissgehalt in %</i>		
		Svars g	4,8328	4,8053
40	15.	<i>Gewicht in g</i>		
		Svara zudums mg	0	27,5
		<i>Gewichtsverlust in mg</i>		
45	16.	Baltuma saturs %	38,3	31,6
		<i>Weissgehalt in %</i>		
		Svars g	5,2241	5,1952
45	17.	<i>Gewicht in g</i>		
		Svara zudums mg	0	28,9
		<i>Gewichtsverlust in mg</i>		
45	15.	Baltuma saturs %	38,4	32,0
		<i>Weissgehalt in %</i>		
		Svars g	5,6512	5,6234
45	16.	<i>Gewicht in g</i>		
		Svara zudums mg	0	27,8
		<i>Gewichtsverlust in mg</i>		
45	16.	Baltuma saturs %	37,9	32,0
		<i>Weissgehalt in %</i>		
		Svars g	4,8828	4,8602
45	17.	<i>Gewicht in g</i>		
		Svara zudums mg	0	22,6
		<i>Gewichtsverlust in mg</i>		
45	17.	Baltuma saturs %	37,8	31,6
		<i>Weissgehalt in %</i>		
		Svars g	4,7774	4,7511
45	17.	<i>Gewicht in g</i>		
		Svara zudums mg	0	26,3
		<i>Gewichtsverlust in mg</i>		

2. turpinājums.
2. Fortsetzung.

laiks dienās in Tagen						Svara zudums % Gewichts- verlust in %
3	6	8	10	12	15	
28,0	26,2	25,8	23,9	23,1	22,3	
4,4204	4,3805	4,3584	4,3401	4,3228	4,2908	
48,8	88,7	110,8	129,1	146,4	178,4	4,00
28,1	26,4	25,9	23,3	23,2	22,2	
4,7757	4,7355	4,7135	4,6918	4,6637	4,6161	
57,1	97,3	119,3	141,0	169,1	216,7	4,48
28,4	27,2	26,0	24,3	23,9	22,4	
5,1640	5,1217	5,0992	5,0801	5,0615	5,0254	
60,1	102,4	124,9	144,0	162,4	198,7	3,95
28,8	27,3	26,1	24,6	24,2	22,6	
5,5921	5,5488	5,5255	5,5033	5,4786	5,4359	
59,1	102,4	125,7	147,9	172,0	215,3	3,89
29,1	27,7	27,2	24,7	24,2	23,3	
4,8332	4,7966	4,7770	4,7590	4,7417	4,7079	
49,6	86,2	105,8	123,8	141,1	174,9	3,58
28,7	25,7	25,2	22,7	22,5	22,0	
4,7216	4,6808	4,6592	4,6413	4,6231	4,5940	
55,8	96,6	118,2	136,1	154,3	183,4	3,83



5. zīmējums. (Abbildung 5).



5a. zīmējums. (Abbildung 5a).

Līdz ar sviesta atspaidīšanu, kā tas no tabulas redzams, pieaug arī tā baltuma saturs. Ar 15 kuļmucas apgriezieniem atspaidītam sviestam baltuma saturs bija 35,3%, bet ar 40 kuļmucas apgriezieniem tas pieaudzis līdz 38,3%. Tā tad sviestu atspaidot, tā krāsa kļūst gaišāka, jo ūdens pilieniņi tiek līdz zināmai pakāpei subtilizēti mazākos. Ūdenim izgarojot, iežuvušā sviesta virskārtna zaudē visus ūdens pilieniņus, kā tas redzams iepriekšējās fotografijās, tāpēc varētu domāt, ka tās baltuma saturam vajadzētu būt vienādam visiem sviestiem. Ja tomēr stipri atspaidītiem sviestiem iežuvušā virskārtna ir nedaudz gaišāka, kā mazāk atspaidītiem, tad to varētu izskaidrot ar lielāka daudzuma gaisa iekulšanu kuļmucas apgriezienu skaitam palielinoties resp. stiprāki sviestu atspaidot.

Izsekojot ūdens izgarošanai no dažādi atspaidīta sviesta, redzam, ka, jo vairāk sviests atspaidīts, jo vairāk un ātrāk no tā izgaro ūdens. Ar 15 kuļmucas apgriezieniem atspaidīts sviests pēc 15 dienām zaudē svarā caurmērā 164,1 mg, bet ar 40 apgriezieniem — 207,0 mg. Tas būtu tā jāsaprot, ka sīkiem pilieniem, kuru vairāk būs stiprāk atspaidītā sviestā, piemīt lielāka virsma un līdz ar to arī lielāks tvaika spiediens, kāpēc sīku pilieniņu gadījumā ūdens izgaro vairāk. Tā tad sviesta atspaidīšanas pakāpei ir noteikta ietekme uz tā virskārtas iedzeltēšanu: **jo vairāk sviests atspaidīts, jo ātrāk no tā izgaro ūdens un jo vairāk iedzeltē tā virskārta.**

Paraleli svara zuduma konstatējumiem, mērījām arī dažādi atspaidīta sviesta iežuvušās kārtiņas biezumu. No sviestiem izgriezām vienāda lieluma gabaliņus, to virsmas vienādi rūpīgi ar nazi nogludinājām un uzglabājām vienādos apstākļos. Pēc 4 un 29 dienām gabaliņus pārgriezām un to iežuvušās kārtiņas biezumus rūpīgi izmērījām. Rezultāti sakopoti 10. tabulā.

No 10. tabulas redzams, ka izžuvušā kārtiņa visbiezāka sviestam pēc 10 kuļmucas apgriezieniem, bet visplānāka pēc 45 kuļmucas apgriezieniem.

Šis novērojums zināmā mērā ir pretrunā ar svara zuduma konstatējumu (9. tab.): pēc 15 kuļmucas apgriezieniem konstatēts svara zudums 164,0 mg un iežuvušās kārtiņas biezums 1,5 m/m, pēc 20 apgriezieniem: svara zudums 185,0 mg, iežuvušās kārtiņas biezums 1,4 m/m, pēc 40 apgriezieniem: svara zudums 207,0 mg, iežuvušās kārtiņas biezums 1,2 m/m, bet pēc 45 apgriezieniem:

svara zudums 180,0 mg un iežuvušās kārtiņas biezums 1,0 m/m. Tā tad līdz zināmai atspaidīšanas robežai (šīnī mēģinājumā līdz 40 apgriezieniem) izgarojušā ūdens daudzums pieaug, bet tālāk atspaidot tas mazinās. Iežuvušās kārtiņas biezums turpretim līdz ar atspaidīšanu pakāpeniski samazinās.

10. tabula.

Tabelle 10.

Viena un tā paša, bet dažādi atspaidīta sviesta iežuvušās kārtiņas biezums.

Kuļmucas apgriezienu skaits <i>Umdrehungen des Butterfasses</i>	Iežuvušās kārtas biezums m/m <i>Tiefe der eingetrockneten Schicht in m/m</i>	
	4 dienās <i>nach 4 Tagen</i>	29 dienās <i>nach 29 Tagen</i>
10	0,75	1,7
15		1,5
20	0,7	1,4
25		1,4
30		1,3
35	0,6	1,2
40		1,2
45	0,5	1,0

11. tabula.

Tabelle 11.

Dažādi atspaidīta sviesta iežūšana.

Austrocknen von verschieden langem Kneten des Butters.

Kuļmucas apgriezienu skaits <i>Anzahl der Umdrehungen des Butterfasses</i>	Iežuvušās kārtiņas biezums pēc 7 dienām sviestam ar sāls saturu <i>Tiefe der ausgetrockneten Butteroberschicht nach 7 Tagen in m/m, mit Salzgehalt von</i>		
	0%	0,5%	1,9%
10	1,2 mm	1,2 mm	0,8 mm
20	1,1 "	1,1 "	0,8 "
30	1,0 "	1,1 "	0,7 "
35	1,0 "	1,0 "	0,7 "
40	0,95 "	1,0 "	0,7 "
45	0,9 "	0,95 "	0,65 "
50	0,8 "	0,9 "	0,6 "
Piestiņā sarīvēts sviests no 50 kuļm. aprg.	0,5 "	0,5 "	0,4 "
<i>In Mörser verriebene Butter</i>			

Iežuvušās kārtiņas biežuma samazināšanos līdz ar atspaidīšanu varēja konstatēt arī sālītā sviestā, kā tas redzams 11. tabulā.

Iežuvušās kārtiņas biežums šinī mēģinājumā mērīts ar binokulāro mikroskopu, lietojot okulārmikrometru. Sviestam ar sāls saturu 1,9% iežuvušā kārtiņa ar šo mikroskopu bija ļoti grūti saskatāma, jo pāreja starp iežuvušo kārtiņu un pārējo sviesta masu ir izplūdusi, kamēr nesālītam un mazzālītam sviestam tā ir krasa.

Tā kā iežuvušās kārtiņas biežums līdz ar atspaidīšanu samazinās, tad jāpieņem, ka atspaidot sviestu notiek ūdens konturalās fāzes pārrāvumi un līdz ar lielāku mehānisku apstrādāšanu arvien vairāk sāk dominēt tauku fāzes nepārtrauktība. Tas savukārt kavē ūdens izgarošanu no sviesta virskārtas. Bet mēs konstatējam, ka līdz ar sviesta atspaidīšanu pieaug arī izgarojušā ūdens daudzums. Tas var notikt tikai līdz zināmai robežai: sviestu atspaidot mēs subtilizējam ūdens pilienu, līdz ar to palielinot to kopējo virsmu un tvaika spiedienu, veicinot ūdens ātrāku izgarošanu, bet līdz ar sviesta atspaidīšanu mēs vairojam arī ūdens konturalās fāzes pārrāvumus — kavējam ūdens izgarošanu. Kuņš no šiem procesiem dominēs, tas arī noteiks izgarojušā ūdens daudzumu. Un pie tam novērojams, ka sākumā dominē ūdens izgarošanu veicinošie faktori, bet vēlāk — sviestu par daudz atspaidot, — ūdens izgarošanu kavējošie faktori.

IV. Atspaidīšanas ietekme uz krāsvielu difūziju sviestā.

Kā jau minēts, sviesta iežuvušās kārtiņas biežuma samazināšanās līdz ar atspaidīšanas ilgumu norāda uz tauku kā konturalās fāzes palielināšanos. Lai to vēlreiz pārbaudītu, tad izsekojām taukos šķīstošās krāsvielas Sudāna III alkoholiskā šķīduma difūzijas dziļumam dažādi atspaidītā sviestā. Mēģinājumam ņemtas stikla caurulītes, tanīs iepildīts dažādi atspaidīts sviests, sviesta graudi, piestiņā sarīvēts sviests un sviesta tauki, bet virs tiem tika uzliets krāsvielas šķīdums un caurulītes aiztaisītas. Iedifundējušās krāsvielas dziļums mērīts pēc 30 dienām. Iegūtie dati sakopoti 12. tabulā. No tabulas redzams, ka krāsviela visdziļāk iedifundējusi sviesta taukos, bet vismazāk sviestā pēc 15 kuļmucas apgrīzītiem. Sviesta atspaidīšanas pakāpei augot, palielinās arī difūzijas intensitāte. Mēģinājums ar sviesta graudiem nepārlicina: šinī gadījumā difūzija bija sagaidāma vismazākā, jo ūdens fāzes nepār-

12. tabula.

Tabelle 12.

Taukos šķīstošās krāsvielas „Sudan III“ difūzijas dziļums dažādi atspaidītā sviestā 30 dienās.

Diffusionstiefe von Sudan III bei verschieden langem Kneten der Butter nach 30 Tagen.

Apskatāmā viela Probe	Difūzijas dziļums m/m Diffusions- tiefe in m/m
Sviesta graudi — <i>Butterkügelchen</i>	11,0
Sviests pēc 15 apgriezieniem — <i>Butter nach 15 Umdrehungen</i>	7,5
„ „ 25 „ „ 25 „	8,0
„ „ 30 „ „ 30 „	9,0
„ „ 35 „ „ 35 „	9,5
„ „ 45 „ „ 45 „	10,0
Piestiņā sarīvēts sviests — <i>Im Mörser verriebene Butter</i>	11,0
Sviesta tauki — <i>Butterfett</i>	17,0

trauktībai kvantitatīvi vajadzēja būt vislielākai, bet Sudāna III ūdenī nešķīst. Samērā lielais difūzijas dziļums šeit varbūt izskaidrojams ar to, ka sviesta graudiņus saspiežot starp tiem bija palikušas atstarpes. Piestiņā sarīvētā sviestā krāsa difundējusi dziļāki kā sviestā pēc 45 kuļmucas apgriezieniem, jo sarīvējot palielinās kvantitatīvi pārrāvumi tauku lodīšu apvalciņu fazē. Pilnīgi homogēni ar iedifundējušo Sudāna III, bija nokrāsoti tikai sviesta tauki. Vismazākā vienlīdzība nokrāsā bija sviestam pēc 15 kuļmucas apgriezieniem.

Šis mēģinājums atkārtoti pierāda, ka līdz ar lielāku sviesta mehānisku apstrādāšanu tauku fazes nepārtrauktība palielinās, bet ūdens fazes nepārtrauktība samazinās. Tāpēc sviests uzskatāms kā suspensija, kam abas fazes: ūdens pilieniņi ar tauku lodīšu apvalciņiem un sviesta tauki, var būt kā nepārtrauktās fazes. Sviestu ilgāki mehāniski apstrādājot, arvien vairāk sāk dominēt tauku fazes nepārtrauktība. Pie kam sviesta gatavošanas apstākļos praksē, sakars ūdens pilieniņu starpā nekad netiek pilnīgi pārtraukts: pat pilnīgi „sataukots“ sviests, kaut gan samazinātā veidā, tomēr uzrāda visas ūdens izgarošanas parādības.

V. Sviesta virskārtas iedzeltēšanas novēršana.

Tā kā sviesta virskārtas iedzeltēšanai galvenais cēlonis ir ūdens izgarošana, tad novēršot to, ir iespējams novērst arī sviesta virskārtas iedzeltēšanu. Uzglabājot sviestu telpā ar piesātinātu ūdens tvaiku, sviesta virskārtas iedzeltēšana nav konstatējama. Praksē tomēr šādas telpas iekārtošana grūti izvedama. Bez tam jāņem vērā, ka telpā ar 100% relatīvo mitrumu nav iespējams apkarot pelējuma sēnītes. Tāpēc sviesta iedzeltēšanas novēršanai jāizvēlas citi līdzekļi.

Savos mēģinājumos pārbaudījām dažāda iesaiņojamā materiāla sviesta virskārtas iedzeltēšanas aizkavēšanas spējas, pie kam konstatējām, ka parastais pergamenta papīrs nevis aizkavē, bet pat veicina sviesta virskārtas iedzeltēšanu. Pie tāda paša slēdziena nācis arī C. R. B a r n i c o a t's¹¹, pārbaudot pergamenta papīra un koka kastes ietekmi uz sviesta virskārtas iedzeltēšanu. Autors konstatējis, ka sviesta virskārta iedzeltē vairāk, ja sviestu uzglabā iesaiņotā pergamentā un koka kastē kā saldētavā bez iesaiņojuma. Tas tamdēļ, ka pergamenta papīrs veicina ūdens izgarošanu no sviesta virskārtas. Sevišķi ievērojamu pastiprinājumu sviesta virskārtas iedzeltēšanā uzrāda pergamenta papīrs, kas karsēts konc. vārāmās sāls šķīdumā. Tādā gadījumā, pergamentam žūstot uz tā virsmas kristalizējas sīki sāls graudiņi, kas uzsūc mitrumu no sviesta virskārtas, veicinot tās iedzeltēšanu.

Pārbaudījām arī dažādi impregnētos pergamenta papīrus, kā „ultradelu“, „ultramentu“. Tie ir pergamenta papīri, kas impregnēti ar ultravioleto staru aizturošām vielām, un tiek ieteikti kā labs sviesta iesaiņojamais materials, kas aizkavē sviesta virskārtas bojāšanos, it sevišķi sūrgani taukainās garšas rašanos.

Mēģinājumiem vienu un to pašu sviestu ievietojam fotometra trauciņos un to virsmas pārsedzām ar dažādiem sviesta iesaiņojamajiem materiāliem, rūpīgi piespiežot tos sviesta virskārtai. Lai konstatētu izgarojušā ūdens daudzumu, trauciņus uzglabājam 7 dienas telpā ar relatīvo mitrumu 35% un temperatūru 24° C, un pēc tam iesaiņojamo materiālu rūpīgi noņemam un novērtējam iedzeltēšanas stiprumu, salīdzinot sviesta virskārtas un pārējās masas krāsu starpību. Iegūtie dati sakopoti 13. tabulā.

No 13. tabulas izriet, ka sviests, kas iesaiņots dažādos pergamenta papīros, ir vairāk iedzeltējis par sviestu, kas uzglabāts bez

13. tabula.

Tabelle 13.

Iesaiņojamā materiāla ietekme uz sviesta virskārtas iedzeltēšanu.
Einfluß des Verpackungsmaterials auf die Vertiefung der Butterober-
schichtfarbe.

Sviesta iesaiņojamais materiāls Verpackungsmaterial	Traucīņa svars uzliekot Gefäßgewicht zu Anfang des Versuches	Traucīņa svars pēc 7 dienām Nach 7 Tagen	Svara zudums mg Gewichtsverlust in mg	Iedzeltēšanas stiprums Intensität der Vertiefung der Butterober- schichtfarbe
Sviests bez iesaiņojamā materiāla <i>Unverpackte Butter</i>	15,2232	15,1242	99,0	+++
Sviests, iesaiņots pergamenta papīrā Nr. 5 <i>Butter, verpackt in Pergamentpapier Nr. 5</i>	15,1274	15,0174	110,0	++++
Sviests pergamentā Nr. 7 . . . <i>Butter in Pergament Nr. 7</i>	15,0223	14,9010	121,3	++++
Sviests „ultramentā“ <i>Butter in Ultrament</i>	15,0587	14,9380	120,7	++++
Sviests „ultradelā“ <i>Butter in „Ultradel“</i>	15,1041	14,9859	118,2	++++
Sviests alumīnija folijā <i>Butter in Aluminiumfolie</i>	16,5436	16,5431	0,5	—
Sviests alvas folijā <i>Butter in Stanniol</i>	16,3483	16,3480	0,3	—
Sviests pergamenta papīrā ar metāla foliju vidū <i>Butter in Pergamentpapier mit Metallfolie</i>	17,3273	17,3265	0,8	—
Sviests — pergamenta papīrā Nr. 5, kas novārīts konc. vārāmās sāls šķīdumā . . . <i>Butter in Pergamentpapier Nr. 5, ausgekocht in konz. Kochsalzlösung</i>	17,6475	17,5410	106,5	+++++

Krustiņu daudzums izteic sviesta virskārtas iedzeltēšanas stiprumu.

Die Anzahl der „+“ bedeutet die Stärke der Vertiefung der Butterober-
schichtfarbe.

iesaiņojamā materiala. Visvairāk bija iedzeltējis sviests, kas uzglabāts pergamenta papīrā, kas iepriekš piesātināts ar vārāmās sāls šķīdumu. Bet sviestam, kas pārsegts ar dažādām metala folijām, ar neapbruņotu aci nekādas iedzeltēšanas pazīmes nevarējām konstatēt. Šāds sviests arī 7 dienu laikā nebija neko zaudējis savā svarā. Tas norāda, ka alumīnija un alvas folijas aizkavē sviesta iežūšanu un līdz ar to pilnīgi novērš arī sviesta virskārtas iedzeltēšanu.

Nepārsegta metala folijas sviesta virsmā veicina tauku autooksidāciju, kā to konstatējis C. R. B a r n i c o a t's¹¹, kamdēļ ieteicams sviestu zem metala folijas pārsegt ar parasto pergamenta papīru. Iesaiņojot sviestu šāda pergamenta — metala folijas loksne, sviesta virskārta neiedzeltēs un netiks veicināta arī sviesta virskārtas tauku autooksidācija.

Secinājumi.

1. Sviesta virskārtas iedzeltēšana ir kopēja un raksturīga parādība visiem sviestiem, ja tos uzglabā apstākļos, kad no sviesta var izgarot ūdens. Iedzeltēšanas ātrums ir tieši proporcionāls ūdens izgarošanas ātrumam, kas savukārt atkarīgs no telpas temperatūras un relatīvā mitruma un proti: jo mazāks telpas relatīvais mitrums, jo ātrāki sviests iedzeltē.

2. Apstarojot sviesta taukus ar ultravioletiem stariem, konstatēts, ka ilgākā ultravioleto staru iedarbības laikā sviesta tauki pieņem tumšāku krāsu. Tas pierāda, ka ir iespējama sviesta krāsvielas autooksidatīvā pārveidošanās, kuņas rezultātā rodas tumšāks krāsojums sviesta virskārtā. Praksē tomēr faktori, kas izsauc šādu krāsvielas pārvērtību, ir par niecīgiem, lai ar neapbruņotu aci varētu saskatīt tādā ceļā radušos sviesta virskārtas iedzeltēšanu.

3. Nav arī konstatējama starpība virskārtas iedzeltēšanā ar dažādām krāsvielām krāsotiem sviestiem. Kā ar dabiskām, tā ar sintētiskām krāsvielām krāsoti sviesti iedzeltē gandrīz vienādi.

4. Mikroskopiski pierādīts, ka ūdenim izgarojot, tā sīkie pilieniņi sviesta virskārtā pilnīgi izzūd. Šī ūdens pilieniņu izzūšana sviesta virskārtā ir arī tiešais cēlonis tās iedzeltēšanai, jo līdz ar minēto procesu, pamazinās gaismas izkliede un sviesta virskārtu mūsu acs uztver tumšākā krāsā.

5. Sviesta iedzeltēšanu ievērojami aizkavē sāls klātbūtne, jo sāls aizkavē ūdens izgarošanu: pirmkārt, sāls pamazina ūdens tvaika spiedienu un noteiktā temperatūrā un relatīvā mitrumā no sālītā sviesta ūdens izgaro mazāk kā no nesālīta, otrkārt, sālītā sviestā ūdens pilieniņi nekad neizzūd pilnīgi, pāri paliek sīki sālījuma pilieniņi, kas, izkļiedējot gaismu, piešķir sviesta virskārtai gaišāku krāsu, līdz ar to mazinot iedzeltēšanas efektu.

6. Sviesta atspaidīšana ietekmē tā virskārtas iedzeltēšanu: no vairāk atspaidīta sviesta ātrāk un vairāk izgaro ūdens un sviests līdz ar to vairāk iedzeltē.

7. Iežuvušās kārtiņas biežums vairāk atspaidītiem sviestiem ir mazāks, jo, atspaidot sviestu, sakars ūdens pilieniņu starpā arvien vairāk zūd. Arī taukos šķīstošās krāsvielas Sudāna III difūzija dažādi atspaidītā sviestā liecina to pašu: sviestā, kas atspaidīts ar 10 kuļmucas apgriezieniem, krāsviela difundējusi 30 dienās 7,5 m/m, bet sviestā pēc 45 kuļmucas apgriezieniem 10,0 m/m un sviesta taukos — 17 m/m. Tamdēļ ir pamats secināt, ka sviestā kā dispersā sistēmā ar vienu cietu un otru šķīdru komponentu ir iespējama ir tauku, ir ūdens fāzes nepārtrauktība. Bet līdz ar sviesta lielāku mehānisku apstrādāšanu palielinās tauku fāzes un samazinās ūdens fāzes nepārtrauktība.

8. Tikko iedzeltējuša sviesta virskārtas tauki nav bojāti, tikai pieņēmuši ievērojami tumšāku krāsu par pārējo sviesta masu. Varēja pat konstatēt tieši pretējo: ūdenim izgarojot no sviesta virskārtas, radusies bezūdens tauku kārtiņa ievērojamā mērā aizkavē sviesta tauku bojāšanos gaismas, gaisa u. c. ietekmē. Tāpat arī iežuvušā kārtiņa aizkavē pelējuma sēnīšu attīstību sviesta virskārtā.

9. Sviesta virskārtas iedzeltēšanu var novērst, ja aizkavē ūdens izgarošanu. Parastie pergamenta papīri nevis aizkavē, bet pat veicina ūdens izgarošanu no sviesta virskārtas. Sevišķi ievērojamu pastiprinājumu sviesta virskārtas iedzeltēšanā uzrāda pergamenta papīrs, kas karsēts konc. vārāmās sāls šķīdumā. Tādā gadījumā, pergamentam žūstot, uz tā virsmas kristalizējas sāls graudiņi, kas uzsūc mitrumu no sviesta virskārtas, veicinot tās iedzeltēšanu.

10. Arī dažādi impregnēti pergamenta papīri kā „ultraments“, „ultradels“ u. c. neaizkavē sviesta virskārtas iedzeltēšanu, jo nespēj aizkavēt ūdens izgarošanu.

11. Sviesta virskārtas iedzeltēšanu var novērst, iesaiņojot sviestu dažādās metāla folijās. Darbā konstatēts, ka sviests, kas iesaiņots alumīnija vai alvas folijās, neuzrāda ne mazākās iedzeltēšanas pazīmes. Tikpat labus rezultātus uzrāda arī kombinētie metāla foliju — pergamenta papīri.

Iesniegts fakultātei 1940. g. 27. februārī.

LITERATURA.

- ¹ J. Rumments, Sviesta mikrostruktūra, 1933. g., Rīgā.
- ² Fisher a Hooker, Fats and Fatty Degeneration, 1917.
- ³ Hunziker, The Butter Industry, 1920.
- ⁴ Rahn und Sharp, Physik d. Milchwirtsch. S. 81, 110—113.
- ⁵ King, Milchwirtsch. Forschungen, 8, 423, (1929).
- ⁶ Я. С. Зайковский, Химия и физика молока и молочных продуктов 1939. г. Москва.
- ⁷ C. R. Barnicoat, Milchwirtsch. Literaturbericht, 1934, 603.
- ⁸ F. Kieferle, Berichte d. 11. milchwirtsch. Weltkongresses, Bd. II. (1937). S. 129.
- ⁹ Riedel, Berichte d. 11. milchwirtsch. Weltkongresses, Bd. II. S. 155 (1937).
- ¹⁰ Latv. Lopkopis un Piensaimnieks, 1937., 6. burtn., 96. lpp.
- ¹¹ C. R. Barnicoat, Milchwirtschaftl. Literaturbericht, 1938.
- ¹² Boysen, Die Wasserverteilung in der Butter, 1926.

Über die Vertiefung der Butterober-schichtfarbe bei der Aufbewahrung.

E. Zariņš und J. Blumbergs.

(Aus dem Laboratorium für Lebensmittelchemie der lett-ländischen Universität, Riga, Lettland.)

(Autoreferat.)

Das Verderben von Butter bei der Aufbewahrung ist zuerst an der Oberschicht zu erkennen, da diese verschiedenen äußeren Einflüssen, wie Licht, Luft, Verpackungsmaterial u. a. ausgesetzt ist. Schon bei einer Lagerung von einigen Tagen nimmt die obere Schicht eine dunklere, gelbe Färbung an, welche sich stark von der darunter liegenden hellgelben Masse unterscheidet. Man erhält den Eindruck alter, verdorbener Butter, obwohl dieselbe erst einige Tage lagert.

I. Ursachen der Vertiefung der Butterober-schichtfarbe.

Für unsere Versuche füllten wir mehrere spezielle Glasschälchen mit ein- und derselben Butter, strichen die Oberfläche glatt und lagerten dieselbe unter verschiedene Verhältnisse ein:

- 1) einen Teil bei einer Temperatur von 24° C, mit ca. 35% relativer Feuchtigkeit und bei gewöhnlicher Tagesbeleuchtung;
- 2) einen anderen Teil im selben Raum, jedoch im Dunkeln;
- 3) einen dritten Teil im Exsikkator über P_2O_5 , bei gewöhnlicher Tagesbeleuchtung;
- 4) einen Teil im Exsikkator über Wasser, mit ungefähr 100% relativer Feuchtigkeit, bei gewöhnlicher Tagesbeleuchtung;
- 5) einen Teil im Exsikkator über Wasser und in Sauerstoff-atmosphäre.

Nach einiger Zeit bestimmten wir mit Hilfe des Pulfrich'schen Photometers den Weißgehalt der Butterober-schicht. Als Licht-

quelle diente uns eine Stupholampe. Nach Einstellen zweier Barytweißplatten auf gleiche Helligkeit, wurde eine derselben bei der Messung durch ein Butterschälchen ersetzt. Als Sperrfilter wurde das Filter K_6 benutzt. Der Weißgehalt konnte dann direkt in Prozenten abgelesen werden, wenn jener der Barytweißplatte gleich 100% gesetzt wurde.

Die Resultate sind in Tabelle 1 und Zeichnung 1 vermerkt. Wie ersichtlich, vertieft sich die Butteroberlichtfarbe sowohl im Licht, als auch im Dunkeln. Im Exsikkator hingegen, in welchem das Wasser der Butteroberfläche nicht verdunsten konnte, ließ sich eine Vertiefung der Farbe nicht feststellen. Es konnte sogar in diesem Falle ein Ausbleichen der Oberschicht konstatiert werden, da der Weißgehalt zugenommen hatte.

Bei Butter im Exsikkator über P_2O_5 eingelagert, konnte die intensivste Vertiefung der Butteroberlichtfarbe konstatiert werden.

Diese Ergebnisse weisen darauf hin, daß die verdunstete Wassermenge und die Stärke der Vertiefung der Butteroberlichtfarbe in Wechselbeziehung zu einander stehen.

Parallel zu den eben genannten Versuchen ist die als Peroxyd gebundene Sauerstoffmenge nach der Methode von Gangl-Rumpel bestimmt worden.

Die Resultate sind in Tabelle 2 verzeichnet. Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß die Ranzigkeit der Butterprobe, die in der Sauerstoffatmosphäre über Wasser sich befand, am größten ist. Es folgt alsdann die Probe, die im Exsikkator über Wasser und gewöhnlicher Atmosphäre, und zuletzt die Probe, die bei gewöhnlicher Tagesbeleuchtung eingelagert wurde.

Die Butterprobe, die im Exsikkator über P_2O_5 und gewöhnlicher Tagesbeleuchtung eingelagert, und die Probe, die im Dunkeln aufbewahrt wurde, gaben mit der Gangl-Rumpelschen Reaktion ein negatives Resultat, obgleich beide Proben eine starke Vertiefung der Butteroberlichtfarbe aufwiesen. Ebenso ließ sich in Bezug auf Geschmack und Geruch die Ranzigkeit dieser Probe nicht feststellen.

Hieraus konnten wir konstatieren, daß die Vertiefung der Butteroberlichtverfärbung nicht auf die Ranzigkeit der Butter hin-

weist, sondern nur, daß die Oberschicht eine bedeutend dunklere Farbe annimmt als die übrige Masse.

Um die Frage, ob bei der Autooxydation von Butterfett, welche im Endresultat immer das Ausbleichen der Oberschicht aufzuweisen hat, im primären Stadium auch die Vertiefung der Oberschichtfarbe möglich ist, zu klären, lagerten wir sowohl eine und dieselbe Butter als auch von dieser Butter gewonnenes Butterfett bei gewöhnlicher Tagesbeleuchtung ein und beleuchteten außerdem die Proben allstündlich je 20 Minuten lang mit ultraviolettem Licht. Die Kontrollproben wurden bei gewöhnlicher Tagesbeleuchtung gehalten. Die Resultate sind aus Tabelle 3 und Zeichnung 2 ersichtlich.

Es erweist sich, daß, unter dem Einfluß von ultraviolettem Licht, die Farbe des Butterfettes nach 3 Tagen dunkler geworden ist: deren Weißgehalt ist von 9,9% auf 7,2% gefallen. Das zeugt eindeutig davon, daß die Farbe beim Autooxydationsprozeß des Butterfettes in der primären Phase auch dunkler werden kann und das Ausbleichen dieser Zwischenphase folgt.

Bei der Bewertung dieser Daten muß in Betracht gezogen werden, daß in der Praxis eine derart intensive Lichteinwirkung nicht vorkommt, und ebenso wenig ein in so geringem Maße gesunkener Weißgehalt. Letzterer ist nur um 2,5% gesunken, was nur eine geringe Vertiefung der Farbe bedeutet.

Die für diesen Versuch verwandte Butter war mit dem natürlichen Butterfarbstoff „Anatto“ gefärbt worden.

Da Kieferle in seinen Arbeiten über den Einfluß von verschiedenen Butterfarben auf die Autooxydation von Fett die Beobachtung gemacht hat, daß Butter, mit synthetischen Butterfarbstoffen gefärbt, bedeutend weniger der Vertiefung der Butteroberflächenfarbe ausgesetzt ist als solche, die mit natürlichen Farbstoffen gefärbt ist, so wiederholten wir unsere vorher beschriebenen Versuche auch mit synthetischen Butterfarbstoffen gefärbter Butter.

Vergorene Sahne wurde in 2 Teile geteilt. Dem einen Teil wurde der natürliche „Anatto“ Butterfarbstoff von der Firma „Starup“ hinzugefügt, dem anderen der synthetische Azofarbstoff der Firma „Erka“. Die daraus gewonnene Butter wurde eingelagert und mit Hilfe des Photometers die Vertiefung der Butteroberflächenfarbe beobachtet.

Wie aus der Tabelle 4 zu ersehen ist, so ist kein großer Unterschied in der Vertiefung der Farbe bei mit verschiedenen Farbstoffen gefärbter Butter zu konstatieren:

der Weißgehalt der mit dem synthetischen Farbstoff „Erka“ gefärbten Butter verringerte sich nach 10 Tagen um 13,3%, die Butter aus der 2-ten Buttermenge um 7,6%.

Bei der mit dem natürlichen Farbstoff „Anatto“ gefärbten Butter verringerte sich der Weißgehalt um 15,2%, und die bei der zweiten Probe um 7,6%.

Das Butterfett von den eben genannten Butterproben wurde allstündlich nur 5 Minuten lang mit ultraviolettem Licht einer Quarzlampe beleuchtet. Außerdem wurde der Gewichtsverlust bei der Einlagerung kontrolliert. Die Resultate aus der Tabelle 5 zeigen, daß der Weißgehalt aller Butterfettproben sich um 1—2% verringert hat, unabhängig davon, ob die Proben mit ultraviolettem Licht beleuchtet wurden oder nicht. Auch das Gewicht des Butterfettes hatte sich um 0,05%—0,09% verringert, wobei die Proben, die einen größeren Gewichtsverlust aufzeigten auch einen kleineren Weißgehalt aufzuweisen hatten. Ein Verlust des Weißgehalts von 2,5%, welcher bei der allstündlichen Beleuchtung von 20 Minuten des Butterfettes mit ultraviolettem Licht entstand, wurde in diesem Versuch nicht beobachtet. Das weist darauf hin, daß die kürzere Belichtungszeit keinen Einfluß auf die Vertiefung der Butteroberfläche ausübt.

Aus dem Vorausgegangenen muß gefolgert werden, daß der Hauptgrund für die Vertiefung der Oberfläche in der Verdunstung des Wassers zu suchen ist. Es besteht wohl die Möglichkeit einer autooxydativen Veränderung der Butterfarbstoffe, die im Resultat eine dunklere Färbung aufweist, die Faktoren aber, die in der Praxis bei der Aufbewahrung eine solche Veränderung des Farbstoffes hervorrufen könnten, sind so unbedeutend, daß die Vertiefung der Butteroberfläche in diesem Falle mit unbewaffnetem Auge nicht wahrgenommen werden kann.

Genau so wenig ist ein Unterschied der Vertiefung der Butteroberfläche bei Anwendung von synthetischen und natürlichen Farbstoffen zu beobachten. In beiden Fällen ist die Vertiefung fast gleich stark.

II. Über den Einfluß des Salzgehaltes auf die Vertiefung der Butterober-schichtfarbe.

Gesalzene Butter ist in viel geringerem Maße der Farbvertiefung ausgesetzt als ungesalzene. Es wurde die Vertiefung der Oberschichtfarbe derselben Butter, aber mit verschiedenem Salzgehalt beobachtet. Resultate siehe in der Tabelle 6 und Zeichnung 3. Außerdem wurde die Farbenvertiefung bei Butter mit verschiedenem Salzgehalt im Zusammenhang mit dem Verdunsten des Wassergehaltes resp. Gewichtsverlust beobachtet (Tabelle 7, Zeichnung 4).

In einem weiteren Versuch wurde mit Hilfe des Mikroskopes festgestellt, daß der Wassergehalt ungesalzener Butter vollkommen verdunstet und eine deutlich sichtbare Übergangslinie zwischen der ausgetrockneten Schicht und der unveränderten Masse zeigt.

Bei gesalzener Butter hingegen konnte das völlige Austrocknen der Wassertröpfchen nicht festgestellt werden, da im Gesichtspfelde noch verschiedene halbmondförmige salzhaltige Tröpfchen (Photographie 3 und 4) zu sehen sind.

Der verbliebene Wassergehalt ausgetrockneter Butter ist dem Salzgehalt direkt proportional, wie das aus der Tabelle 8 zu ersehen ist.

Dadurch wird auch die langsamere Vertiefung der Butterober-schichtfarbe verständlich:

1. Das im Wasser der Butter gelöste Salz verringert den Dampfdruck des Wassers; daher verdunstet bei bestimmter Temperatur und relativer Feuchtigkeit bei gesalzener Butter weniger Wasser als bei ungesalzener.

2. Der Wassergehalt gesalzener Butter verschwindet niemals vollständig, es sind immer fein verteilte Salztröpfchen vorhanden, welche der ausgetrockneten Butterschicht durch Lichtbrechung eine hellere Tönung erteilen, wodurch die Farbe der Butter nicht in so starkem Maße vertieft erscheint.

III. Über den Einfluß des Knetens auf die Vertiefung der Butter-ober-schichtfarbe.

Da die Vertiefung der Butterober-schichtfarbe in starkem Maße von der Größe der darin enthaltenen Tröpfchen abhängig ist, so mußte der Einfluß des Knetens auf die Farbe der Butter geprüft werden.

Die Proben wurden direkt dem Butterfaß während des Knetens entnommen, in die Photometergefäße gefüllt und darauf sowohl die Vertiefung der Farbe, als auch das Verdunsten des Wassers, resp. Gewichtsverlust, beobachtet. (Ergebnisse siehe in Tabelle 9 und Zeichnung 5.)

Es erweist sich, daß das Wasser länger gekneteter Butter schneller verdunstet: bei 15 Umdrehungen des Butterfasses beträgt nach 15 Tagen der Verlust 164,1 mg, bei 40 Umdrehungen — 207,0 mg.

Diese Erscheinung ist wie folgt zu deuten: bei länger gekneteter Butter nehmen die winzigen Wassertropfchen eine größere Oberfläche ein, wodurch der Dampfdruck ebenfalls vergrößert wird und dadurch ein stärkeres Verdunsten des Wassers hervorgerufen wird.

Daraus ist zu folgern, daß das Kneten einen unzweifelhaften Einfluß auf die Farbvertiefung hinterläßt und zwar: je länger Butter geknetet wird, desto schneller verdunstet das Wasser und um so mehr vertieft sich die Farbe der Butteroberfläche.

Parallel den Versuchen in bezug auf Gewichtsverlust wurde auch die Tiefe der eingetrockneten Schicht von verschiedenen lang gekneteter Butter gemessen.

Es wurden von verschiedenen Butterproben gleich große Stücke herausgeschnitten, die Oberfläche sorgfältig mit dem Messer glattgestrichen und unter gleichen Umständen eingelagert. Nach 4 und 29 Tagen wurden die Stücke durchgeschnitten und die eingetrocknete Schicht sorgfältig gemessen.

Wie aus der Tabelle 10 ersichtlich, ist die eingetrocknete Schicht bei Butter nach 15 Umdrehungen des Butterfasses am dicksten; Butter nach 45 Umdrehungen weist die dünnste Schicht auf.

Die verringerte Dicke der eingetrockneten Schicht mit Anwachsen der Umdrehungsanzahl des Butterfasses konnte auch bei gesalzener Butter festgestellt werden. (Siehe Tabelle 11.)

Die Dicke der eingetrockneten Schichten wurde in diesen Versuchen mit einem Binokularmikroskop mit Hilfe des Okularmikrometers gemessen.

Mit diesem Mikroskop konnte die ausgetrocknete Schicht von Butter mit einem Salzgehalt von 1,9% nur schwer erkannt werden, da der Übergang beider Schichten nicht deutlich ist. Bei ungesal-

zener und wenig gesalzener Butter sind die Schichten dagegen scharf abgegrenzt.

Da die Dicke der eingetrockneten Schicht mit Anwachsen der Knetdauer abnimmt, so muß daraus gefolgert werden, daß mit dem Kneten die kontinuierliche Phase des Wassers zerrissen wird und die ununterbrochene Fettphase zu dominieren beginnt. Das verhindert in gewissem Sinne das Verdunsten des Wassers der Butterschicht. Wir stellten aber auch fest, daß mit Anwachsen der Knetdauer auch die Menge des verdunsteten Wassers anwächst. Das geschieht aber nur bis zu einer gewissen Grenze: durch das Kneten der Butter zerstäuben wir die Wassertropfen und vergrößern damit auch die Oberfläche derselben, was wiederum einen vergrößerten Dampfdruck zur Folge hat und damit ein schnelleres Verdunsten des Wassers begünstigt. Andererseits vergrößern wir aber auch die Unterbrechung der Kontinuitätsphasen des Wassers — verhindern also die Verdunstung. Daraus folgt, daß der dominierende Vorgang die Menge des verdunsteten Wassers bestimmt. Hierbei wurde konstatiert, daß anfangs die Verdunstung begünstigenden Faktoren dominieren, später aber die, wenn die Butter zu lange geknetet wird, die die Verdunstung verhindern.

IV. Über den Einfluß des Knetens auf die Diffusion von Farbstoffen in Butter.

Für diesen Versuch wurden Glasröhrchen verwandt, welche mit verschieden lang gekneter Butter, Butterkügelchen, im Mörser verriebener Butter und Butterfett gefüllt, darauf mit Sudan III (alkoholische Lösung) übersichtet und dann verschlossen wurden. Die Tiefe des diffundierten Farbstoffes wurde nach 30 Tagen gemessen.

Tabelle 12 zeigt uns, daß die Diffusion des Farbstoffes die größte Tiefe beim Butterfett erreicht, am geringsten aber bei Butter, welche mit 15 Umdrehungen des Butterfasses geknetet wurde.

Die Intensität der Diffusion wächst mit verlängertem Kneten der Butter.

Der Versuch mit Butterkügelchen ist nicht überzeugend. In diesem Falle wäre die geringste Diffusion zu erwarten, da die un-

unterbrochene Phase des Wassers quantitativ am größten sein müßte; aber Sudan III löst sich nicht in Wasser.

Die verhältnismäßig große Diffusionstiefe ist wohl damit zu erklären, daß beim Zusammendrücken der Butterkügelchen Zwischenräume nachgeblieben waren.

Bei im Mörser verriebener Butter war die Diffusionstiefe größer als bei solcher, die mit 45 Umdrehungen des Butterfasses geknetet wurde, da beim Verreiben sich quantitativ das Zerreißen der Hülle der Fettkügelchenphase vermehrt.

Dieser Versuch beweist wiederholt, daß bei Butter mit vermehrter mechanischer Bearbeitung, die kontinuierliche Fettphase anwächst, die der Wasserphase sich aber verringert. Daher ist Butter als Suspension zu betrachten, die beide Phasen besitzt: einerseits Wassertröpfchen mit Fettkügelchenhülle und andererseits Butterfett, welches als ununterbrochene Phase gelten kann. Bei Butter mit mehr mechanischer Bearbeitung, dominiert immer mehr die Kontinuität der Fettphase. In der Praxis wird beim Herstellen der Butter niemals der Kontakt zwischen den Wassertröpfchen vollkommen unterbrochen; selbst bei völlig überfetteter Butter sind alle Anzeichen der Wasserverdunstung wahrzunehmen, wenn auch in verringertem Maße.

V. Über die Möglichkeiten der Verhinderung der Vertiefung der Butteroberflächenfarbe.

Da der Hauptgrund für die Vertiefung der Butteroberflächenfarbe die Verdunstung des Wassers ist, so ist es durch Verhindern derselben auch möglich die Vertiefung der Farbe abzuwenden.

In unseren Versuchen prüften wir eine Reihe von Verpackungsmaterialien auf diese Gesichtspunkte hin.

Dieselbe Butter wurde in mehreren Photometergefäßen mit verschiedenem Verpackungsmaterial bedeckt und sorgfältig auf die Butteroberfläche gedrückt.

Um die Menge des verdunsteten Wassers zu konstatieren, bewahrten wir die Gefäße 7 Tage lang in einem Raume mit 35% relativer Feuchtigkeit bei 24° C auf. Danach wurde das Verpackungsmaterial sorgfältig entfernt und die Vertiefung der Farbe durch Vergleichen der Oberflächenfarbe mit der Farbe der übrigen Masse bewertet (Tabelle 13).

Wie ersichtlich, ist die Farbe der Butter, welche in verschiedene Pergamentpapiere verpackt war, bedeutend stärker vertieft als die ohne Verpackung. Am stärksten war die Vertiefung bei derjenigen Probe zu bemerken, welche in mit Kochsalz getränktem Pergamentpapier aufbewahrt wurde. Bei Butter aber, die mit verschiedenen Metallfolien bedeckt war, konnten mit bloßem Auge keine Anzeichen von Vertiefung wahrgenommen werden. Letztere Proben hatten auch nach 7 Tagen keine Gewichtsverluste aufzuweisen.

Daraus ist zu ersehen, daß Aluminium und Stanniol völlig das Austrocknen der Butter und im Zusammenhang damit auch völlig die Vertiefung der Farbe verhindern.

Unbedeckte Metallfolien begünstigen die Oxydation des Fettes an der Butteroberschicht, wie das C. R. Barnicoat¹¹ konstatierte. Aus diesem Grunde ist es ratsam, die Metallfolie mit Pergamentpapier zu bedecken. Wird Butter in solchen Pergament-Metallfolien verpackt, so wird dadurch sowohl die Vertiefung der Oberschichtfarbe, als auch die Oxydation der Fettoberschicht verhindert.

Zusammenfassung.

1. Die Vertiefung der Oberschichtfarbe ist für jede Butter charakteristisch und allgemein, wenn man dieselbe so aufbewahrt, daß das Wasser der Butter verdunsten kann. Die Verdunstungsgeschwindigkeit des Wassers ist der Vertiefung der Butteroberschichtfarbe proportional; erstere ist eine Funktion der Temperatur und der relativen Feuchtigkeit des Aufbewahrungsraumes, nämlich: je geringer die relative Feuchtigkeit ist, um so schneller vertieft sich die Farbe der Oberschicht.

2. Bei der Betrachtung des Butterfettes mit ultraviolettem Licht wurde festgestellt, daß bei längerer Einwirkung desselben das Butterfett eine dunklere Färbung annimmt. Das beweist, daß die Möglichkeit einer autooxydativen Veränderung der Butterfarbstoffe besteht und im Resultat sich eine dunklere Färbung der Butteroberschicht bildet. In der Praxis sind aber die Faktoren, die eine solche Veränderung hervorrufen, so geringfügig, daß dieselben mit bloßem Auge wahrgenommen werden konnten.

3. Es ist kein Unterschied in der Vertiefung der Butteroberschichtfärbung bei Anwendung von verschiedenen Farbstoffen der

Butterfärbung. Sowohl mit synthetischen als auch mit natürlichen Farbstoffen gefärbte Butter weisen eine fast gleichmäßige Vertiefung der Butterober-schichtfarbe auf.

4. Mikroskopisch ist erwiesen worden, daß bei Verdunsten des Wassers die Tröpfchen an der Butterober-schicht völlig verschwinden. Letzteres ist der direkte Grund für die Vertiefung der Butterober-schichtfarbe, da im Zusammenhang mit diesem Prozeß sich die Lichtzerstreuung verringert und unserem Auge die Färbung dunklerer erscheint.

5. Die Anwesenheit von Salz verhindert bedeutend die Vertiefung der Oberschichtfarbe, da dieses die Verdunstung des Wassers verhindert: erstens, vermindert das Salz den Dampfdruck des Wassers, und bei bestimmter Temperatur und relativer Feuchtigkeit verdunstet das Wasser gesalzener Butter weniger als ungesalzener. Die Wassertröpfchen gesalzener Butter verschwinden niemals vollständig. Es verbleiben immer kleine Salztröpfchen, welche infolge der Lichtbrechung der Butterober-schicht den Vertiefungseffekt der Farbe verringern.

6. Das Kneten der Butter beeinflußt die Vertiefung der Oberschichtfarbe: bei länger gekneteter Butter verdunstet das Wasser schneller und die Farbe vertieft sich stärker.

7. Die Tiefe der eingetrockneten Butterschicht verringert sich mit vermehrtem Kneten der Butter, da der Kontakt der Wassertröpfchen sich immer mehr verringert. Auch die Diffusion des in Fetten löslichen Farbstoffes Sudan III bestätigt diese Beobachtung: in Butter, die mit 10 Umdrehungen des Butterfasses geknetet, diffundierte der Farbstoff nach 30 Tagen 7,5 m/m, mit 45 Umdrehungen — 10 m/m und im Butterfett — 17 m/m. Daraus ist zu folgern, daß in der Butter, als disperses System mit einer festen und einer flüssigen Komponente, sowohl die Fett- als auch die Wasserphase als kontinuierliche Phasen möglich sind. Bei längerer mechanischer Bearbeitung der Butter vergrößert sich die kontinuierliche Fettphase und vermindert sich die Wasserphase.

8. Das Fett der Oberschicht mit vertiefter Färbung ist nicht ranzig, sondern es hat nur eine dunklere Farbe als die der übrigen Buttermasse. Man konnte sogar im Gegenteil feststellen, daß das Verdunsten des Wassers der Oberschicht in bedeutendem Maße das Ranzigwerden unter dem Einfluß von Licht, Luft etc. der But-

ter verhindert. Ebenso verhindert diese Schicht das Entstehen von Schimmel auf der Oberfläche.

9. Die Vertiefung der Oberschichtfarbe ist durch das Verhindern der Wasserverdunstung zu vermeiden. Gewöhnliches Pergamentpapier verhindert nicht, sondern begünstigt sogar das Verdunsten des Wassers. Besonders stark begünstigt die Farbvertiefung Pergamentpapier, welches in konzentrierter Kochsalzlösung ausgekocht worden ist. In letzterem Falle kristallisieren sich beim Trocknen an der Oberfläche des Pergamentpapiers Kochsalzkristalle, welche die Feuchtigkeit der Butteroberfläche aufsaugen und derart die Vertiefung der Farbe fördern.

10. Auch verschiedene imprägnierte Pergamentpapiere wie „Ultrament“, „Ultradels“ u. a. können die Farbvertiefung nicht aufhalten, da sie nicht in der Lage sind, die Wasserverdunstung aufzuhalten.

11. Um das Vertiefen der Butteroberflächeverfärbung zu verhindern, ist die Butter in verschiedener Art Metallfolien zu verpacken. In dieser Arbeit ist konstatiert worden, daß Butter, in Aluminiumfolien oder Stanniol verpackt, nicht die geringsten Anzeichen einer Verfärbung aufzuweisen hatten. Ebenso gute Resultate ergaben kombinierte Metallfolien — Pergamentpackungen.

Par vitamīna A ķīmiskām noteikšanas metodēm.

E. Zariņš un I. Robežniece.

(Uztura un bādu vielu ķīmijas laboratorija.)

Vitamīnu ķīmijai attīstoties, bioloģiskās metodes vitamīnu daudzuma noteikšanai arvien vairāk aizvieto ar daudz eksaktākām un ērtākām ķīmiskām metodēm. Par jautājumu, vai ķīmisko metožu rezultātus var uzskatīt par līdzvērtīgiem bioloģiskās pārbaudes rezultātiem, vēl daudz strīdu. Nav šaubu, ka vitamīniem kā bioloģiski aktīvām vielām noteicoša būs vienmēr to bioloģiskā vērtība, bet ne absolūtais daudzums. Vitamīnu savstarpējais sinerģisms un antagonisms, vitamīnu aktivitātes atkarība no minerālu vielu maiņas, no rezorpcijas apstākļiem, aktivatoru un paralizatoru klātbūtnes un no daudziem citiem faktoriem vienmēr būs par iemeslu lielākām vai mazākām nesaskaņām starp bioloģisko noteikšanas metožu rezultātiem un vitamīnu absolūto daudzumu. Tādēļ arī ir pats par sevi saprotams, ka ķīmisko noteikšanas metožu rezultāts jāpārbauda bioloģiskā mēģinājumā¹. Bet visos gadījumos, kad atrasta laba saskaņa starp ķīmisko noteikšanas metožu rezultātu un bioloģisko pārbaudi, priekšroka, bez šaubām, dodama eksaktām, ātrām un ērtām ķīmiskām metodēm. Metodēm, saprotams, jābūt specifiskām, un nekādas traucējošās vielas nedrīkst ietekmēt noteikšanas rezultātu.

Vitamīna A gadījumā šī prasība nav viegli izpildāma. Ķīmiski vitamīnu A, kā zināms, noteic pēc zilā krāsojuma, ko vitamīns A dod ar antimona trichlorīda šķīdumu chloroformā. Šī reakcija ir īpatnēja ne tikai vitamīnam A, to dod arī karotinoīdi dažādā inten-

¹ Jāņem gan vērā, ka vitamīnu bioloģisko pārbaudi parasti izdara ar žurkām, bet žurku organismā var arī būt pilnīgi citādi rezorpcijas apstākļi nekā cilvēka organismā.

sitatē un bioloģiski neaktīvie vitamīna A un sterīnu šķel produkti. Noteikšanu sarežģī arī tas apstāklis, ka vitamīns A ir ļoti labils; jāņem arī vērā, ka tas jānosaka parasti ļoti niecīgos daudzumos. Liela rūpība tādēļ jāpiegriež noteikšanas apstākļu izstrādāšanai un traucējošo faktoru izslēgšanai.

Neskatoties uz to, ka antimona trichlorīda reakciju vitamīna A daudzuma noteikšanai lieto jau no 1926. gada (Carr un Price⁽¹⁾), vēl tagad sastopamas nesaskaņas dažādu laboratoriju noteikšanas rezultātos, kas izskaidrojamas ar dažādu metodiku. Saskaņotas metodikas izstrādāšanai ir nepieciešams, lai katrs analītiķis sīki apraksta pielietoto noteikšanas paņēmieni un savus vērojumus noteikšanas gaitā.

Vairākus gadus ķīmiski noteicot vitamīnu A, mūsu laboratorijā iegūti atziņas un pieredzējumi, kurus sakopojam šīnī rakstā. Noteikšanas metožu izstrādāšanā un pārbaudē mūsu līdzstrādnieces bija farmācijas maģistres C. Putniņa, M. Maučē-Pupaine un V. Kiršblume; fotometra kalibrēšanā mums palīdzēja stud. pharm. E. Brēmanis.

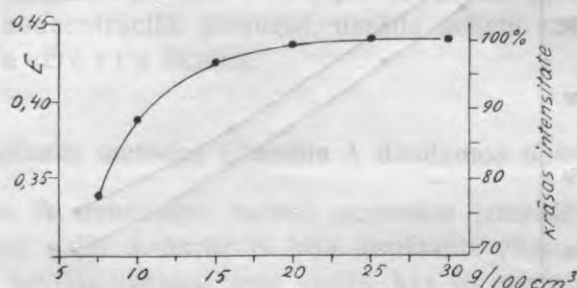
Antimona trichlorīda reakcija vitamīna A daudzuma noteikšanai.

Antimona trichlorīda šķīdināšanai lietotā chloroforma tīrīšanai vēltējama vislielākā rūpība. Chloroformu DAB 6 pēc priekšraksta mazgā 3—4 reizes ar ūdeni (kamēr vairs nerodas emulsija) un žāvē 24 stundas ar izkarsētu kalija karbonātu. Priekšrakstos ieteiktā chloroforma destilēšana (tumsā) pēc mūsu piedzīvojumiem ir tikai lieks iemesls chloroforma šķelšanas procesu ievadīšanai. Pilnīgi pietiek, ja rūpīgi izmazgāto un izžāvēto chloroformu nofiltrē un uzglabā tumsā. Antimona trichlorīdu mazgā ar tīro, sauso chloroformu un žāvē vakuuma eksikatorā. Ar šādi tīritiem reaktīviem pagatavo 20° temperatūrā piesātinātu antimona trichlorīda šķīdumu chloroformā. Tā dabū šķīdumu, kas 100 cm³-os satur 21—23 gramus antimona trichlorīda. Šādu šķīdumu parasti nepareizi apzīmē par 21%—23%, kas dod iemeslu daudziem pārpratumiem.

Antimona trichlorīda reaktīva koncentrācija obligatoriski jāpārbauda titrējot. Parastais priekšraksts antimona trichlorīda koncentrācijas noteikšanai šāds:

1 cm³-am antimona trichlorida reaktīva pielej 20 cm³ 10%-īga kalija nātrija tartrata šķīduma, pieber 1 g nātrija karbonāta un titrē ar 0,1 n joda šķīdumu, ar cietes šķīdumu par indikatoru. 1 cm³ 0,1 n joda šķīduma = 0,01141 g antimona trichlorida.

Kā zināms, vitamīna A un antimona trichlorida reakcijas intensitāte pieaug ar antimona trichlorida šķīduma koncentrāciju. Dann's, Durham's un Evelyn's⁽²⁾ rādīja, ka reakcijas intensitātes maksimu sasniedz ar šķīdumu, kas 100 cm³-os satur apm. 20 g antimona trichlorida. Vēl vairāk palielinot šķīduma koncentrāciju, reakcijas intensitāte vairs nepalielinās (1. zīm.).



1. zīm. Antimona trichlorida šķīduma koncentrācijas iespaids uz krāsas intensitāti pēc Dann'a, Durham'a un Evelyn'a.

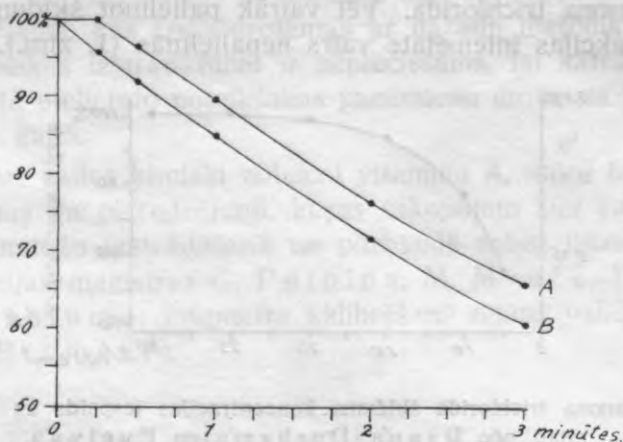
Mēs parasti lietojām šķīdumu, kas 100 cm³-os satur 22—22,5 g SbCl₃ un ko dabū, antimona trichlorīdu šķīdinot chloroformā 20^o temperatūrā. Reaktīvu iepildījām mazās brūna stikla pudelēs ar stikla aizbāzni un uzglabājām tumsā. Tā kā ne vienmēr ir iespējams reaktīvu uzglabāt termostatā 20^o temperatūrā, tad ļoti jāuzmanā, lai, reaktīvu lietojot, daļa antimona trichlorida nebūtu izkristalizējusies.

Reaktīvu var uzglabāt tumsā ilgu laiku. Mēs vēl varējām lietot reaktīvu, ko uzglabājām 1 gadu. Reakcijas intensitāte, lietojot šo reaktīvu, bija tāda pati, kā ar tikko pagatavotu reaktīvu. Starpību krāsas intensitātes maiņā ar svaigu un ar ilgāku laiku uzglabātu reaktīvu, kādu novērojuši agrāk minētie autori un kas sasniedz 3—4% (2. zīm.), mūsu mēģinājumos novērojuši neesam. Jāņem gan vērā, ka nolasīšanas kļūda var sasniegt 5%; parasti tā gan apm. uz pusi mazāka.

Arī elļainā slāņa (chloroforma šķīduma antimona trichloridā) izdalīšanās antimona trichlorida reaktīvā mūsu mēģinājumos ie-

spaidu uz reakcijas intensitati neatstāja. Tādu pašu novērojumu guvuši arī D a n n's, D u r h a m's un E v e l y n's⁽²⁾, kaut gan liela daļa autoru no tāda reaktiva lietošanas brīdina.

Reakcijas izvešanai $0,2 \text{ cm}^3$ izmeklējamā šķīduma samaisa ar 2 cm^3 antimona trichlorida reaktiva. Lai aizkavētu hidrolīzi, izmeklējamam šķīdumam priekš antimona trichlorida reaktiva pieliešanas piepilina mazu pilienu etiķskābes anhidrida (B e r t r a m),



2. zīm. Krāsas intensitātes maiņa ar tikko pagatavotu antimona trichlorida šķīdumu (A) un ilgāku laiku uzglabātu šķīdumu (B) pēc D a n n'a, D u r h a m'a un E v e l y n'a.

kas pēc mūsu daudzkārtējām pārbaudēm nekādu iespaidu uz reakcijas intensitati neatstāj. Radušās krāsas intensitāte ļoti ātri mazinās, kā tas redzams 2. zīmējumā. Mēs parasti fiksējam (ar hromometru) momentu, kad sāk pieliet reaktīvu. Reaktīvs jālej ļoti strauji; pamazām pielejot reaktīvu, var dabūt pilnīgi nelietojamus rezultātus. Sevišķi jāargās no tā, lai ķīvetē neiepilētu kāds piliens reaktīva priekš visa daudzuma reaktīva pieliešanas. Reaktīvu strauji ielejot ķīvetes vidū, ne gar malām, šķīdums parasti arī ļoti samaisās un nav vajadzīgs to vēl atsevišķi samaisīt. Reaktīvu lejojot gar trauciņa malām, jau ar neapbruņotu aci var saskatīt šķīduma virsū tumšāk krāsotu slāni. Tādā gadījumā, saprotams, nepieciešams šķīdumu ļoti samaisīt.

Reakciju parasti izvedām 18° – 20° temperatūrā. Temperatūras ietekme uz reakcijas intensitati gan nav liela: 14° temperatūrā

reakcijas intensitāte ir par 4,8% lielāka nekā 21° temperatūrā (Dann's, Durham's un Evelyn's⁽²⁾). Izmeklējamo vielu šķīdinājām petrolēterī vai chloroformā. Ir novērots, ka pat nelieli daudzumi alkohola un ētera reakciju traucē (Notevarp's un Weedon's⁽³⁾, Ritsert's⁽⁴⁾); citi autori to noliedz (Carr's un Price⁽¹⁾, Dann's, Durham's un Evelyn's⁽²⁾).

Notevarp'a un Weedon'a⁽³⁾ spektralfotometriskie mērījumi rādīja, ka ekstinkcijas koeficients vitamīna A zilam krāsojumam ar antimona trichlorīdu (pie 620 m μ) ir vitamīna A koncentrācijas lineārā funkcija. Mūsu mērījumos ekstinkcijas koeficients, vitamīna A koncentrācijai pieaugot, uzrāda nelielu novirzīšanos no Lambert'a - Beer'a likuma.

Saziepēšanas metodes vitamīna A daudzuma noteikšanai.

Vitamīna A daudzumu parasti noteicām izmeklējamās vielas nesaziepējamā daļā. Līdz ar to bija iespējams vitamīnu A sakoncentrēt, kas sevišķi nepieciešams vielās, kas šo vitamīnu satur niecīgos daudzumos, piemēram pienā. Svaigā zivju eļļā, kā zināms, antimona trichlorīda reakcija ir līdz trīs reiz vājāka nekā eļļas nesaziepējamā daļā; reakciju traucē nepiesātinātās taukskābes un daži heterocikliskie savienojumi, kas satur slāpekli⁽⁵⁾. Zivju eļļu ilgāku laiku uzglabājot, traucētājās vielas oksidējas un zilā krāsojuma rašanos vairs netraucē. Tādēļ arī vecās zivju eļļās antimona trichlorīda reakcija ir tikpat spēcīga kā eļļas nesaziepējamā daļā. Bet arī tādā gadījumā antimona trichlorīda reakciju izdevīgāki izvest zivju eļļas nesaziepējamā daļā, jo tad krāsojums parasti ir tīri zils. Eļļas šķīdumā krāsojums turpretim parasti ir stipri iesarkans, apstākļi, kas ļoti traucē krāsas intensitātes mērīšanu. Iesarkanu krāsu ar antimona trichlorīdu dod, kā zināms, vitamīna A šķelprodukti.

No vairākiem paņēmieniem eļļas nesaziepējamās daļas iegūšanai, kādus pārbaudījām, vislabāko rezultātu deva metode, ko starptautiskā vitamīnu standartizēšanas komisija 1934. gadā ieteica zivju eļļas saziepēšanai⁽⁶⁾. Metode ir šāda:

1 g zivju eļļas saziepē ar 10 cm³ tikko pagatavota 0,5 n kalija hidroksīda šķīduma alkoholā. Maisījumu vāra, kāmēr tas kļūst dzidrs (apm. 5 minūtes), un tad atšķaida ar 20 cm³ ūdens. Šķīdumu pārlej mazā šķirtuvē un ekstrahē

2 reizes ar 25 cm³ ētera, kas nesatur peroksīdus. Ētera ekstraktus mazgā ar 10—20 cm³ ūdens, tad ar 10—20 cm³ 0,5 n kalija hidroksīda šķīduma ūdenī un beidzot 2 reizes ar 10 cm³ ūdens.

Metodes priekšrakstā ekstrahēšanas ilgums nav minēts. Pārbaudot laiku, kāds vajadzīgs, lai varētu ar divreizēju ekstrahēšanu kvantitatīvi izvilkt vitamīnu A, izrādījās, ka, saziēpēto zivju eļļu ekstrahējot ar ēteri 5 minūtes pat trīs reizes, nebija iespējams izvilkt visu vitamīna A daudzumu. Nepietiekama izrādījās arī 10 minūtes ilga ekstrahēšana. Kvantitatīvi izvilkt visu vitamīna A daudzumu no saziēpētās zivju eļļas bija iespējams, to ekstrahējot 2 reizes pa 20 minūtēm. Mūsu darba gaita zivju eļļas nesaziēpējamā atlikuma iegūšanai tad arī bija šāda:

100 cm³ lielā Erlenmeiera kolbā iesver 1 g zivju eļļas, pielej 10 cm³ tikko pagatavota 0,5 n kalija hidroksīda šķīduma alkoholā un maisījumu saziēpē 5 minūtes verdošā ūdens vannā, kolbu savienojot ar apgrieztu dzesinātāju. Saзиēpēto eļļu uzmanīgi atdzesē un kvantitatīvi pārskalo ar 20 cm³ ūdens 100 cm³ lielā šķirtuvē. Šķīdumu 2 reizes ekstrahē 20 minūtes ar 25 cm³ ētera², kas nesatur peroksīdus (iepriekš ar šo ētera daudzumu izskalo kolbu, kuŗā izdarīta saziēpēšana). Ekstrahēšanu izdara ne kratot, bet ar spēcīgu rotējošo kustību. Tādā veidā ekstrahējot, emulsija nerodas, un arī vitamīns A ir mazāk padots gaisa skābekļa ietekmei.

Savienotos ētera izvilkumus mazgā (rotējot) ar 20 cm³ ūdens, tad ar 20 cm³ 0,5 n kalija hidroksīda šķīduma ūdenī un beidzot 2 reizes ar 10—20 cm³ ūdens. Ētera izvilkumu uzpilda mērstobrā ar stikla aizbāzni līdz 50 cm³ ar ēteri, žāvē 1 stundu ar izkarsētu nātrija sulfātu un pēc tam nofiltrē 40 cm³. Ēteri nodestilē vakuumā ogļskābes vidē, laboratorijas temperatūrā, atlikumu šķīdina petrolēterī un uzpilda līdz 10 cm³.

Ēteri atbrīvojam no peroksīdiem pēc Willstaedt'a ieteikuma šādi:

Ētera krājumam pielej piesātinātu ferrosulfāta šķīdumu un pieber dzelzs skaidas. Maisījumu pa laikam sakrata. Lietošanai ēteri filtrē caur izkarsēta nātrija sulfāta slāni.

Tā kā eļļu saziēpē tikai 5 minūtes, tad arī nav vajadzīgs saziēpēšanu izdarīt slāpekļa vidē. Saзиēpēšanu ar šo paņēmienu var uzskatīt par praktiski pilnīgu. Iegūto nesaziēpējamo atlikumu atkārtoti saziēpojot, vitamīna A daudzums pieauga par apm. 5%, tā tad nolasīšanas kļūdas robežās.

² Nesaziēpējamās daļas izvilkšanai ēteris ir piemērotāks par petrolēteri, jo izvelk mazāk sterīnu. Chloroformu lietot ekstrahēšanai nedrīkst.

Nesaziepējamā atlikuma krāsojums ar antimona trichlorīdu parasti bija tīri zils; arī dažas minūtes stāvot, tas gan balēja, bet neķļuva sarkans. Iesarkanā krāsa parasti norādīja uz šķelšanas procesiem zivju eļļā jeb arī nesaziepējamo atlikumu iegūstot.

Antimona trichlorīda reakcijas intensitātes mērīšana ar Lovibonda tintometru.

Antimona trichlorīda reakcijas intensitāti visbiežāk noteic īpatnā kolorimetrā, ko Rosenheim's un Schuster's(?) konstruēja 1927. gadā, dibinoties uz Lovibonda krāsu sistemu. Šis kolorimetrs pazīstams ar nosaukumu „Lovibonda tintometrs“. Asprātīgi konstruētais kolorimetrs ļauj ar īpatni graduētiem, standartizētiem ziliem, dzelteniem un sarkaniem stikliņiem — filtriem kombinēt visas iespējamās krāsas. Tā kā vitamīns A ar antimona trichlorīdu bieži dod ne tīri zilu krāsojumu, bet ar iesarkanu vai iezaļganu nokrāsu, tad krāsu salīdzināšanai tintometrā bez ziliem stikliem jālieto vēl dzeltenī un sarkani stikli, lai dabūtu to pašu nokrāsu, kādu dod vitamīns A. Tintometrs ļauj salīdzināšanas rezultātu izteikt zilās, dzeltenās un sarkanās „tintometra vienībās“. Antimona trichlorīda reakcijas zilā krāsojuma intensitāti pieņemts izteikt zilās tintometra vienībās, neņemot vērā sarkanās un dzeltenās vienības. Tā bija kļūda, kas daudzas līdzšinējās ar tintometru izdarītās analīzes padarīja par bezvērtīgām. Noteicot tintometrā kāda zila šķīduma, piemēram vara sulfāta šķīduma, krāsas intensitāti, ļoti viegli var pārlicināties, ka katra dzeltenā vienība dzēš vienu zilu vienību, jo vienādas intensitātes zili un dzeltenī krāsoti stikliņi dod zaļu krāsu. Mēģinājumi ar vairākiem novērotājiem mūsu laboratorijā rādīja, ka zaļās un sarkanās nokrāsas novērtēšanā atsevišķu novērotāju nolasījums stipri atšķiras viens no otra, bet labi sakrīt rezultāts: „zilās vienības minus dzeltenās vienības“. Piemēram, trīs dažādu novērotāju nolasījums var būt šāds:

1) 6,6 zilās, 0,4 sarkanās, 0,5 dzeltenās vienības

2) 10,0 „ 0,6 „ 3,5 „ „

3) 7,8 „ 0 „ 1,4 „ „

Rezultāts „zilās vienības minus dzeltenās vienības“ visos trīs gadījumos ir ļoti līdzīgs: 6,1—6,5 vienības; turpretim atzīmējot ti-

kai zilās vienības, neņemot vērā dzeltenās vienības, atsevišķi nolasījumi stipri atšķiras viens no otra. Šis apstāklis mums uzkrita, kad mēģinājām ar tintometra palīdzību noteikt vitamīna A daudzumu zivju eļļā. Pēc literatūras datiem labai caurmēra zivju eļļai jāatbilst 10 zilām tintometra vienībām. Izmeklējot daudzus zivju eļļas paraugus, nevienā nevarējām dabūt vairāk par 6—7 zilām vienībām. Nolasījumi caurmērā bija šādi: 7 zilās, 0,4 sarkanās un 0,6 dzeltenās vienības. Šī lielā starpība zivju eļļas vērtībā noskaidrojās, kad literatūrā atradām darbus, kur, zivju eļļu novērtējot, bija atzīmēti arī dzeltenās un sarkanās tintometra vienības. R i t s e r t's⁽⁴⁾, piemēram, uzdod šādus skaitļus: 10 zilās, 0 sarkanās un 3,5 dzeltenās vienības. Tikdaudz dzeltenās krāsas zivju eļļas krāsojuma novērtēšanai, kā R i t s e r t's, neviens no mums lietot nevarēja, jo tad krāsojums likās pārāk zaļš. Starpība „zilās vienības minus dzeltenās vienības“ mūsu un R i t s e r t'a nolasījumā tomēr ir vienāda (6,5 vienības). Literatūrā pa retam sastopami aizrādījumi (piem., K a r r e r'a un W e h r l i⁽⁸⁾), ka atzīmējami ne tikai zilās krāsas nolasījumi, bet arī dzeltenās un sarkanās krāsas daudzumi, tomēr šie aizrādījumi palika neievēroti. Daudzas nesaskaņas un pretrunas vitamīna A daudzuma noteikšanas rezultātos būtu izpalikušas, ja analizēs, kas izdarītas ar tintometru, būtu vienmēr atzīmētas arī dzeltenās un sarkanās vienības.

Antimona trichlorida reakcijas intensitāti noteicot, nolasījumu tintometrā parasti izdara 30. sekundē, jo pirmās sekundēs pēc reaktīvu samaišanās ir grūti sakombinēt vajadzīgos stikļņus, vai arī jāizdara ļoti liels skaits nolasījumu. Noteicot vitamīna A daudzumu dažādās vielās, jāņem vērā, ka, piemēram, piena un sviesta nesaziēpējamā atlikumā zilās krāsas intensitātes maiņa ir daudz lielāka nekā zivju eļļas nesaziēpējamā daļā (van B e v e r's⁽⁹⁾), un zilais krāsojums 30 sekundēs pienā nobāl daudz stiprāk nekā zivju eļļā. Šis apstāklis jāņem vērā vitamīna A daudzumu novērtējot.

Tintometrā nolasītās zilās vienības nav proporcionālas vitamīna A daudzumam. Šķīdums, kuŗa krāsojums atbilst 10 zilām vienībām, 2 reizes atšķaidīts atbilst 6,5 zilām vienībām. Tādēļ uzstādīta prasība izmeklējamu vielu atšķaidīt tā, lai nolasījums būtu 4—6 zilo vienību robežās. Daudzi autori tomēr šo prasību neievēro. Šis apstāklis ienes vēl lielāku neskaidrību analizēs, kas izdarītas ar tintometra palīdzību. Vitamīna A kvantitatīvai noteikšanai tintometru tādēļ pēdējā laikā arī maz vairs lieto; to tagad gandrīz

pilnīgi izspiedis fotometrs, ar kuŗu nolasiņumus var izdarīt plašās vitamīna A koncentrācijas robeņās. Tintometra negatīvā īpašība ir arī nepilnīgā tehniskā apdare, pārāk mazs redzes lauks u. c. Kaut arī nolasiņumu izdara konstantā mākslīgā apgaismojumā, jāņem vērā, ka, aizbīdot redzes laukam daudz stikliņu priekšā, gaismas caurlaidība stipri mazinās. Priekšraksts lietot pēc iespējas maz stikliņu, ne katru reizi ir izpildāms.

Antimona trichlorida reakcijas intensitates mērišana parastos kolorimetros.

Tā kā sākumā mūsu rīcībā fotometra vēl nebija, mēģinājam antimona trichlorida reakcijas intensitati mēriť parastos kolorimetros, zilo krāsojumu salīdzinot ar kāda zila standartšķīduma krāsu. Daži šāda veida mēģinājumī literatūrā ir minēti. Kuhn's un Brockman's⁽¹⁰⁾ salīdzināšanai lieto vara sulfata un kobalta nitrata šķīdumu maisījumu noteiktā attiecībā, Bleyer's ar saviem līdzstrādniekiem¹¹ lieto Viktoria-zilās krāsvielas šķīdumu spirtā. Pēdējais šķīdums mūsu mēģinājumos izrādījās par piemērotāku. Bleyer's lieto Hellige-Authenrieth'a kolorimetru, pielāgojot tam filtru ar gaismas caurlaidību pie 550—600 m μ ; krāsvielas koncentrācija bija 1:300.000.

Mums bija nodoms izmēģināt, vai nevarētu iztikt bez filtra, lai rastu iespēju katrai (aptiekas) laboratorijai, kuŗas rīcībā būtu kāds kolorimetrs, vismaz aptuveni orientēties par vitamīna A daudzumu izmeklējamā preparatā. Mūsu rīcībā bija firmas „Hellige“ Dubosq'a tipa mikro-makro-kolorimetrs. Par piemērotāku Viktoria-zilās krāsvielas koncentrāciju izrādījās 1:200.000. Reaktīvu attiecības ņēmām tādas pašas kā Bleyer's ar līdzstrādniekiem: 0,2 cm³ izmeklējamā šķīduma petrolēterī un 1,8 cm³ antimona trichlorida reaktīva. Nolasīšanu izdarījam tāpat kā tintometrā 30 sekundēs (Bleyer's nolasa 60 sekundēs).

Darba gaita. Pēc tam, kad pārbaudīts abu redzes lauku vienādaī apgaismojums un mikroķīvetu nulles punkts, kolorimetra ķīvetē labajā pusē ielej krāsvielas šķīdumu un šķīduma slāni iestāda uz 10 mm. Otrā ķīvetē ielej 0,2 cm³ izmeklējamās vielas šķīduma petrolēterī, 1 pilienu etiķskābes anhidrida un straujā lēģienā 1,8 cm³ antimona trichlorida reaktīva, ar chronometru fiksējot pieliešanas momentu. Nolasījumu izdara 30. sekundē. Izmeklējamā šķīduma koncentrācija pēc iespējas jāizvēlas tāda, lai nolasiņumam reakcijas maisījuma slāņa biezums būtu tuvu 10 mm.

Viktoria-zilās krāsvielas šķīdumu kalibrējām ar vitamīna A koncentrātiem, kuŗos vitamīna A daudzums bija noteikts spektralfotometriski. Izmeklējot ļoti lielu skaitu zivju eļļas paraugu, pārrēķināšanas faktors izrādījās 70, t. i. Viktoria-zilās krāsvielas 10 mm biežā slāņa krāsa atbilst krāsojumam, ko dod tikko aprakstītā darba gaitā 0,2 cm³ zivju eļļas nesaziēpējamā atlikuma šķīduma, kas 1 cm³-ā satur 70 vitamīna A starptautisko vienību, ja reakcijas maisījuma slāņa biežums arī ir 10 mm.

$$S. v. = \frac{70 \cdot 10 \cdot c}{a}$$

a = nolasītā slāņa biežums,

c = cm³ skaits, kuŗā izšķīdināts zivju eļļas nesaziēpējamais atlikums.

Noteicot vitamīna A daudzumu piena un sviesta nesaziēpējamā atlikumā, faktors bija 50.

Šie abi faktori daudzos gadījumos deva diezgan apmierinošus rezultātus, ja tikai bija izdarīts lielāks skaits nolasījumu; bieži tomēr gadījās izlēcieni. Rezultāti bija pilnīgi nelietojami, ja izmēklējamais šķīdums saturēja vitamīna A šķelproduktus un reakcijas maisījuma krāsa bija iesarkana vai pelēka. Nevaram tomēr teikt, ka nolasīšanas rezultāti nebūtu reproducējami, kā to apgalvo Bleyer's⁽¹¹⁾. Ja Bleyer's, strādājot bez filtra, nevarēja atrast apstākļus, kuŗos krāsas intensitātes maiņu būtu iespējams reproducēt, tad vaina meklējama galvenām kārtām apstākļi, ka nolasījums izdarīts pēc 1 minūtes, kad krāsa jau stipri izbālējusi. Izdarot nolasījumu 30 sekundēs, apstākļi jau daudz labvēlīgāki. Vēl īsākā laikā izdarot nolasījumu, jādomā, ka rezultāti būs vēl mazāk svārstīgi. To noteikšanas precizitāti tomēr, kādu sasniedz ar Pulfricha fotometru, ar parastiem kolorimetriem saprotams sasniegt nevar.

Vitamīna A daudzuma noteikšana ar Zeiss'a-Pulfrich'a fotometru.

Zilam krāsojumam, ko vitamīns A dod ar antimona trichlorīdu, pēc v. Eeckelen's, Emmerie, Julius'a, Wolff'a⁽¹²⁾ u. c. ir specifiska absorpcijas josla pie 620 m μ . Pulfricha fotometra filtrs S61 (ar smagumpunktu pie 619 m μ) tā tad ļoti piemērots antimona trichlorīda reakcijas intensitātes mērīšanai. Šo apstākļi arī izlietoja minētie autori metodes izstrādāšanai vitamīna A daudzuma noteikšanai.

Fotometrā, kā zināms, nesalīdzina krāsas, bet mērī izmēklējamā šķīduma gaismas caurlaidību, ko nolasa procentos, un ko tad

iespējams pārrēķināt ekstinkcijas koeficientā. Lielā ērtība un noteiktība, ko sasniedz ar fotometru, panākušas to, ka šo metodi tagad visvairāk pielieto vitamīna A noteikšanai. Pašā noteikšanas metodikā gan vēl valda vislielākā dažādība. Daži autori lieto 10 mm ķivetes, citi 5 mm ķivetes; daļa autoru dod priekšroku gaismas caurlaidības joslai no 15%—35% (Ritsert's⁽⁴⁾), citi 30%—70% (Willstaedt's un With's⁽¹³⁾). Tādēļ arī atsevišķu autoru iegūtās fotometra kalibrēšanas līknes ir ļoti dažādas.

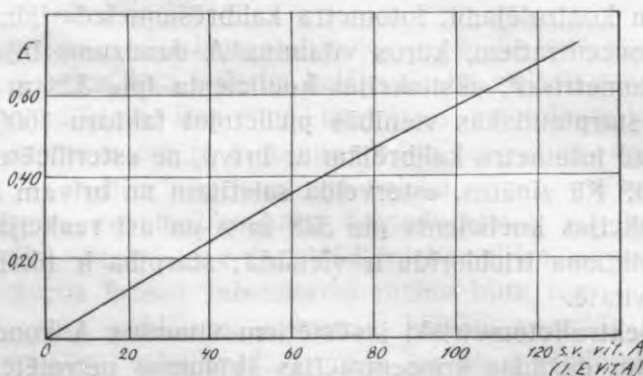
Fotometru parasti kalibrēja ar firmu „Merck“ un „Bayer“ preparātu „Vogan“. Kā zināms, tagad voganu iegūst ne saziņpēšanas ceļā, kā agrāk, bet molekulardestilēšanas ceļā, un tas satur galvenām kārtām vitamīna A esteru, kas 2 reizes aktīvāki par brīvo alkoholu — akseroftolu. Lai noteikšanas rezultāti būtu vieglāk pārskatāmi un kontrolējami, fotometra kalibrēšanu izdarījām ar vitamīna A koncentrātiem, kušos vitamīna A daudzums bija noteikts spektralfotometriski³, ekstinkcijas koeficienta (pie 328 m μ) pārrēķināšanai starptautiskās vienībās pielietojot faktoru 1600. Ar nodomu tā tad fotometru kalibrējām ar brīvo, ne esterificēto vitamīna A alkoholu. Kā zināms, esterveidā saistītam un brīvam akseroftolam ekstinkcijas koeficients pie 328 m μ un arī reakcijas intensitāte ar antimona trichlorīdu ir vienāda; starpība ir tikai to bioloģiskā aktivitātē.

No spektralfotometriski izvērtētiem vitamīna A koncentrātiem pagatavojām dažādas koncentrācijas šķīdumus petrolēterī un noteicām to reakcijas intensitāti ar antimona trichlorīdu. Reakcijas izvešanai ņēmām 0,2 cm³ petrolētera šķīduma, 1 pilienu etiķskābes anhidrīda hidrolīzes novēršanai un 2 cm³ antimona trichlorīda reaktīva. Uz abscīses atzīmējām aprēķināto bioloģisko vērtību starptautiskās vienībās (s. v.), uz ordinātes iegūto ekstinkciju, ērtības dēļ to nepārrēķinot ekstinkcijas koeficientā.

Atradām par izdevīgāku lietot 5 mm ķivetes un nolasījumus izdarīt 40%—60% gaismas caurlaidības joslā, jo tādos apstākļos acs visjūtīgāk reaģē uz mazākām krāsas intensitātes starpībām. Gaismas caurlaidības joslā zem 30% abu redzes lauku krāsu starpība bija par lielu un nolasījums stipri apgrūtināts. Nolasījumus izdarījām 10. sekundē. Krāsas intensitātes maksims gan parasti

³ Vitamīna A daudzumu koncentrātos spektralfotometriski laipni noteica prof. A. Petrikalna kgs un stud. chem. J. Baloža kgs, kuriem izsakām par to savu sirsnīgāko pateicību.

sasniegts reaktīvu samaisīšanas brīdī; tādēļ arī daudz autoru nolasījumu izdara pirmās 5 sekundēs. Mēs to nedarījām aiz diviem iemesliem: 1) nolasījumu tādā gadījumā nav iespējams izdarīt analītikim, kas nav pietiekami ievingrinājies, un 2) izslēgta iespēja strādāt vienam pašam, bez palīga. Krāsas intensitātes kritums 10 sekundēs nav liels un ir pietiekami vienmērīgs, tā ka atsevišķi līdztekus izdarīti nolasījumi savā starpā labi sakrīt. 10 sekundēs nolasījums fotometrā tehniski viegli un bez sevišķas steigas izdarāms; lietojot automatu vai automatisku pipeti, nolasījumu iespējams izdarīt arī bez palīga. Momentu, kad sāk pieliet reaktīvu, fiksējām ar chronometru; pieliešana un samaisīšana bez steigas iespējama 4—5 sekundēs.



3. zīm. Pulfricha fotometra kalibrēšanas līkne vitamīna A noteikšanai.
(Eichkurve zur Vitamin A-Bestimmung mittels des Zeiss-Pulfrichschen Photometers. Filter S 61, Schichtdicke 5 mm.)

Iegūtā kalibrēšanas līkne parādīta 3. zīmējumā. Līkne iet cauri nulles punktam, un tikai pie lielākām vitamīna A koncentrācijām tā mazliet tuvojas abscisai, tā tad neseko pilnīgi Lambert'a-Beer'a likumam. Salīdzināt iegūto līkni ar citu autoru līknēm nav iespējams, jo katrs ir lietojis citus noteikšanas apstākļus. Ritsert's⁽⁴⁾ lieto 10 mm ķiveti un nolasījumu izdara 5. sekundē. Neuweiler's⁽¹⁴⁾, pretēji pārējiem autoriem, 2 cm³ antimona trichlorida reaktīva vietā lieto 1,8 cm³. Willstaedt's un With's⁽¹³⁾, un Dost's⁽¹⁵⁾ lieto, tāpat kā mēs, 5 mm ķiveti, bet nolasījumu izdara pirmās 5 sekundēs.

LITERATŪRA.

1. Carr a. Price, *Biochem. J.* 20, 497 (1926).
2. Dann, Durham a. Evelyn, *Biochem. J.* 32, 1008 (1938).
3. Notevarp a. Weedon, *Biochem. J.* 29, 1645 (1936).
4. Ritsert, *Mercks Jb.* 49, 19 (1935).
5. Emmerie u. v. Eekelen, *Acta brevia neerland.* 7, 150 (1931),
Norris a. Church, *J. biol. Chem.* 85, 477 (1929).
6. Medical Research Council, Reports on the Standartisation and Estimation
of Vitamin A. London 1935, 56.
7. Rosenheim a. Schuster, *Biochem. J.* 21, 1329 (1927).
8. Karrer u. Wehrli, *Nova Acta Leopoldina* 1, 175 (1933).
9. V. Bever, *Extrait des Archives Neerland. de Physiologie de l'homme
et des animaux*, 23, 552 (1938).
10. Kuhn u. Brockmann, *Ber.* 64B, 1859 (1931).
11. Bleyer, Schlemmer u. Müller-Parchem, *Arch. d. Phar-
mazie* 1931, 566.
12. V. Eekelen, Emmerie, Julius u. Wolff, *Kon. Akad. Wetensch.
Amsterdam. Proc.* 35, 1347 (1932).
13. Willstaedt u. With, *Hoppe-Seylers Z. f. physiol. Chem.* 253,
133 (1938).
14. Neuweiler, *Z. Vitaminforsch.* 4, 259 (1935).
15. Dost, *Klin. Wschr.* 16, 273 (1937).

Iesniegts fakultatei 1940. g. 28. februari.

Über chemische Vitamin A-Bestimmungs-Methoden.

E. Zariš und I. Robežniece.

(Aus dem Laboratorium für Lebensmittelchemie.)

Schon seit einigen Jahren werden in unserem Laboratorium zahlreiche Vitamin A-Bestimmungen chemisch durchgeführt; über die dabei gesammelten Erfahrungen wird hier berichtet. Die Bestimmungen wurden im Zeiss-Pulfrichschen Photometer mit dem Filter S61 durchgeführt; Küvette 5 mm. Bevorzugt wurde in Übereinstimmung mit Willstaedt und With¹³ eine Lichtdurchlässigkeit von 30%—70%. Die Ablesezeit wurde zu 10 Sekunden fixiert, weil damit die Möglichkeit gegeben war, auch mit weniger geübtem Hilfspersonal und nötigenfalls bei Anwendung des B. D. H.-Automaten oder einer automatischen Pipette zur Abmessung des SbCl_3 -Reaktivs die Ablesung auch allein, ohne Hilfspersonal, durchführen zu können. Der Abfall der Farbintensität erfolgt innerhalb 10 Sekunden genügend regelmäßig, so daß die einzelnen Ablesungen gut übereinstimmen.

Zur Eichung des Photometers wurden Vitamin A-Konzentrate (verseifte), deren biologische Wirksamkeit aus dem Extinktionskoeffizienten bei 328 m μ unter Anwendung des Faktors 1600 berechnet war, verwendet. Die Konzentrate wurden in verschiedener Verdünnung in Petroläther gelöst, 0,2 ml der Lösung mit 2 ml des SbCl_3 -Reaktivs versetzt. Zur Vermeidung der Hydrolyse wurde der Petroläther-Lösung ein kleiner Tropfen Essigsäureanhydrid zugegeben. Die berechnete biologische Wirksamkeit wurde auf der Abszisse, die abgelesene Extinktion auf der Ordinate aufgetragen. Fig. 3 zeigt die erhaltene Kurve. Die Kurve schneidet den Nullpunkt, bei größerer Vitamin A-Konzentration nähert sie sich jedoch ein wenig der Abszisse, dem Lambert-Beerschen Gesetz nicht ganz folgend.

Für gute Mischung muß Sorge getragen werden; wird das SbCl_3 -Reaktiv mit schnellem Guß in die Küvette gegeben, erübrigt

sich meistens eine besondere Mischung. Die Farbtintensität hängt von der Schnelligkeit des Zufließens des SbCl_3 -Reaktivs ab.

Das Chloroform zur Herstellung des SbCl_3 -Reaktivs wurde gewöhnlich ohne es zu destillieren, nur gewaschen, getrocknet und filtriert, verwendet. Es wurden gewöhnlich SbCl_3 -Lösungen hergestellt, die in 100 ml 22—22,5 g SbCl_3 enthielten. Die Konzentration der Lösungen wurde immer titrimetrisch geprüft und bei Gebrauch dafür Sorge getragen, daß kein SbCl_3 auskristallisiert hat. Bis 1 Jahr im Dunkeln aufbewahrte Reaktive zeigten in Übereinstimmung mit D a n n, D u r h a m und E v e l y n² keinen bemerkenswerten Unterschied im Vergleich mit frisch hergestellten Lösungen auf.

Zur Verseifung des Lebertrans bewährte sich am besten die von der 2. Internationalen Konferenz zur Vitaminstandartisierung in London 1934⁶ vorgeschlagene Methode. Die Verseifung von 1 g Lebertran ist innerhalb 5 Minuten praktisch vollständig; wiederholtes Verseifen ergab eine Erhöhung des Vitamin A-Gehaltes von höchstens 5%. Die Extraktion des verseiften Lebertrans war quantitativ, wenn 2 mal je 20 Minuten mit 25 ml Äther extrahiert wurde. Die Extraktion wurde nicht durch Schütteln, sondern mit einer rotierenden Bewegung durchgeführt.

Ablesungen mit dem Lovibond-Tintometer sind in der Literatur meistens nur mit dem Blauwert angegeben, obwohl schon 1933 K a r r e r und W e h r l i⁸ darauf hinwiesen, daß nur die Werte „Blau minus Gelb“ richtig sind. Auch in unserem Laboratorium zeigten die Ablesungen mehrerer Versuchspersonen, daß die Werte „Blau minus Gelb“ für verschiedene Beobachter gut übereinstimmen, die einzelnen abgelesenen Blau-, Gelb- und Rotwerte dagegen sehr stark voneinander abweichen können. Die in der Literatur angegebenen Blauwerte können deshalb nicht untereinander verglichen werden, falls nicht auch die Gelbwerte angegeben sind.

sich meistens eine besondere Mischung. Die Farbstoffintensität hängt von der Schmelzbarkeit des Kaffeeins des SChC-Reaktivs ab.

Das Chloroform zur Herstellung des SChC-Reaktivs wurde gewöhnlich ohne es zu destillieren, nur gewaschen, getrocknet und filtriert verwendet. Es wurden gewöhnlich SChC-Lösungen hergestellt, die in 100 ml 25-22,5 % SChC enthalten. Die Konzentration der Lösungen wurde immer titrimetrisch geprüft und bei Gebrauch dafür Sorge getragen, daß kein SChC auskristallisiert hat. Bis 1 Jahr im Dunkeln unbedeutende Reaktivität zeigten in Übereinstimmung mit D. van Duijn und E. v. d. V. keine bemerkenswerten Unterschiede im Vergleich mit frisch hergestellten Lösungen.

Zur Versetzung des Lebertrans bewährte sich am besten die von der 2. internationalen Konferenz zur Vitaminstandardisierung in London 1957 vorgeschlagene Methode. Die Versetzung von 1 g Lebertran ist innerhalb 5 Minuten praktisch vollständig; wiederholte Versetzen ergab eine Erhöhung des Vitamin A-Gehaltes von höchstens 5%. Die Extraktion des versetzten Lebertrans war quantitativ, wenn 2 mal je 20 Minuten mit 25 ml Äther extrahiert wurde. Die Extraktion wurde nicht durch Schütteln, sondern mit einer rotierenden Bewegung durchgeführt.

Ablesungen mit dem Lovibond-Tinometer sind in der Literatur meistens nur mit dem Blauwert angegeben, obwohl schon 1937 K. A. et al. darauf hinwiesen, daß nur die Werte „Blau minus Gelb“ richtig sind. Auch in unserem Laboratorium zeigten die Ablesungen mehrerer Versuchspersonen, daß die Werte „Blau minus Gelb“ für verschiedene Beobachter zur Übereinstimmung, die einzelnen ablesbaren Blau-, Gelb- und Rotwerte dagegen sehr stark voneinander abweichen können. Die in der Literatur angegebenen Blauwerte können deshalb nicht untereinander verglichen werden, falls nicht auch die Gelbwerte angegeben sind.

Die Kurve der Konzentration A...

Spiediena regulators dzelzs vakuuma lokam.

A. Petrikalns un V. Feigmanis.

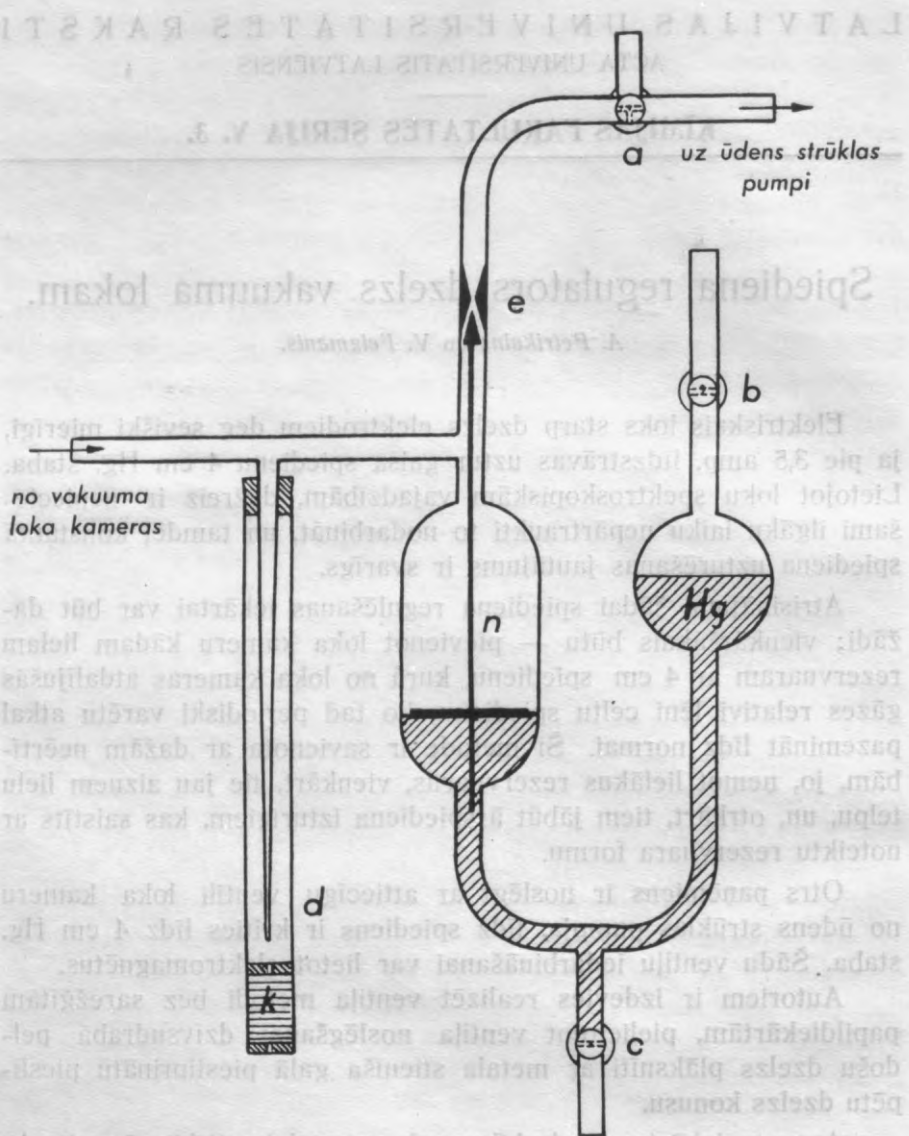
Elektriskais loks starp dzelzs elektrodiem deg sevišķi mierīgi, ja pie 3,5 amp. līdzstrāvas uztur gaisa spiedienu 4 cm Hg. staba. Lietojot loku spektroskopiskām vajadzībām, dažreiz ir nepieciešami ilgāku laiku nepārtraukti to nodarbināt, un tamdēļ konstantā spiediena uzturēšanas jautājums ir svarīgs.

Atsinājumi šādai spiediena regulēšanas iekārtai var būt dažādi; vienkāršākais būtu — pievienot loka kameru kādam lielam rezervuaram ar 4 cm spiedienu, kurā no loka kameras atdalījušās gāzes relatīvi lēni celtu spiedienu, ko tad periodiski varētu atkal pazemināt līdz normai. Šī metode ir savienota ar dažām neērtībām, jo, ņemot lielākus rezervuārus, vienkārt, tie jau aizņem lielu telpu, un, otrkārt, tiem jābūt ārspiediena izturīgiem, kas saistīts ar noteiktu rezervuāra formu.

Otrs paņēmiens ir noslēgt ar attiecīgu ventili loka kameru no ūdens strūklas pumpja, līdz spiediens ir krities līdz 4 cm Hg. staba. Šādu ventīļu iedarbināšanai var lietot elektromagnētus.

Autori ir izdevies realizēt ventīļa metodi bez sarežģītām papildiekārtām, pielietojot ventīļa noslēgšanai dzīvsudrabā peldošu dzelzs plāksnīti ar metala stienīša galā piestiprinātu pieslēpētu dzelzs konusu.

Aparāta iekārta un darbība redzama schēmatiskā zīm. 1. Ar triju ceļu aizgriezni *a* aparāts savienojams vai nu ar ūdens strūklas pumpi, vai ar ārējo gaisa spiedienu. Aizgrieznis *c* noder dzīvsudraba iesūkšanai un arī izlaišanai no aparāta; beidzot trešais aizgrieznis *b* nepieciešams, lai, izvelkot gaisu, piepildītu aparāta labo pusi ar dzīvsudrabu līdz aizgriežnim, tā izveidojot saīsināta barometra noslēgto galu.



1. zīm.

Pieslēdzot aparatu pie ūdensstrūklas pumpja, spiediens tanī krīt un dzīvsudraba līmenis saīsinātā barometra labajā pusē slīd uz leju, pie kam, sasniedzot bumbveidīgā paplašinājuma vidū, dzīvsudraba līmeņu starpība pret kreiso daļu ir 4 cm. Tas panākams, dimensionējot attiecīgi aparatu un regulējot caur aizgriezni c dzīvsudraba daudzumu tanī.

Uz barometra vaļējās daļas līmeņa peld dzelzs ripa ar vidū piestiprinātu stienīti n , kā gals izveidots par konusu, kuŗš var noslēgt sūktā gaisa ceļu, iekļaujoties izveidotā stikla pretkonusā e . Dzīvsudraba daudzums aparatā tā jānoregulē, ka ventilis noslēdzas tad, kad dzīvsudraba līmeņu starpība sasniedza 4 cm.

Ar šo pirmo akciju aparatā būtu sasniegts vakuums 4 cm, bet tā kā neviens tāda vienkārša pieslēpējuma ventilis pilnīgi nenošlēdz cauruli, tad pamazām evakuēšana iet tālāk, un vakuums kļūst lielāks. Lai šo tālāku evakuēšanos iznīcinātu, tad ir paredzēta aparatā kapilāra caurule d , pa kuŗu visu laiku ieplūst gaiss. Gaiss filtrējas caur vates filtru k , lai atbrīvotos no rupjiem putekļiem, kas ar laiku varētu kapilārcauruli aizsprostot.

Ja kapilārcauruli tā dimensionē, ka pa to ieplūst stipri mazāk gaisa nekā to aizvelk ūdens strūklas pumpis, tad nevar notikt tāds gadījums, kā ventilam noslēdzoties vakuums loka kāmerā kļūtu mazāks par 4 cm Hg. staba, jo caur kapilāri atkal ieplūst gaiss. Darbā ventils pastāvīgi, lai gan ļoti mazā intervalā, pulsē un uztur praktiski konstantu spiedienu. Aparata darbība ir pārbaudīta ilgāku laiku, un tas strādā nevainojami.

Rīgā, L. Universitātes fotoķīmijas laboratorijā.
Iesniegts fakultātei 1940. g. 28. februārī.

Ein Druckregler für den Eisen-Vakuumbogen.

Von A. Petrikalns und V. Feigmanis.

Zusammenfassung.

Es wird ein Druckregler für den Eisen-Vakuumbogen beschrieben, der es gestattet, bei spektrographischen Arbeiten mit langen Expositionszeiten den Druck auf der nötigen Höhe, gewöhnlich 4 cm Hg, zu halten.

Auf dem Quecksilber eines Schenkels einer Art verkürzten Manometers schwimmt eine Eisenscheibe, an der ein Eisenstab mit einem Kegel angebracht ist, der als Absperrventil dient.

Die Quecksilberhöhe wird so eingestellt, daß das Ventil bei 4 cm Druck die Verbindung mit der Pumpe schließt. Da aber ungefettete Ventile nie ganz dicht halten, so geht die Evakuierung, wenn auch langsam, weiter. Daher ist eine Kapillare vorgesehen (siehe Zeichnung), durch die ständig ein wenig Luft hineinströmt. Diese Kapillare ist so bemessen, daß bei geöffnetem Ventil der Druck stets unter 4 cm gehalten werden kann. Steigt nun der Druck, sei es durch Einströmen von Luft durch die Kapillare oder durch Gasabgabe in der Arbeitskammer, so sinkt das Quecksilber im linken Schenkel, das Ventil öffnet die Verbindung mit der Pumpe, und der Druck stellt sich wieder auf 4 cm ein. Durch dieses Spiel des Absperrventils kann der Druck unbegrenzt lange auf der gleichen Höhe gehalten werden.

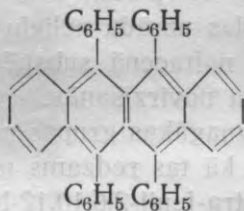
Riga, Photochemisches Laboratorium der Universität.

Rubrena absorpcijas spektrs.

A. Petrikalns un I. Balodis.

Rubrenu pirmie pagatavoja Moureu un Dufraisse¹. Šī jaunā viela spilgti sarkanā krāsā izrādījās šķīdumos stipri fotoaktīva. Rubrena šķīdumi gaisā gaismas ietekmē pievieno skābekli un kļūst bez krāsas. Izkristalizējot bezkrāsas vielu, un sildot to virs 100° C, tā zaudē atkal skābekli, pieņemot pirmatnējo sarkano nokrāsu; minētā fotooksidācija tā tad norit tikai šķīdumos, bet apgrieziskā dezoksidācija cietā fazē.

Vēlāk Dufraisse un Velluz² noskaidroja rubrena struktūru, un tas izrādījās par tetra-fenil-naftacēnu:



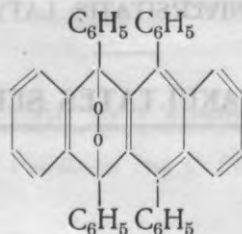
Rubrena oksidācijas kinētiku pētījuši Koblitz's un Schumacher's³; viena rubrena molekula pievieno vienu molekulu skābekļa, kuru atkal reverzibli var atdot.

¹ Ch. Dufraisse. Bull. Soc. chim. France, [4] 53, 789 (1933).

² Ch. Dufraisse et L. Velluz. C. R. 201, 1394 (1935).

³ N. Koblitz und H. I. Schumacher. ZS. phys. Chem. B, 35, 11 (1937).

Rubrena fotooksida struktūra tiek pieņemta sekošā:



Kā jau paši rubrena pagatavotāji bija novērojuši, tam benzola šķīdumā ir trīs absorpcijas joslas spektra zaļajā daļā, ar viļņu garumiem 5300 Å, 4950 Å un 4650 Å (skat. fig. 1). Minētās trīs joslas atbilst elektrona pārejai chromoforā no molekulas normalā stāvokļa uz ierosināto ar pirmiem diviem oscilāciju stāvokļiem. No spektra var aprēķināt pirmo divu oscilācijas līmeņu starpības ierosinātā stāvoklī:

$$\begin{aligned} 5300 \text{ \AA} &\longrightarrow 18.886 \text{ cm}^{-1} \\ 4950 \text{ \AA} &\longrightarrow 20.196 \text{ cm}^{-1} \\ 4650 \text{ \AA} &\longrightarrow 21.499 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta &= 1310 \text{ cm}^{-1} \\ \Delta &= 1303 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Tā tad tīrais elektrona lēciens starp abiem pamatstāvokļiem ir 18.886 cm^{-1} , bet virs ierosinātā pamatstāvokļa atrodas divi ostilācijas līmeņi ar enerģijas starpībām 1310 cm^{-1} un 1303 cm^{-1} . Minētās trīs absorpcijas joslas uzrāda nelielu pārvietošanos, ja maina šķīdinātājus; arī mainot naftacēnā substiēto grupu skaitu un to masu, novērojama spektra novirzīšanās.

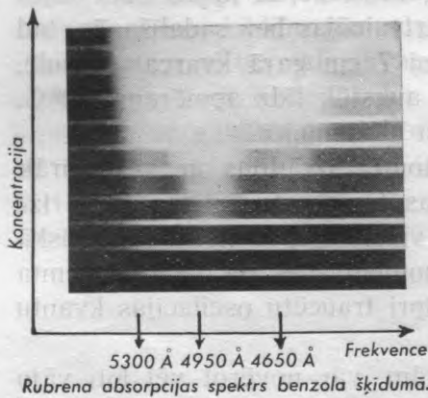
Lielāks vairums un smagākas grupas novirza absorpcijas spektru uz garāko viļņu pusi, kā tas redzams no Deveen'a un Willemart'a⁴ sintezētā tetra-fenil-2.6.10.12-bis-difenil-9.11-naftacēnā. Šim savienojumam absorpcijas joslas benzolā novirzītas par apmēram konstantu lielumu pret rubrenu:

Tetra-fenil-2.6.10.12-bis-difenil-9.11.—

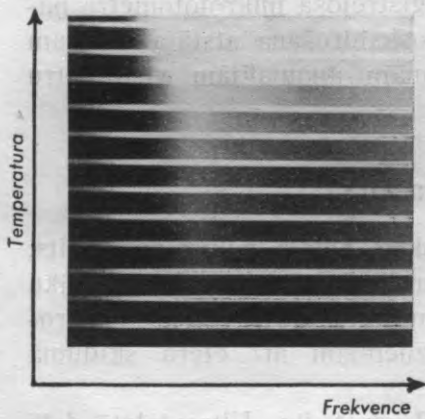
Naftacēns:	5450 Å	5100 Å	4800 Å
	$\Delta = 150 \text{ \AA}$	$\Delta = 150 \text{ \AA}$	$\Delta = 150 \text{ \AA}$
Rubrens:	5300 Å	4950 Å	4650 Å

⁴ Denis Duveen et Antoine Willemart. Bull. Soc. Chim. France. [5] 6, 702 (1939).

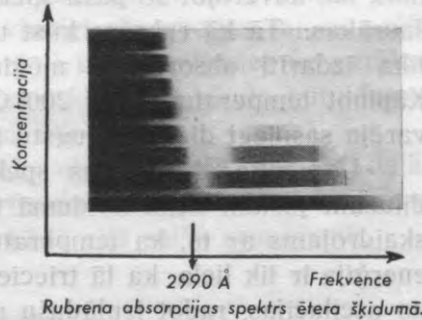
Tā kā neskatoties uz dažādo grupu substitūciju, absorpcijas spektrs redzamā daļā paliek pēc uzbūves tāds pat, tad no tā secinājams, ka pats naftacena kodols ir tas chromofors, kas dod minēto redzamās daļas absorpcijas spektru. Ja tuvāki aplūko naftacena



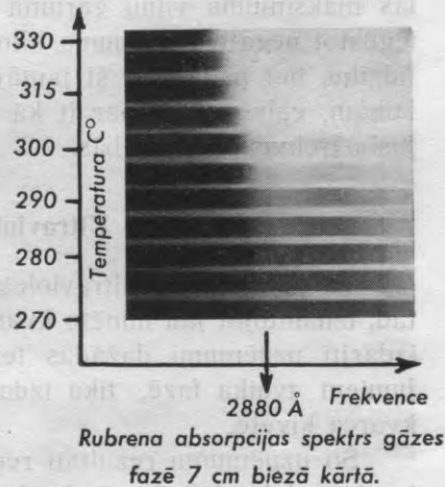
1. fig.



2. fig.



3. fig.



4. fig.

formulu, tad redzam, ka tanī ir nepārtraukta sajūgto divkāršo saišu rinda astotnieka veidā.

Ja rubrena šķīdums gaismā oksidējās, tad tas atkrāsojās, un no augšā pievestās fotooksida formulas redzams, ka tagad nepārtrauktā sajūgtā divkāršo saišu rinda pārtrūkusi un sadalījusies divās daļās;

viena daļa dod benzola saišu rindu, otra naftalina, kam ne vienam, ne otram redzamā daļā absorpcijas rajonu nav.

Redzamās daļas absorpcijas joslas ir diezgan platas, kā tas vispārīgi raksturīgi absorpcijas spektriem šķīdumos. Varētu domāt, ka, novērojot šo pašu spektru gāzes fazē, tā joslas būtu stipri šaurākas. Tā kā rubrens kūst un pārtvaicējas bez sadalīšanās, tad tika izdarīti absorpcijas mēģinājumi 7 cm garā kvarca caurulē. Kāpinot temperatūru pāri 200° C un augstāk līdz apmēram 350° C, varēja sasniegt diezgan augstu tvaika blīvumu.

Uzņemtie absorpcijas spektri tomēr izrādījās ar vēl vairāk difuzām joslām nekā šķīdumā istabas temperatūrā; tas būtu izskaidrojams ar to, ka temperatūrās virs 250° C molekulu kinētiskā enerģija ir tik liela, ka tā trieciena momentā tiek pa daļai pārņemta no oscilācijas, radot izplūdušu un stipri traucētu oscilācijas kvantu pāreju (sk. 2. fig.).

Bez jau pazīstamām trijām joslām, var novērot vēl ļoti vājo ceturto, vislabāki ētera šķīdumā, dzesējot ar šķidru gaisu. Šīs joslas maksimuma viļņu garumu grūti noteikt; tas būtu iespējams, iegūstot negatīva melnuma līkni ar reģistrējošā mikrofotometra palīdzību, bet pagaidām šī jautājuma noskaidrošana atstāta vēlākam laikam, galvenokārt par it kā vērojamām anomalijām visu četru joslu frekvenču starpībās.

Ultravioletais spektrs.

Tā kā rubrena ultravioletais spektrs nebija nekur aprakstīts, tad, izmantojot jau minēto kvarca cauruli ar rubrenu vakuumā, tika izdarīti uzņēmumi dažādās temperatūrās. Paraleli šiem novērojumiem tvaika fazē, tika izdarīti uzņēmumi arī ētera šķīdumā kvarca ķīvetē.

Šo uzņēmumu rezultāti redzami 3. un 4. fig. Ultravioletā daļā ir viena labi definēta josla, kas atbilst vienam vēl lielākam elektrona lēcienam, nekā tās bija redzamās daļas joslās.

Pašā ultravioletā spektra galā iezīmējās vēl viens absorpcijas rajons, kuŗa tālākai izsekošanai vajadzīga fluorīta optika. Domājams, ka te sākās nepārtrauktā absorpcija, kuŗas rezultātā fotoķīmiska procesa veidā notiek rubrena molekulas sadalīšanās.

Kā no 3. un 4. fig. redzams, tad ētera šķīdumā joslā ar viļņu garumu 2990 Å (33.435 cm^{-1}) ir pārvirzījusies uz garākiem viļņiem,

salīdzinot ar joslu tvaika fazē, par 1277 cm^{-1} , jo tai viļņu garums ir 2880 \AA (34.712 cm^{-1}).

Vissvarīgākais bija jautājums, kas notiek ar minēto ultravioleto joslu, ja rubrena molekulai fotoķīmiskā ceļā pievienojās viena molekula skābekļa. Fotogramas te nu rāda, ka šī josla paliek tanī pašā vietā bez kādām pārmaiņām; vienīgi absorpcijas rajons pašā ultravioletā spektra galā (kvarca optika) ir pavirzījies uz garāku viļņu pusi. Tas nozīmētu, ka rubrena oksīda molekula būtu fotoķīmiskā ziņā palikusi pret rubrenu mazāk stabila.

Minētā rubrena absorpcijas josla ultravioletajā spektra daļā tā tad nav nekādi saistīta ar nepārtraukto sajūgto divkāāršo saišu rindu, bet tās izcelšanās meklējama kādā citā saišu grupējumā.

Kopsavilkums.

Rubrena absorpcijas spektrā bez jau trim pazīstamām joslām novērota vēl ceturta, ņemot šķidrā gaisā dzesētus ētera šķīdumus. Ļoti vājās joslas viļņu garums pagaidām bez reģistrējošā mikro-fotometra palīdzības nav pietiekoši precīzi nosakāms.

Rubrens, fotoķīmiski šķīdumā oksidējoties, zaudē savu sarkano nokrāsu, pie kam izzūd absorpcijas joslas redzamā spektra daļā; līdz ar to rubrena molekula ir zaudējusi nepārtraukto sajūgto divkāāršo saišu rindu astotnieka veidā un sadalījusies divās atsevišķās rindās. Minētā sajūgto divkāāršo saišu rinda, pareizāki sakot, naftacena kodols te spēlē chromofora lomu. Absorpcijas joslas gāzes fazē ir stipri izplūdušas termiskās kustības dēļ.

Ultravioletā spektra daļā novērota viena absorpcijas josla, kas paliek arī tad, ja rubrena molekula pāriet fotooksidā; arī te vērojama gāzes fazē joslas izplūšana.

Pašā galējā kvarca ultravioletā daļā novērojama vispārēja stipra absorpcija, ko autori uzskata par fotoķīmiskās sairšanas rajonu.

Rīgā, L. Universitātes fotoķīmijas laboratorijā.

Iesniegts fakultātei 1940. g. 28. februārī.

Über das Absorptionsspektrum des Rubrens.

Von A. Petrikalns und I. Balodis.

Zusammenfassung.

Außer den drei bekannten Absorptionsbanden des Rubrens im sichtbaren Teil des Spektrums haben die Verfasser noch eine vierte sehr schwache Bande nach kürzeren Wellen hin beobachtet. Diese Bande, deren Wellenlänge noch nicht genügend genau gemessen werden konnte, erhält man in einer ätherischen Lösung bei starker Kühlung mit flüssiger Luft.

Wenn man das sichtbare Absorptionsspektrum in der Dampfphase aufnimmt, so beobachtet man, entgegen der Erwartung, daß die Banden unvergleichlich diffuser als in der Lösung sind. Die Ursache dieser Erscheinung muß einer Störung durch die Stöße der Molekeln zugeschrieben werden, weil man gezwungen war die Temperaturen zwischen 250° und 350° C zu wählen um die nötige Dampfdichte erhalten zu können.

Der Ursprung der sichtbaren Absorptionsbanden muß in dem Naphthacenkern gesucht werden, denn alle substituierten Naphthacene geben ein analoges Spektrum. Aus der Konstitutionsformel ersieht man eine ununterbrochene Reihe von 5 konjugierten Doppelbindungen, die die Form einer Acht bilden; bei der Photooxydation des Rubrens wird diese Reihe der Doppelbindungen gespalten, und zu gleicher Zeit verschwindet auch die Absorption im sichtbaren Gebiet.

Das ultraviolette Spektralgebiet wurde sowohl in der Lösung als auch in der Dampfphase untersucht. In beiden Fällen erhielt man eine starke Absorptionsbande (2880 Å in der Dampfphase), die auch dann erhalten blieb, wenn das Rubren in das Photooxyd überging. Auch diese Bande wurde in der Dampfphase diffuser im Vergleich mit der Absorption in der Lösung.

Gleich hinter der Bande erstreckt sich nach kürzeren Wellen hin ein breites und starkes Absorptionsgebiet, das vermutlich dem Gebiet der photochemischen Zersetzung gehört.

Riga, Photochemisches Laboratorium der Universität.

Peroksidāzes noteikšana piena produktos.

E. Zariņš un J. Blumbergs.

Uzturvielu ķīmijas laboratorija.

Peroksidāzes noteikšanai pienā un dažos ar raudzēšanu iegūtos piena produktos nav sevišķas nozīmes, jo šos produktus pasterizē 63° vai 71°—74° C temperatūrā. Šīs temperatūras peroksidāzi vēl nenonāvē. Šādos gadījumos uzkaršēšanas pakāpes pierādīšanai, kā zināms, noteic fosfāzāzi un amilāzi.

Peroksidāzes noteikšana turpretim nepieciešama sviesta izmeklēšanā, lai konstatētu, vai sviestošanai ņemtais krējums ir pietiekami augstā temperatūrā nopasterizēts, kā arī lai pārbaudītu pasterizatora labvērtību. Krējuma augstpasterizācija ievērojami palielina iegūtā sviesta izturību, kamdēļ Latvijā, kā arī citās sviesta eksportzemēs, prasa, lai sviestošanai ņemtais krējums tiktu uzkaršēts vismaz līdz 82° C. Tā kā šāda temperatūra fermentu sašķel, tad šo noteikumu kārtīgu pildīšanu var kontrolēt, nosakot sviestā peroksidāzi.

Līdz šim pazīstamās peroksidāzes noteikšanas metodes izstrādātas piena augstpasterizācijas pierādīšanai, bet krējuma, sviesta un pārējo piena produktu pārbaudei tās nekatrreiz dod apmierinošus rezultātus. To konstatējām, pārbaudot vairākus lauku sviesta paraugus. Neskatoties uz to, ka tie bija iegūti no nekarsēta krējuma, pozitīvu peroksidāzes reakciju deva tikai caurmērā 20% paraugu. Tamdēļ bija nepieciešams noskaidrot, vai negatīvai peroksidāzes reakcijai par iemeslu ir fermenta iztrūkšana sviestā, vai arī tā pierādīšanas reakciju nejutīgums.

Vispirms noskaidrojām peroksidāzes pierādīšanas reakciju jutīgumu krējumā, sviestā un paniņās. Ņēmām nepasterizētu pienu,

1. ta
Tabel
Peroksidazes noteikšana
Nachweis der Peroxydase

Nr.		Nepasterizēts piens Rohmilch	Nepasterizēts krējums Rohrahm
1.	Skābuma grāds Th	21	14,5
	<i>Säuregrad Th</i>		
	Ph — Ph	6,62	6,82
	Storch'a metode	+++++	+++++
	<i>Storchsche Probe</i>		
	Rothenfusser'a vecā metode	+++++	+++++
	<i>Rothenfussers alte Probe</i>		
	Benzidīna metode	+++++	+++++
	<i>Benzidinprobe</i>		
	Tillmans'a metode	+++++	+++++
<i>Tillmans Probe</i>			
2.	Skābuma grāds Th	21,0	10,5
	<i>Säuregrad Th</i>		
	Ph — Ph	6,55	6,71
	Storch'a metode	+++++	++++
	<i>Storchsche Probe</i>		
	Rothenfusser'a vecā metode	+++++	+++++
	<i>Rothenfussers alte Probe</i>		
	Benzidīna metode	+++++	+++++
	<i>Benzidinprobe</i>		
	Tillmans'a metode	+++++	+++++
<i>Tillmans Probe</i>			

Krustiņu daudzums izteic krāsas intensitāti.

Die Stärke der Färbung wird mit der Anzahl der + bezeichnet.

būla.

le 1.

piena produktos.

in den Molkereiprodukten.

Ieraudzēts nepasterizēts krējums <i>Saurer Rohrahm</i>	Sviests no nepasterizēta krējuma <i>Butter aus Rohrahm</i>	Tas pats sviests pēc 7 dienām 20 C° to <i>Dieselbe Butter</i>	Paniņas <i>Buttermilch</i>
37,5	—	—	83,5
4,52	4,60	4,50	4,44
±	++	+	++
±	+	±	++
±	±	±	±
+	+++	+	+
56,5	—	—	83,0
4,42	4,69	4,52	4,40
±	++	++	++
—	+	+	+
—	±	±	+
±	+	+	++

1. tabula.
Tabelle 1.

Nr.		Nepasterizēts piens <i>Rohmilch</i>	Nepasterizēts krējums <i>Rohrahm</i>
3.	Skābuma grāds Th <i>Säuregrad Th</i>	20,5	17,5
	Ph — Ph	6,65	6,71
	Storch'a metode <i>Storchsche Probe</i>	+++++	+++++
	Rothenfusser'a vecā metode <i>Rothenfussers alte Probe</i>	+++++	+++++
	Benzidīna metode <i>Benzidinprobe</i>	+++++	+++
	Tillmans'a metode <i>Tillmans Probe</i>	+++++	+++
	4.	Skābuma grāds Th <i>Säuregrad Th</i>	20,0
Ph — Ph		6,59	6,68
Storch'a metode <i>Storchsche Probe</i>		+++++	+++++
Rothenfusser'a vecā metode <i>Rothenfussers alte Probe</i>		+++++	+++++
Benzidīna metode <i>Benzidinprobe</i>		+++++	+++++
Tillmans'a metode <i>Tillmans Probe</i>		+++++	+++++
5.		Skābuma grāds Th <i>Säuregrad Th</i>	20,0
	Ph — Ph	6,68	6,70
	Storch'a metode <i>Storchsche Probe</i>	+++++	+++++
	Rothenfusser'a vecā metode <i>Rothenfussers alte Probe</i>	+++++	+++++
	Benzidīna metode <i>Benzidinprobe</i>	+++++	+++++
	Tillmans'a metode <i>Tillmans Probe</i>	+++++	+++++

(Turpinājums.)
(Fortsetzung.)

Ieraudzēts nepasterizēts krējums <i>Säurer Rohrahm</i>	Sviests no nepasterizēta krējuma <i>Butter aus Rohrahm</i>	Tas pats sviests pēc 7 dienām 20 C° 10 <i>Dieselbe Butter</i>	Paniņas Buttermilch
33,5	—	—	48,0
5,76	5,58	5,53	5,50
++++	++++	+++++	+++++
++	+++	+++++	++++
+++	+++	+++	+++
++++	++++	++++	++++
71,0	—	—	91,0
4,54	4,59	4,58	4,41
+	+	+++	+
—	±	++	±
+	+	+++	+
43,0	—	—	58,0
5,21	5,11	5,08	5,21
++	+++	+++++	+++++
+	+++	+++++	+++++
++++	++++	+++++	+++++
++++	++++	+++++	+++++

to nokrējojām, un ieraudzētu krējumu sakulām sviestā. Pēc tam noteicām peroksidāzi, izmantojot šādas metodes:

1. Storch'a metodi (20% parafenilendiamina šķīdums un 1% ūdeņraža peroksids).
2. Rothenfusser'a veco metodi (parafenilendiamina chlorhidrats, gvajakols un 0,2% ūdeņraža peroksids).
3. Benzidīna metodi pēc Wilkinson'a un Peters'a (4% benzidīna šķīdums).
4. Tillmans'a metodi (parafenilendiamins un barija peroksids).

Iegūtie rezultāti sakopoti 1. tabulā.

No 1. tabulas redzams, ka peroksidāzes reakcijas jūtīgums atkarīgs no ūdeņraža ionu koncentrācijas. Skābs, nepasterizēts krējums un no šī krējuma iegūts sviests un piņņas nedod vairs noteikti pozitīvu peroksidāzes reakciju, ja vides Ph ir mazāks par 4,60. Roemelle¹, izsekojot peroksidāzes reakcijai skābā krējumā un sviestā, arī konstatējis, ka ūdeņraža ionu koncentrācijai pieaugot, peroksidāzes reakcijas jūtīgums samazinās.

Mūsu mēģinājumos konstatējām, ka skābie, nepasterizēta piena produkti, kas deva negatīvu peroksidāzes reakciju, pēc to neitralizēšanas ar nātrija sārmu, dod atkal pozitīvu peroksidāzes reakciju. Tas norāda, ka ūdeņraža ionu koncentrācija skābos piena produktos traucē tikai peroksidāzes reakcijas norisi, bet pašu enzīmu nesāšķel. Arī sārmainos šķīdumos, kam $Ph > 7,0$, nevar peroksidāzi noteikt, jo rodas krāsojums neatkarīgi no peroksidāzes enzīma klātbūtnes. Tamdēļ savos mēģinājumos pārbaudījām, vai peroksidāzes reakcijas noteikšanai nevar lietot kādu pufera šķīdumu ar noteiktu Ph, kas dotu iespēju noturēt reakcijas norises laikā ūdeņraža ionu koncentrāciju vēlamās robežās.

Pārbaudot vairākus puferus konstatējām, ka Sørensen'a, Palitsch'a un citu autoru parastie pufera šķīdumi arī bez fermenta klātbūtnes dod pozitīvu peroksidāzes reakciju. Pārbaudei ņēmām 10 ccm pufera šķīduma un pielikām reaģentus, saskaņā ar attiecīgās metodes priekšrakstu. Bez tam samaisījām līdzīgās daļās pufera šķīdumu ar augstpasterizētu pienu, kas peroksidāzi vairs nesaturēja, pielikām reaģentus un novērojām krāsas pārmaiņu.

Iegūtie rezultāti sakopoti 2. tabulā.

2. tabula.

Tabelle 2.

Pufera šķīdumu pārbaude.
Prüfung von Pufferlösungen.

Pufera šķīdumi Pufferlösungen	Ph.	Storch'a metode Storch-sche Probe		Rothenfusser'a vecā metode Rothenfussers alte Probe		Rothenfusser'a jaunā metode Rothenfussers neue Probe		Benzidīna metode Benzidinprobe		Tillmans'a metode Tillmans Probe	
		Pēc 5 min.	Pēc 10 min.	Pēc 5 min.	Pēc 10 min.	Pēc 5 min.	Pēc 10 min.	Pēc 5 min.	Pēc 10 min.	Pēc 5 min.	Pēc 10 min.
		Nach 5 Min.	Nach 10 Min.	Nach 5 Min.	Nach 10 Min.	Nach 5 Minut.	Nach 10 Minut.	Nach 5 Min.	Nach 10 Min.	Nach 5 Min.	Nach 10 Min.
1. Sörensen'a fosfatu pufers Phosphatpuffer nach Sörensen	6,80	+	++	+	++	++	+++	+	+	+	++
2. Palitsch'a borskābes + boraksa pufers Borsäure + Boraxpuffer nach Palitsch	6,80	+	++	+	+	+++	+++	+	++	+	++
3. Citronskābes + natr. citrāta pufers Zitronensäure + Natriumzitrātpuffer	6,70	+	+	+	+	+	++	+	+	+	+
4. Etiķskābes + natr. acetāta pufers Essigsäure + Natriumazetatpuffer	6,80	+	+	+	+	++	++	+	+	+	+
5. Torsten-Teorell'a universalpufers Universalpuffer nach Torsten-Teorell	6,80	—	—	—	—	+	+	—	—	—	—
6. Kontrolparaugs ar destilētu ūdeni Kontrollprobe mit destilliertem Wasser	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Krustiņu daudzums izteic krāsas intensitāti.

Die Stärke der Färbung wird mit der Anzahl der + bezeichnet.

Stripiņa — apzīmē negatīvu reakciju.

Negative Reaktionen mit —.

Peroksidazes
Nachweis der

50 ccm piena pielikti zemāk minētie daudzumi 20% pienskābes 50 ccm Milch wurden mit unten erwähnten 20% Milchsäuremengen versetzt	Ph	Ph pienam ar pufera šķīdumu Ph der Milch mit Puffer- lösung	Storch'a metode Storchsche Probe		Rothenfusser'a Rothenfussers	
			bez pufera šķīd. ohne Pufferlösung	ar pufera šķīd. mit Pufferlösung	bez pufera šķīd. ohne Pufferlösung	
Piens bez pielikuma . Milch ohne Zusatz	6,50	6,85	+++++	+++++	+++++	
2 ccm	4,28	6,81	+	+++++	++	
2,5 "	4,07	6,80	±	+++++	±	
2,75 "	3,95	6,75	—	+++++	±	
3,0 "	3,85	6,74	—	+++++	±	
3,5 "	3,78	6,56	—	+++++	—	
3,75 "	3,75	6,57	—	+++++	—	
4,0 "	3,68	6,45	—	+++++	—	
5,0 "	3,64	6,13	—	+++++	—	
6,0 "	3,51	6,02	—	+++++	—	
8,0 "	3,04	5,35	—	++++	—	
10,0 "	2,88	5,15	—	++++	—	
12,0 "	2,75	4,33	—	++	—	

Krustiņu daudzums izteic krāsas intensitāti.

Die Stärke der Färbung wird mit der Anzahl + bezeichnet.

± neskaidra reakcija.

± bedeutet zweifelhaften.

— negatīva reakcija.

— negativen Ausfall der Reaktion.

arī noteiktu daudzumu 0,1 n sālsskābes, kamdēļ jāpieņem, ka šī skābe traucē atomarā skābekļa pārvešanu pie chromogena.

Minētos pufera šķīdumus mēs pagatavojām un izmēģinājām arī ar Ph 6,0 līdz 6,8. Visi tie, izņemot Torsten-Teorell'a universalpuferu, deva pozitīvu peroksidazes reakciju.

Tamdēļ ieteicam skābam pienam un skābam krējūmam noteikt peroksidazes reakciju pēc Storch'a, Tillmans'a, Rothenfusser'a vecās vai Benzydīna metodes šādi:

5 ccm izmeklējamā produkta sajauc ar 5 ccm Torsten-Teorell'a pufera šķīduma (Ph=6,8) un labi sakrata. Tad pieliek reaģentus parastā kārtā un novēro krāsas maiņu.

Lai pārbaudītu šādā kārtā pārveidotās peroksidazes noteikšanas metodikas precizitāti, ņēmām nekarsētu pienu, pielējām dažādus daudzumus pienskābes un noteicām peroksidāzi ar un bez puferu šķīdumu pielikšanas. Iegūtie rezultāti sakopoti 3. tabulā.

Kā no 3. tabulas redzams, tad izmantojot pufera šķīdumu, skābā pienā iespējams peroksidazes klātbūtni pierādīt vēl tad, ja tā Ph=2,75. Bez pufera šķīduma pielikšanas, peroksidazes klātbūtne nav konstatējama jau pie Ph=4,60 un mazāk. Visjūtīgākā ir Rothenfusser'a jaunā metode: paratetrolsulfitsistema³. Ar šo metodi peroksidāzi varējām konstatēt vēl vidē ar Ph=4,07, pie kam pārējās metodes šais pašos apstākļos deva jau nenoteiktus rezultātus.

Šī mūsu pārveidotā peroksidazes noteikšanas metode deva mums iespēju izsekot enzīma izturībai pret skābēm. Vairākkārtīgi atkārtoti mēģinājumi rādīja, ka peroksidazes enzīms pie Ph=3,75 un mazāk, 24 stundu laikā 18° C temperatūrā tiek sašķelts un pēc skābes neitralizēšanas pat 7 dienu laikā vairs nespēj reģenerēties. Augstākās temperatūrās ferments tiek sašķelts pat pie mazākas ūdeņraža ionu koncentrācijas. Tā, piemēram, jogurtā, kefīrā, reformjogurtā un madsūnā, ko pagatavojām no nekarsēta piena, peroksidazes ferments tika pilnīgi sašķelts jau raudzēšanas laikā un proti: 18 stundās 45° C temperatūrā. Tamdēļ šo skābo piena produktu izejas materiala augstpasterizācijas pierādīšana ar peroksidazes reakcijām nav iespējama.

Pārbaudījām arī peroksidazes fermenta klātbūtni sviestā. No vairākkārtīgiem mēģinājumiem konstatējām, ka peroksidāze sviestā būtu noteicama šādi:

4. tabula.

Tabelle 4.

Peroksidazes noteikšana sviestā.

Nachweis der Peroxydase in Butter.

Lauku sviests Landbutter	Storcha metode <i>Storchsche Probe</i>		Rothenfusser'a vecā metode <i>Rothenfussers alte Probe</i>		Rothen- fusser'a jaunā metode <i>Rothen- fussers neue Probe</i>	Benzidīna metode <i>Benzidin- probe</i>		Tillmans'a metode <i>Tillmans Probe</i>	
	bez pufera šķīd.	ar pufera šķīd.	bez pufera šķīd.	ar pufera šķīd.		bez pufera šķīd.	ar pufera šķīd.	bez pufera šķīd.	ar pufera šķīd.
	<i>ohne Puffer- lösung</i>	<i>mit Puffer- lösung</i>	<i>ohne Puffer- lösung</i>	<i>mit Puffer- lösung</i>		<i>ohne Puffer- lösung</i>	<i>mit Puffer- lösung</i>	<i>ohne Puffer- lösung</i>	<i>mit Puffer- lösung</i>
A	±	++	±	+	+	±	++	±	+
B	—	+++	—	+	+	—	+	±	++
C	±	++	—	++	+	±	+	—	+
D	±	++	—	±	±	—	+	—	+
E	±	+++	—	++	±	—	+	±	++

Krustiņu daudzums izteic krāsas intensitāti.

Die Stärke der Färbung wird mit der Anzahl der + bezeichnet.

± neskaidra reakcija.

± *bedeutet zweifelhaften.*

— negatīva reakcija.

— *negativen Ausfall der Reaktion.*

Sviestu izkausē temperatūrā ne augstākā par 45° C. Koagulētām olbaltuma slānim pielej apmēram tādu pašu daudzumu pufera šķīduma, rūpīgi sakrata, ļauj nostāties un ar pipeti atdala tauku slāni no olbaltuma-pufera slāņa, pēdējo sapilda mēģinājuma stobriņos, un peroksidāzi noteic, kā parasti.

Pārbaudot lauku sviestu, kas iegūts no nekarsēta krējuma, ar mūsu pārveidoto metodi konstatējām, ka ziemas perioda sviestā, 98% paraugu deva pozitīvas reakcijas uz peroksidāzi, kamēr nepārveidotās metodes peroksidāzes reakcijas uzrādīja tikai 20% pozitīvu rezultātu.

Dati sakopoti 4. tabulā.

Kā no 4. tabulas redzams, tad visjūtīgākā metode peroksidazes pierādīšanai sviestā ir Storch'a metode ar pufera šķīdumu. Tā deva 100% skaidri saskatāmus pozitīvus rezultātus.

Mēģinājumi vēl jāatkārto vasaras periodā, jo iespējams, ka, pieaugot sviesta skābuma gradam un līdz ar to vides ūdeņraža ionu koncentrācijai, peroksidazes ferments arī sviestā var tikt pilnīgi sašķelts.

Roemell'e savā darbā par peroksidazes pierādīšanu krējūmā un sviestā konstatē, ka peroksidazes ferments, rūpīgi skalojot sviestu ar destilētu ūdeni, var tikt pilnīgi izskalots no sviesta.

5. tabula.

Tabelle 5.

Peroksidazes noteikšana sviestā.
Nachweis der Peroxydase in Butter.

	Storch'a metode ar pufera šķīd. <i>Storchsche Probe mit Pufferlösung</i>	Rothenfusser'a vecā metode ar pufera šķīd. <i>Rothenfussers alte Probe mit Pufferlösung</i>	Rothenfusser'a jaunā metode bez pufera šķīd. <i>Rothenfussers neue Probe ohne Pufferlösung</i>
1. Sviests pēc paniņu nolaišanas <i>Butter nach Ablassen der Buttermilch</i>	++++	+++	++
2. Tas pats sviests pēc 1. skalojamā ūdens <i>Dieselbe Butter nach 1. Waschwasser</i>	++++	+++	++
3. Tas pats sviests pēc 2. skalojamā ūdens <i>Dieselbe Butter nach 2. Waschwasser</i>	++	+	+
4. Tas pats sviests pēc 3. skalojamā ūdens <i>Dieselbe Butter nach 3. Waschwasser</i>	++	++	+
5. Tas pats sviests pēc 4. skalojamā ūdens <i>Dieselbe Butter nach 4. Waschwasser</i>	++	++	+
6. Tas pats sviests pēc 5. skalojamā ūdens <i>Dieselbe Butter nach 5. Waschwasser</i>	++	+	+
7. Tas pats sviests pēc 6. skalojamā ūdens <i>Dieselbe Butter nach 6. Waschwasser</i>	++	+	+
8. Tas pats sviests pēc atspaidīšanas (41 apgr.) <i>Dieselbe Butter nach Abpressen (41 Umdrehungen)</i>	+	+	+

Krustiņu daudzums izteic krāsas intensitāti.

Die Stärke der Färbung wird mit der Anzahl der + bezeichnet.

Lai pārbaudītu, vai praksē pienotavas apstākļos arī iespējama peroksidazes fermenta pilnīga izskalošana, pagatavojām sviestu no nepasterizēta krējuma un pēc katras sviesta skalošanas noteicām sviestā peroksidazes reakcijas*.

Iegūtie rezultāti sakopoti 5. tabulā.

Kā no 5. tabulas redzams, tad peroksidazes fermenta daudzums sviestā, to skalojot, ievērojami samazinās. Visvairāk ferments samazinās pēc 2. skalojamā ūdens, bet pēc nākošiem skalojamiem ūdeņiem samazināšanās vairs nav konstatējama. Bez tam ievērojama fermenta samazināšanās sviestā notiek atspaidīšanas sākumā. Pilnīgi tomēr no sviesta izskalojot peroksidazes fermentu pienotavu apstākļos nevar, kamdēļ peroksidazes reakcijas noder sviestošanai ņemtā krējuma augstpasterizācijas pārbaudīšanai.

Secinājumi.

1. Darbā pārbaudīta ūdeņraža ionu koncentrācijas ietekme uz peroksidazes reakciju norisi. Pie kam konstatēts, ka Storch'a, Tillmans'a, Rothenfusser'a vecā metode un Benzidīna reakcija neuzrāda vairs peroksidazes fermenta klātbūtni, ja vides $\text{Ph}=4,60$ un mazāk.

2. Lai pierādītu fermenta peroksidazes klātbūtni arī skābā pienā, skābā krējumā, sviestā un paniņās, nepieciešams pirms reaģentu pielikšanas izmeklējamo produktu sajaukt ar pufera šķīdumu, kas pagatavots pēc Torsten-Teorell'a priekšraksta un kā $\text{Ph}=6,80$.

3. Pārbaudīti fosfatu, borskābes + boraka, citronskābes + natrija citrāta un etiķskābes + natrija acetāta puferu šķīdumi, pie kam konstatēts, ka minētie puferu šķīdumi dod ar peroksidazes reakciju reaģentiem krāsojumus arī bez fermenta klātbūtnes.

4. Konstatēts, ka ferments peroksidāze, ja

* Šos mēģinājumus varējām izdarīt pateicoties Rīgas Piensaimniecības savienības laipnai pretimnākšanai, par ko izteicam Savienībai sirsnīgāko pateicību.

vides $Ph=3,75$ un mazāk, 24 stundās $18^{\circ}C$ temperatūrā tiek sašķelts un zaudē spēju reģenerēties. Tāpēc ar peroksidāzes reakcijām nav iespējams pārbaudīt kefīra, jogurta, reformjogurta un madsūna izejas materiāla augstpasterizāciju.

5. Konstatēts, ka ar parastām sviesta skalošanas metodēm pienotavu apstākļos, peroksidāzes ferments nav izskalojams no sviesta pat ar šiem skalojamiem ūdeņiem.

Literatūra.

1. Roemelle, Ztschr. f. Fleisch und Milchhygiene, 1936, 128.
 2. Torsten-Teorell und Einar Stenhagen, Biochem. Ztschr. 1938, 416.
 3. Rothenfusser, Ztschr. f. Unters. der Lebensmittel, 1930, 94.
- Iesniegts fakultātei 1940. g. 28. februārī.

Nachweis der Peroxydase in den Molkereiprodukten.

Von E. Zariņš und J. Blumbergs.

(Aus dem Laboratorium für Lebensmittelchemie.)

Der Nachweis der Peroxydase in Trinkmilch und einigen durch Gärung hergestellten Milchprodukten hat keine wesentliche Bedeutung, da diese Produkte gewöhnlich der Kurzzeiterhitzung oder auch Dauerpasteurisierung unterworfen werden. Das Erhitzen dieser Produkte kann durch die Phosphatase und Amylaseproben gut nachgewiesen werden.

Die Hochpasteurisierung des Rahms, welcher zur Butterherstellung verwandt wird, ist für die Hebung der Qualität von großer Bedeutung. Aus diesem Grunde fordert man in Lettland und anderen butterexportierenden Ländern, daß der Rahm zur Butterherstellung mindestens auf 82° erhitzt wird. Diese Forderung kann durch die Nachweisreaktionen der Peroxydase kontrolliert werden.

Unsere Untersuchungsergebnisse, mehrerer Landbutterproben, welche aus Rohrahm hergestellt wurden, erwies, daß die bisher gebräuchlichen Methoden des Peroxydasenachweises nur ca. zu 20% positive Resultate auf Peroxydase ergaben. Daraus entstand die Notwendigkeit festzustellen, ob einerseits die negativen Resultate durch Fehlen der Peroxydase bedingt sind oder andererseits die Empfindlichkeit der Nachweisreaktionen zu gering ist.

Zum Peroxydasenachweis verwandten wir folgende Methoden:

1. Die Storchsche Probe mit 2%-iger Paraphenylendiaminlösung und 1%-iger H_2O_2 -Lösung.
2. Rothenfussers alte Probe mit Paraphenylendiaminchlorhydrat, Guajacol und 0,2%-iger H_2O_2 -Lösung.
3. Rothenfussers neue Probe: Paratetrolsulfitsystem.
4. Benzidinprobe nach Wilkinson und Peters mit 4%-iger Benzidinlösung, 30%-iger Essigsäure und 1%-iger H_2O_2 -Lösung.
5. Probe nach Tillmans: mit Paraphenylendiamin und Bariumsuperoxyd.

Wie in der Literatur darauf bereits hingewiesen wird, übt die Wasserstoffionenkonzentration einen wesentlichen Einfluß auf den Ablauf der Peroxydasenachweisreaktion aus¹. Auch unsere Versuche bestätigten das mehrfach: in Rohmilch und Rahm, welche mit einer Reinkultur von Milchsäurebakterien vergoren wurde, konnte mit den obengenannten Methoden Peroxydase nicht nachgewiesen werden (Tab. 1). Butter, aus saurem, nicht pasteurisiertem Rahm hergestellt, ergab nach einer Lagerzeit bei 18° C von einigen Tagen keine positiven Resultate auf Peroxydase. Nach sorgfältig durchgeführter Neutralisation der sauren Milchprodukte konnte Peroxydase wieder positiv nachgewiesen werden. Daraus muß gefolgert werden, daß die Wasserstoffionenkonzentration dieser Produkte die Ausführung der Peroxydasereaktion behindert, das Enzym sich jedoch bei diesem Säuregrade noch nicht spaltet. Auch in basischen Lösungen mit $\text{PH} > 7,0$ wird die Peroxydasereaktion gestört. Diese Umstände veranlaßten nachzuprüfen, ob für den Nachweis von Peroxydase Pufferlösungen mit feststehendem PH anzuwenden sind, da diese die Möglichkeit geben, die Wasserstoffionenkonzentration in gewünschten Grenzen zu halten.

Von mehreren in dieser Arbeit geprüften Pufferlösungen erwies es sich, daß die gewöhnlichen Lösungen nach Sørensen, Palitsch u. a. Autoren auch in Abwesenheit des Enzyms eine positive Peroxydasereaktion geben. Zur Nachprüfung fügten wir zu 10 cm der Pufferlösung die Reagentien nach Vorschrift hinzu. Parallel hierzu mischten wir das gleiche Quantum hochpasteurisierter Milch zur Pufferlösung, fügten die bezüglichen Reagentien hinzu und beobachteten die Farbänderungen. Die bei der Untersuchung erhaltenen Resultate sind in der Tabelle Nr. 2 dargestellt.

Wie ersichtlich, ergab der Universalpuffer nach Torsten-Teorell² die allerbesten Resultate. Eine Färbung entsteht nur mit Rothenfussers Paratetrolsulfitsystem Reagens, obwohl auch in diesem Falle die Färbung bedeutend schwächer ist als bei den übrigen Puffern. Interessant ist hierbei zu bemerken, daß der Universalpuffer nach Torsten-Teorell sowohl Phosphate, Zitate und Borate, als auch noch eine bestimmte Menge 0,1 n Salzsäure enthält, welche, wie anzunehmen ist, die atomare Sauerstoffübertragung auf das Chromogen hindert. Obengenannte Puffer stellten wir auch mit anderen PH her: und zwar von PH 6,0 bis 6,8. Hierbei konnten wir feststellen, daß alle mit Ausnahme des Universal-

puffers eine Färbung geben. Aus diesem Grunde empfehlen wir bei saurer Milch und Rahm die Methoden nach Storch, Tillmans, Rothenfussers (alte Methode) und Benzidin folgendermaßen auszuführen:

5 ccm des zu untersuchenden Produkts werden mit 5 ccm der Pufferlösung (PH=6,8) nach Torsten-Teorell vermischt und gut durchgeschüttelt; darauf fügt man die Reagentien hinzu und beobachtet die Färbung.

Zwecks Nachprüfung der Präzision dieser Methode nahmen wir Rohmilch, fügten eine bestimmte Menge Milchsäure hinzu und führten die Peroxydasebestimmung mit und ohne Pufferlösung durch. Die Ergebnisse hierzu sind in der Tabelle Nr. 3 zu finden.

Wie ersichtlich, ergab die Anwendung von Pufferlösungen in saurer Milch und Rahm gute Resultate.

Diese veränderten Peroxydasereaktionen gaben uns die Möglichkeit, das Verhalten des Enzyms Säuren gegenüber, zu verfolgen. Mehrfach wiederholte Versuche zeigten, daß das Peroxydaseenzym bei PH=3,75 und kleiner im Laufe von 24 Stunden bei 18° C gespalten wird und nach Neutralisation der Säure sich im Laufe von 7 Tagen nicht zu regenerieren vermag. Bei erhöhter Temperatur spaltet sich das Enzym bei bedeutend größerem PH. Aus diesem Grunde ist die Peroxydase in Joghurt, Kefir, Reform-Joghurt und Madsun, welche aus Rohmilch hergestellt werden, vollständig gespalten und die Hochpasteurisation in genannten Produkten mit Hilfe der Peroxydasereaktionen nicht nachweisbar ist.

Die Bestimmung von Peroxydase in Butter ist am empfehlenswertesten folgendermaßen auszuführen:

Butter wird bei 45° C geschmolzen. Der koagulierten Eiweißschicht fügt man ein ebenso großes Quantum einer auf 50° C erwärmten Pufferlösung hinzu, schüttelt durch und entfernt mit einer Pipette die Fettschicht von der Eiweißpufferschicht, verteilt in Reagensgläser und führt die Nachweisreaktionen wie gewöhnlich durch.

Prüfungen von Landbutter nach dieser veränderten Methode ergaben in kälterer Jahreszeit in 98 von hundert Fällen einen positiven Ausfall der Peroxydasereaktion. Die Prüfungen werden im Sommer noch fortgesetzt werden, da es möglich ist, daß beim Anwachsen des Säuregrades in Butter, das Enzym gespalten wird.

Die Resultate, welche die veränderte Methode ergab, sind aus der Tabelle Nr. 4 ersichtlich.

In der Literatur findet man Hinweise darauf, daß das Peroxydaseenzym aus Butter völlig durch Waschen entfernt wird¹. Wir stellten Butter aus Rohrahm im Molkereibetriebe her und führten die Peroxydasereaktion nach jeder Waschung durch. Die bei der Untersuchung erhaltenen Resultate sind in Tabelle Nr. 5 zu finden.

Aus den Ergebnissen der Versuche geht hervor, daß der Enzymgehalt durch Waschen stark vermindert, aber nicht völlig entfernt wird.

Zusammenfassung.

1. Es wurde der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf den Verlauf der Peroxydasereaktion nachgeprüft. Es wurde hierbei konstatiert, daß mit den Methoden, nach Storch, Tillmans, Rothenfusser und mit der Benzidinprobe das Peroxydaseenzym im Bereich von $\text{PH}=4,6$ und geringer nicht konstatiert werden kann.

2. Um das Peroxydaseenzym in saurer Milch, saurem Rahm und Butter nachzuweisen, ist es notwendig vor dem Zufügen der Reagentien die zu untersuchenden Proben mit einer Pufferlösung, welche nach der Vorschrift von Torsten-Teorell¹ bereitet wird, zu vermengen.

3. Es wurden noch Phosphatpuffer nach Sörensen, Borsäure + Boraxpuffer nach Palitsch, Zitronensäure + Natriumzitatpuffer und Essigsäure + Natriumacetatpuffer untersucht, von ihrer Benutzung muß jedoch abgesehen werden, da sie auch in Abwesenheit des Peroxydaseenzym eine Färbung mit den Reagentien geben.

4. Es wurde konstatiert, daß das Peroxydaseenzym sich im Bereich von $\text{PH}=3,75$ und weniger im Laufe von 24 Stunden bei 18°C spaltet und sich nicht mehr zu regenerieren vermag. Daher ist es nicht möglich, die Hoch-

pasteurisierung des Ausgangsmaterials von Kefir, Joghurt, Reform-Joghurt und Madsun mit Peroxydasereaktionen zu konstatieren, da das Enzym in diesen Produkten zerspalten ist.

5. Zuletzt wurde konstatiert, daß in der Molkereipraxis mit den angewandten Butter-spühlungsmethoden das Peroxydaseferment aus der Butter sogar nach sechs Spülungen nicht entfernt werden kann.

Kellin, Johann, Reform-Johann und Johann
 mit Peroxydase-Enzymen zu konsolidieren da
 das Enzym in diesen Produkten verpackt
 ist und sich nicht so leicht aus dem
 Produkt lösen wird. Konsolidiert das in der
 Mischungsart mit den anderen Zutaten
 einfließen lassen. Das Peroxydase-Enzym
 was der Butter zugefügt wird sechs Stunden
 nicht entfernt werden kann.

zusammensetzung

In der Mischung von Butter und Wasser
 ist die Enzymaktivität zu hoch und es
 wird ein zu schneller Abbau der
 Butter beobachtet. Um dies zu vermeiden
 ist es notwendig, die Enzymkonzentration
 zu senken. Dies kann durch Zugabe von
 Substrat erreicht werden.

2. Um das Peroxydase-Enzym in einer
 sauren Lösung zu stabilisieren, ist
 es notwendig, die pH-Werte zu senken.
 Dies kann durch Zugabe von Säure
 erreicht werden.

3. Es wurden noch Phosphatpuffer, nach
 Borax, Borax + Boraxpuffer nach Pa-
 phosphat, Zitronensäure + Natriumcitratpuffer und
 Essigsäure + Natriumacetatpuffer untersucht.
 Von ihrer Benutzung muß jedoch abgesehen
 werden, da sie auch in Abwesenheit des Pe-
 roxydase-Enzyms eine Färbung mit den Re-
 aktanten geben.

4. Es wurde festgestellt, daß das Peroxy-
 dase-Enzym im Bereich von pH 5,5 und
 6,5 am besten bei 24 Stunden bei 30°C
 stabil ist.

Dažu tautas lietāto krāsojumu izturība.

J. Auškāps.

(Latvijas Universitātes ķīmiskās šķiedrvielu tehnoloģijas laboratorijas ziņojums, nolasīts Rīgas Latviešu biedrības zinātņu komitejas 1940. g. 1. III. sēdē.)

Līdz 19. gadusimteņa vidum šķiedrvielu krāsošanai lietāja tikai dabiskās krāsvielas, g. k. no augu un dzīvnieku valsts, retāk neorganiskās vielas. Pirmās sintētiskās krāsvielas, kuņas ieguva no tehniskā anilīna, un tāpēc sauca par anilīna krāsām, atšķīrās no dabiskajām ar savu lielāku košumu un spilgtumu, bet reizē ar to arī ar mazāku izturību, it īpaši pret gaismu. Krāsvielu ķīmija un rūpniecība no tā laika, strauji attīstīdamās, ir devušas tūkstošus sintētisko organisko krāsvielu ar ļoti dažādām izturības un citām īpašībām, bet sabiedrībā vēl šodien ļoti izplatīti daži uzskati, kas ir pareizi tikai attiecībā uz pašiem pirmiem mākslīgiem ražojumiem. Aplams jau pats vēl bieži lietātais nosaukums: anilīnkrāsas, jo lielākā daļa šo krāsvielu iegūst nevis no anilīna, bet citiem tā saucamiem starpproduktiem, aromātisko ogļūdeņražu atvasinājumiem. Var tās saukt par darvas krāsvielām tajā nozīmē, ka to sākumvielas — aromātiskos ogļūdeņražus iegūst no akmeņogļu darvas; var saukt par mākslīgām krāsvielām, jo tās ražo sintezes ceļā, vai arī par sintētiskām krāsvielām.

Nepareizs tālāk ir uzskats, ka visas sintētiskās krāsvielas ir maz izturīgas. Īstenībā šo krāsvielu starpā ir tiešām dažas, kas ātri izbāl gaismā vai noplūk, mazgājot ar tām krāsotas šķiedrvielas, bet no otras puses ir daudz sintētisko krāsvielu, kas izturībā ne vien līdzvērtīgas dabiskām, bet tās vēl ievērojami pārspēj. Šis atzinums būtu pietiekami motivēts jau kaut ar to, ka sintezes ceļā iegūtas visvērtīgākās sen pazīstamās dabiskās krāsvielas, kā, piem., alizarīns un indigo, pie kam sintētiskie produkti pilnīgi ķīmiski identiski dabiskiem. Tāds secinājums tomēr ticis savā laikā apstrīdēts.

Dabisko alizarīnu iegūst no marenas saknēm (*Rubia tinctorum*). To plašos apmēros kultivēja līdz 19. g. s. otrai pusei Francijā. Kad parādījās sintētiskais alizarīns, tas bij nopietns konkurents dabiskajam. Aizsargādami savas intereses, marenas plantatori panāca Francijas parlamentā likumu, kas noteica, ka vadmalā franču armijas vajadzībām krāsojama vienīgi ar dabisko alizarīnu it kā sintētiskā alizarīna nepietiekamas izturības dēļ. Bet šādiem nepamatotiem šķēršļiem, saprotams, ar laiku bij jākrīt.

Viens no pēdējiem tagad arī pārvarētiem aizspriedumiem ir tas, it kā visas mākslīgās krāsvielas būtu indīgas. Šis aizspriedums dibinās uz novērojuma, ka dažas krāsvielu sintezes sākumā iegūtas krāsvielas, nokļūstot cilvēka organismā, izsauca saindēšanos. Tādi novērojumi, piem., bija par fuksīnu. Vēlāk noskaidrojās, ka indīgās īpašības rada arsena savienojumu atliekas, ja šos savienojumus lietā kā palīgvielu fuksīna iegūšanai. Citādā ceļā iegūtais fuksīns nemaz nav indīgs. Tagad pietiekami droši noskaidrots, kuņģam krāsvielām nav nekādas kaitīgas fizioloģiskās iedarbības uz cilvēka organismu, un tās ir atļautas arī uztura un baudu vielu krāsošanai, bet noliegta tikai dažu krāsvielu lietāšana šai vajadzībai, kas veselībai kaitīgas. Bet ir arī krāsvielas, kas lietājamas kā ārstniecības vielas.

Izejot pa daļai no motīviem, kas tikko minēti un izrādījušies par aizspriedumiem, kā arī pavisam pareizas vēlēšanās restaurēt un visos sīkumos noskaidrot vecās tautas lietātās krāsošanas metodes pēdējā laikā, it īpaši patstāvīgās Latvijas laikā, ļoti bieži ieteikta atgriešanās pie šīm vecām krāsošanas metodēm ar vietējām dabiskām augu valsts krāsvielām, sevišķi mājas krāsošanā. Bez zināma nacionalā momenta šeit liela loma piekrit arī pieņēmumam, ka vienīgi ar šīm krāsvielām sasniedzami īsti latviskie, maigie, neuzbāzīgie krāsu toņi, kā arī pieņēmumam, ka šīs krāsvielas pieejamākas, lētākas. Attiecoties uz pirmo, tas ir zināmu nokrāsu dabūšanas iespēju krāsojumos, gan grūti piekrist tam, ka ar ļoti aprobežoto dabisko krāsvielu izvēli varētu sasniegt labākus rezultātus, nekā ar ārkārtīgi lielo visādu nokrāsu sintētisko krāsvielu skaitu. Jāatzīmē arī, ka spriedumos par tautas gaumi krāsu izvēlē ļoti bieži pielaiž kļūdu ar to, ka piemirst ārkārtīgi aprobežoto vietējo dabisko krāsvielu dažādību. Par pilnīgu nacionalās gaumes izpaudumu varētu runāt tad, ja tautas rīcībā būtu tāda krāsvielu izvēle, ar kuņģam var nokrāsot visās, bez izņēmuma, krā-

sās šī vārda fizioloģiskā nozīmē. Bet it īpaši mūsu ziemeļu zemes ir ļoti nabagas dabiskām krāsvielām, un krāsu izvēle ir visai aprobežota. Dabisko krāsvielu lētums un pieejamība ir relatīvi. Ja, piem., zināmā gada laikā lauku iedzīvotājiem, it īpaši jaunatnei, ir brīvs laiks, ko citur nevar lietderīgi izmantot, tad, bez šaubām, šī laika izlietošana krāsu augu savākšanai un sagatavošanai, kas pati par sevi veicina dabas labāku un dziļāku pazīšanu, ir lietderīga, un šādos apstākļos krāsošana ar vietējām dabiskām krāsvielām saimnieciski ieteicama. Šīm krāsošanas metodēm ir sevišķa nozīme tādos laikmetos, kad citas krāsvielas nav pieejamas. Tā tas bij pasaules kara laikā, tādi apstākļi var rasties arī pastāvošam karām ieilgstot.

Lai nu tomēr par vecajām krāsošanas metodēm varētu iestāties ar labu apziņu, jābūt skaidrībā par krāsojumu vērtību, kādi ar šīm metodēm sasniedzami. Svarīgākais pie tam ir noskaidrot krāsojumu izturību. Spriedums par to būtu pilnīgi pareizs, ja būtu zināmas arī metodes, kas savā laikā empiriskā ceļā izveidotas, dod vislabākos rezultātus. Nevar teikt, ka par šo jautājumu nebūtu literatūras datu. Bet tiem visiem liels trūkums: gandrīz bez izņēmuma tos uzrakstījuši autori bez vajadzīgām ķīmiskām zināšanām un izpratnes, un tāpēc apraksti neskaidri un bez vajadzīgās noteiktības kā vielu apzīmējumos, tā it īpaši to lietātos daudzumos. Bieži minētas gluži nevajadzīgas piedevas, kas vienā gadījumā bijušas noderīgas, bet, citas vielas lietājot, vai nu liekas, vai kaitīgas.

No teiktā redzams, ka pārbaudīt ar zinātniskām metodēm pazīstamos tautas lietātos krāsošanas paņēmienus un ar tām sasniedzamos krāsojumus katrā ziņā vēlams, un sadarbībā ar inž.-ķīmiķi R. Kārklīņu manā laboratorijā daži pētījumi šajā virzienā izdarīti.

Materials šiem pētījumiem bij jāizraugās tāds, kuŗš īsā laikā savācams un par kuŗa lietāšanu mums bij pieejami daudz maz no teikti dati. Krāsojumiem ņemti šādi augi vai to daļas:

Virši — *Calluna vulgaris*, kas satur¹ kvercetinū, kvercitrinū, miricitrinū, karotinū, katechintaninū un katechina miecējamās vielas, organiskās skābes, cietes, sveķus u. c. Ūdens ekstrakts dod nogulsnes: ar CuSO_4 — olīvzaļas, SnCl_2 — spilgti dzeltānas, FeSO_4 — tumši brūnas, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ — brūngandzeltānas, CrF_3 — brūnas, NiCl_2 — brūnas.

Dzeltānās pīpenes — *Authemis tinctoria* L. Literatūrā nav atrasts datu par to, kādas tās satur krāsvielas. Ekstrakts dod

nogulsnes ar CuSO_4 — brūnas, SnCl_2 — spilgti dzeltānas, FeSO_4 — tumši brūnas, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ — vāji dzeltānas, NiCl_2 — brūnas, CrF_3 — zaļu krāsu.

M a d a r u s a k n e s — *Galium verum L.*, kas satur² glikosīdu asperulisīdu, identisku ar vecākos pētījumos minēto rubichlorskābi. Ekstrakts dod krāsu lakas ar SnCl_2 — sarkandzeltānu, ar $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ — sarkanu.

M e ž ā b e ļ u l a p a s — *Malus communis Lam.*, kas satur³ glukosīdus florīdzinu un izoflorīdzinu. Ekstrakts dod krāsu lakas: ar CuSO_4 — koši zaļu, SnCl_2 — dzeltānu (nogulsnes), FeSO_4 — brūnganzaļu (nogulsn.), $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ — dzeltānu, CrF_3 — sarkanbrūnu, NiCl_2 — vāji olīvzaļu.

S u n ī š i — *Bidens tripartitus L.*, par kuŗa krāsvielu sastāvu nav atrasti dati. Ekstrakts dod nogulsnes: ar CuSO_4 — brūnas, SnCl_2 — dzeltānbrūnas, FeSO_4 — tumši brūnas, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ — gaiši brūnas, CrF_3 — brūnas, NiCl_2 — brūnas.

B ē r z u l a p a s — *Betula verrucosa L.*, kas satur⁴ pirokatechingrupas miecējamās vielas un krāsvielas, arī citas miecējamās vielas, sveķus u. c. Ekstrakts dod ar CuSO_4 — brūnas nogulsnes, SnCl_2 — koši dzeltānas nogulsnes, FeSO_4 — melnu šķīdumu, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ — dzeltānu krāsojumu, CrF_3 — spilgti zaļu šķīdumu, NiCl_2 — brūnas nogulsnes.

S u ņ u s k ā b e n e s — *Rumex crispus L.*, kas satur⁵ emodīnu, emodīna metilēteri, chrizofānskābi un antociānīdu grupas krāsvielas. Ekstrakts dod ar CuSO_4 — tumši brūnas nogulsnes, SnCl_2 — smilšu krāsas nogulsnes, FeSO_4 — melni brūnas nogulsnes, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ — brūnas nogulsnes, CrF_3 — tumši zaļu šķīdumu, NiCl_2 — brūnas nogulsnes.

A l k š ņ u l a p a s — *Alnus incana DC.*, par kuŗu krāsvielu sastāvu dati nav atrasti. Ekstrakts dod ar CuSO_4 — brūnas nogulsnes, SnCl_2 — koši dzeltānas nogulsnes, FeSO_4 — tumši brūnas nogulsnes, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ — spilgti dzeltānu šķīdumu, CrF_3 — olīvzaļas nogulsnes, NiCl_2 — brūnas nogulsnes.

B ē r z u m i z a s — *Betula verrucosa L.*, kas satur⁴ neizpētītu sarkanbrūnu krāsvielu, flobafēnu, gallusskābi u. c. Ekstrakts dod ar CuSO_4 — brūnas nogulsnes, SnCl_2 — lašu krāsas nogulsnes, FeSO_4 — melnas nogulsnes, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ — spilgti dzeltānu šķīdumu, CrF_3 — olīvzaļu šķīdumu, NiCl_2 — vāji dzeltānas nogulsnes.

Alkšņu mizas — *Alnus incana DC.*, kas satur⁶ emodinu, flobafenus, nezināma sastāva sarkanās krāsvielas. Ekstrakts dod ar CuSO_4 — brūnas nogulsnes, SnCl_2 — smilšu krāsas nogulsnes, FeSO_4 — tumši pelēkas nogulsnes, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ — brūngandzeltānu šķīdumu, CrF_3 — brūnganzaļas nogulsnes, NiCl_2 — spilgti brūnas nogulsnes.

Ozola mizas — *Quercus pedunculata Ehrh.*, kas satur⁷ kvercetinū, kvercitrinū, flobafenus, elagskābi, daudz miecējamo vielu u. c. Ekstrakts dod ar CuSO_4 — brūnas nogulsnes, SnCl_2 — lašu krāsas nogulsnes, FeSO_4 — tumši pelēkas nogulsnes, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ — dzeltānbrūnas nogulsnes, CrF_3 — brūnas nogulsnes, NiCl_2 — brūnas nogulsnes.

Krāsvielu ekstraktu raksturojumam izraudzīti minēto metālu sāļi tāpēc, ka šos savienojumus visbiežāk lietā kā kodinātājus, krāsojot ar tā saucamām kodināmām krāsvielām, kurām pieskaitāma lielākā daļa dabisko krāsvielu. Kodināmās krāsvielas dod ar šķīdrā iegulsnētiem metālu hidroksīdiem krāsu lakas, ko tagad uzskata par iekšējām kompleksu sāļīm. Vērā ņemot, ka lielākā daļa dabisko krāsojamo materiālu, kā tas pieņemams pēc jau izpētīto materiālu sastāva, laikam gan satur katrs vairākas krāsvielas un bez tam vēl citas vielas, kas var dot sāļsveidīgus savienojumus ar metāliem, jādomā, ka krāsainie savienojumi stipri sarežģītas dabas un tie nav uzskatāmi par vienkāršām krāsu lakām — kompleksu sāļīm. Pašas šīs reakcijas rāda, kādu krāsojumu varam sagaidīt ar vienu vai otru vielu kā kodinātāju. Bez tautas krāsošanā lietātiem kodinātājiem vara sulfāta, dzelzs sulfāta un kalija alauna izmēģināti arī krāsojumi ar alvas un chroma kodinātājiem, kurus vispār plaši lietā krāsošanas teknikā.

Krāsota vilna dzijas veidā. Lietāta iepriekšējā kodināšanā, bet dažos gadījumos izmēģināta arī pēckodināšana un krāsošana vienā sulā ar kodinātāju. Apstrādāšana ar kodinātājiem izdarīta ar literatūrā aprakstītiem paņēmieniem.

Kodināšanā ar alaunu, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, ņemts 10% alauna, 5% vīnakmens, 2% oksalskābes. Sulas garums 1:40. Sāk pie 90° C, uzvāra un vāra 1,5 stundas; nospiež dzijas, skalo un krāso. Krāsojot sulas garums ir 1:50; sāk pie 40° C, 1 stundas laikā uzvāra un vāra 1,5 st. Tad atdzesē, nospiež, skalo, žāvē. Parastās piedevas krāsojamai sulai: 2% tanīna un 5% kalcijs acetāta.

Kodinot ar $K_2Cr_2O_7$, ņemts 3% kalija bichromata, 2% skudrskābes; sulas gaņums 1:40; sāk pie $70^{\circ}C$, uzvāra un vāra 1,5 st., nospiež, skalo, krāso 1:50 gaņā sulā, sāk pie $30^{\circ}C$, 1 stundā uzvāra, vāra 1,5 st., nospiež, skalo, žāvē.

Ar alvas savienojumiem kodinot, vilna apstrādāta ar 15% $SnCl_2$, 7% oksalskābes, 7% vīnskābes. Sulas gaņums 1:40; sāk pie $90^{\circ}C$, uzvāra un vāra 1,5 st. Krāsojamās sulas gaņums 1:50, sāk parastā temperatūrā, uzvāra 1 stundā un turpina vārīt 1,5 st.; nospiež, skalo, žāvē.

Kodinot ar dzelzs sulfātu, vilna apstrādāta sulā 1:40, kas satur 5% $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 2% oksalskābes; sāk $90^{\circ}C$ temperatūrā, uzvāra un vāra 1 st., nospiež un ieliek uz 10 minūtēm remdenā ļoti vājā sodas šķīdumā. Nospiež, skalo un krāso sulā, kuņas gaņums 1:50; sāk parastā temperatūrā, uzvāra 1 stundā, un vāra 1,5 st. Nospiež, skalo, žāvē.

Kodināšana ar vara sulfātu („zilo alaunu“, „zilo zāli“) tautas krāsošanā lietāta bieži, bet noteiktu datu par kodināšanas apstākļiem maz. Mēģinājumos lietāts tāds pats paņēmieni, kā kodinot ar dzelzs sulfātu, vienīgi izlaista apstrādāšana ar baziskām vielām.

Katram mēģinājumam ņemts 5 gr. iepriekš ziepju šķīdumā izmazgātu vilnas dziju. Krāsošana izdarīta ar augu ekstraktiem, kas pagatavoti, vārot krāsojamo materialu ūdenī 2 stundas vajējā traukā.

Krāsojumiem ar viršiem visiem paraugiem ņemts vienāds daudzums 400% gaisa sausu viršu no vilnas svara.

Dzeltāno pīpeņu ņemts no vilnas svara: ar $CuSO_4$ kodinātām dzijām 72,5% pīpeņu, ar $SnCl_2$ — 50%, ar $FeSO_4$ — 200%, ar $KAl(SO_4)_2$ — 72,5%, ar $K_2Cr_2O_7$ — 200%.

Ar madaru saknēm krāsoto dziju nokrāsa mainās no krāsošanas piedevām un pēcapstrādāšanas. Uz kalija alauna kodinājuma izdarīti pieci krāsošanas mēģinājumi.

1. Kodina ar 10% alauna, 5% vīnakmens, 2% oksalskābes. Krāsots ar 100% madaru sakņu bez piedevām. Dabūts gaišs, brūngansarkans krāsojums.

2. Kodina ar 7% alauna, 2% vīnakmens, 1,5% oksalskābes; pēc kodināšanas atstāj 24 st. sulā. Krāso ar 200% madaru saknēm bez piedevām. Pēc krāsošanas ieliek vājā amonjaka šķīdumā. Krāsojums kļūst sārtāks, bet krāsa mazliet noiet. Brūni sarkana krāsa.

3. Kodināts ar 10% alauna, 5% vīnakmens, 2% oksalskābes; pēc kodināšanas paraugs atstāts sulā 24 st., nospiests, izskalots.

Krāsots ar 200% madaru saknēm, no kuŗām izgatavots ekstrakts, tās vārot ar nelielu amonija karbonata piedevu. Ekstrakts neitralizēts ar CH_3COOH . Krāsots ar 2% tanina un 5% kalcija acetata piedevu. Gaiši brūna krāsa.

4. Šis mēģinājums atšķiras no iepriekšējā (3) vienīgi ar to, ka ekstrakts netiek neitralizēts. Gaiša brūngansarkana krāsa.

5. Kodināts ar kalija bichromatu kā citiem krāsojumiem. Krāsots vāji baziskā vidē. Brūngansarkana krāsa.

Krāsošanai ar mežābeļu lapām ņemti šādi daudzumi: kodinājumam ar CuSO_4 — 100%, ar SnCl_2 — 50%, ar FeSO_4 — 75%, ar $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ — 100%, un ar $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — 75% lapu.

Krāsošanai ar sunīšiem visos gadījumos ņemts 40% no vilnas svara.

Krāsošanai ar bērzu lapām kodinājumam ar CuSO_4 ņemts 100%, ar SnCl_2 — 40%, ar FeSO_4 — 100%, ar $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ — 80% un ar $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — 80% sausu lapu. Krāsojot ar bichromatu kodinātās dziļas, novērots, ka vispirms rodas olīvzaļš krāsojums, kas tālākā krāsošanas procesā kļūst spilgti brūns. Varētu domāt, ka lapas satur divas dažādas krāsvielas. Mēģinājums tās atdalīt ar chromatografisko metodi, lietājot Al_2O_3 kā adsorbētāju, nedeva pozitīvus rezultātus. Iespējams, ka nav atrasti piemēroti atdalīšanas apstākļi, bet var arī būt, ka ar pirmatnējo krāsu laku notiek pārvērtības, kas saistītas ar krāsas maiņu.

Krāsojot ar suņu skābenēm, to ņemts 100% vilnas svara, vienīgi ar SnCl_2 kodinātai vilnai — 40%.

Krāsojot ar alkšņu lapām, ņemti šādi daudzumi: ar CuSO_4 kodinātai vilnai 100%, ar SnCl_2 — 60%, ar FeSO_4 — 100%, ar $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ — 160%, un ar $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — 100% lapu.

Bērzu mizu krāsošanai ņemts: CuSO_4 kodinājumam — 450%, SnCl_2 — 200%, FeSO_4 — 450% un $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — 450% mizu. Ar $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ kodinātās dziļas krāsotas ar: a) 500% mizas apakškārtas, b) 450% visas mizas un c) 400% virskārtas.

Krāsojot ar alkšņu mizām, visiem kodinātājiem lietāts vienāds mizu daudzums — 600% vilnas svara.

Arī krāsojot ar ozola mizām to ņemts 600% vilnas svara.

Stājoties pie krāsojumu izturības novērtēšanas, vispirms jāņem vērā, ka apstākļi, kas rada krāsojuma krāsas maiņu, var būt ļoti dažādi: krāsa var mainīties ūdens, gaismas, berzes un dažādu ķīmisku agentu ietekmē. Par krāsojumu izturību spriež pēc tā pas-

tāvības, nemainības, dažādiem faktoriem iedarbojoties. Ideāls būtu tāds krāsojums, kas nemainīgs visos apstākļos, kādos var praktiski nokļūt krāsotais materials. Bet krāsvielu, kas dod ar šķiedrvielām šādus universalas izturības krāsojumus, nav vēl visai daudz, lai gan to skaits, krāsvielu ķīmijai nemitīgi attīstoties, pastāvīgi aug. Krāsošanas metodes ar tām dažreiz ļoti sarežģītas, prasa daudz laika un izmaksā dārgi. Ne visas krāsu nianse iespējams ar šādām universalās izturības krāsvielām dabūt. Bet šāda universalā krāsojumu izturība, kaut gan vēlama, ne katrreiz nepieciešama. Tā, piem., izstrādājumiem, kas normalos lietāšanas apstākļos nemaz netiek slapēti ar ūdeni un kuņus nav paredzēts mazgāt, piem., mēbeļu drēbei, nav no svara to krāsojumu izturība pret mazgāšanu un ūdeni. No citiem, kas, paredzams, nebūs ilgstoši apgaismoti ar tiešu saules gaismu, prasāma mazāka izturība pret gaismu. Tāpēc katra faktora ietekmējums uz krāsojumu jānovērtē atsevišķi. Izturību pret gaismu, ūdeni, mazgāšanu, berzi, alkalijām turpmāk sauksim vienkārši par krāsojumu gaismas, ūdens, mazgāšanas u. t. t. izturību.

Tagad piegriezīsimies metodēm, ar kurām šo izturību novērtēt. Ideālas būtu tādas metodes, kas dotu iespēju kvantitatīvi noteikt krāsojumu ietekmējošo apstākli, un tāpat kvantitatīvi noteikt izsaukto krāsojuma maiņu. Pēdējo, t. i. krāsojuma pārvēršanos, varētu kvantitatīvi noteikt, izmērijot tā krāsu priekš, piem., gaismas iedarbības un pēc tās. Bet pašas krāsas mērīšana par daudz sarežģīta praktiskām vajadzībām. Vēl grūtāk radīt reproducējamus un salīdzināmus apgaismošanas apstākļus, paliekot dabiskās saules gaismas robežās, bet nevienu mākslīgu gaismu, savukārt, nevar salīdzināt ar saules gaismu, jo to enerģijas sadalījumi (kā viļņu garuma funkcija) dažādi, bet staru enerģijas ķīmiskā aktivitāte visai atkarīga no starojuma viļņu garuma.

Tāpēc par praktiski noderīgām izrādījušās dažas konvencionālas relatīvas metodes. Šo metodu princips šāds. Par mērauklu izrauga zināmu skaitu labi pazīstamu vienveidīgu sintētisku krāsvielu, kas kopā dod krāsojumu rindu ar augošu izturību pret kādu faktoru. Ja rindas vienā galā atrodas vismazākās izturības krāsojums, tad otrā galā novieto visizturīgāko. Katras krāsvielas vieta skālā apzīmēta ar numuru. Pārbaudāmo krāsojumu novieto vienādos ar skālas krāsojumiem apstākļos, attiecoties pret zināmu agentu, un tad salīdzina, kuņa skālas numura pārmaiņām vistuvāk

ir pārbaudāmā parauga pārmaiņa. Ar šādu numuru tad arī novērtē tā izturību pret gaismu, ūdeni, mazgāšanu u. t. t. Parasti mazāko izturības pakāpi apzīmē ar 1, augstāko ar 5, bet gaismas izturības vērtējumos ar 8.

Krāsojumu ūdens izturības novērtēšanai tie salīdzināti ar vilnas krāsojumiem, ar: 1) briljantzaļo, 2) patentzilo A, un 3) palatina chromēto melno 6 B. Pārbaudāmās krāsotās dzijas sapin ar baltām kokvilnas un vilnas dzijām, lai krāsoto dziļu daudzums pret baltām būtu 2:1, un pīni tur 24 stundas ūdenī (1:40) 20° C temperatūrā. To pašu dara ar krāsotiem standartparaugiem. Vismazāk izturīgais (1) tad maina krāsu, un baltais materials nokrāsojas — atzīme 1; vidējais (2) krāsas toni nemaina, bet baltais materials vāji nokrāsojas — atzīme 3. Visizturīgākais krāsas toni nemaina, baltais materials nekrāsots — atzīme — 5.

Mazgāšanas izturību nosaka kokvilnas un vilnas dziļu klātbūtnē, pie kam tās vienādā svarā sapītas ar pārbaudāmiem krāsotiem paraugiem. Pīnes apstrādā 15 minūtes šķīdumā, kas satur litrā 10 gr neitralu marseļas ziepju un 0,5 gr kalcinētas sodas, vispirms 50° C, tad 80° C temperatūrā. Standartparaugi vilnai: 1) oranžā II, 2) patentzilā A, 3) palatina chromētā melnā 6B; kokvilnai: 1) chrizofenīns G, 2) patentzilā A, 3) palatina chromētā melnā 6B. Atzīmētā veidā apstrādātos paraugus izskalo, nospiež, izžāvē un rezultātus salīdzina sausā stāvoklī, novērtējot tos ar atzīmi 1, ja baltais materials stipri nokrāsojies, parauga krāsas tonis mainījies; ar atzīmi 3, ja baltais materials nekrāsots vai ļoti vāji krāsots, parauga tonis nemainīts, un ar atzīmi 5, ja baltais materials nav nemaz nokrāsojies, un parauga tonis nav nemaz mainījies.

Izturība pret alkalijām, kas atbilst izturībai pret ielas putekļiem un dubļiem, pārbaudīta, uzpilotot paraugam vājus kalija hidroksīda (1:100) un amonjaka (1:100) šķīdumus. Standartparaugi krāsoti ar: 1) ūdenszilo (krāsa stipri mainās, atzīme 1), 2) amarantu (krāsa maz mainās, atzīme 3), 3) palatina chromēto melno 6 B (krāsa nemainās, atzīme 5).

Skābes izturība pārbaudīta, apstrādājot ar baltu vilnas dziļu sapītos paraugus 1,5 stundas 90—92° C temperatūrā, sulā (1:70), kas satur 2,5 g NaHSO₄ litrā un kuņas F_H—1,465. Izskaloto un izžāvēto paraugu salīdzina ar standartkrāsojumiem: 1) chromēto dzeltāno D (baltā vilna nokrāsojusies, parauga krāsa mainījies, atzīme 1), 2) diamina sarkano B (baltā vilna maz krāsota, krāsas

Kodinātais	Krās- viela	Krāsa	Ūdens	Mazgāšana	Alka- lijas	Skābe	Berze	Gaisma
				50° 80°				
CuSO ₄	Virši <i>Calluna vulgaris</i>	brūna	3	3-3 3-3*	3	2	2	1
SnCl ₂		dzeltāna	5	3-3 3-3	5	2	1	1
FeSO ₄		t. brūna	5	5-5 5-5	3	1	3	3
KAl(SO ₄) ₂ . .		g. brūna	3	3-3 3-3	4	2	3	1
K ₂ Cr ₂ O ₇ . . .		brūna	5	4-4 4-4	3	2	1	2-3
CuSO ₄	Dzelt. pipenes <i>Authemis tinctoria</i>	brūna	5	4-5 3-4	3	2	3	1
SnCl ₂		dzeltāna	5	4-5 4-5	5	3	2	1
FeSO ₄		t. brūna	3	3-4 2-3	3	1	2	4
KAl(SO ₄) ₂ . .		dzeltāna	3	4-5 3-4	2	3	3	1
K ₂ Cr ₂ O ₇ . . .		brūna	4	3-5 3-4	5	1	1	2-3
CuSO ₄	Mežābeļu lapas <i>Malus communis</i>	brūna	3	3-4 3-4	3	1	3	1
SnCl ₂		dzeltāna	5	4-5 3-5	5	1	1	1
FeSO ₄		t. brūna	3	4-5 3-5	2	1	2	4
KAl(SO ₄) ₂ . .		g. brūna	3	3-5 3-4	2	1	3	1
K ₂ Cr ₂ O ₇ . . .		brūna	3	4-5 3-5	3	1	1	1-2
CuSO ₄	Suniši <i>Bideus tripartitus</i>	brūna	5	4-5 4-5	3	1	3	2-3
SnCl ₂		dzeltāna	5	4-5 3-5	4	2	1	1
FeSO ₄		brūna	5	4-5 4-5	3	1	3	4
KAl(SO ₄) ₂ . .		brūna	4	4-5 4-4	2	2	2	2
K ₂ Cr ₂ O ₇ . . .		brūna	5	5-5 5-5	5	2	3	1
CuSO ₄	Bērzu lapas <i>Betula verrucosa</i>	brūna	2	4-5 3-4	5	2	3	4
SnCl ₂		dzeltāna	5	4-5 3-5	5	2	2	1
FeSO ₄		t. brūna	3	4-5 3-5	4	1	3	4
KAl(SO ₄) ₂ . .		g. brūna	4	4-5 3-5	4	3	3	3-4
K ₂ Cr ₂ O ₇ . . .		brūna	4	4-5 4-5	5	1	3	3
KAl(SO ₄) ₂ . .		sarkan- brūna	2	3 2	5	1	3	2

* — Pirm. skaitl. vilna, otrs — kokvilna.

** Tumšāks.

izturība.

Krās- viela	Krāsa	Ūdens	Mazgāšana	Alka- lijas	Skābe	Berze	Gaisma
			50° 80°				
Sūņu skābenes <i>Rumex crispus</i>	brūna	4	4-5 3-3*	3	2	3	3
	dzeltāna	5	4-5 3-3	5	3	2	1
	pelēka	5	4-5 3-4	2	1	2	3
	brūna	5	4-5 3-5	5	4	3	2-3
	brūna	5	4-5 4-5	5	2	3	2
Alkšņu lapas <i>Alnus incana</i>	brūna	3	4-5 4-5	3	2	3	4
	dzeltāna	5	4-5 4-5	5	2	2	1
	zaļg. pelēka	5	4-5 3-4	2	1	1	4-5
	brūna	4	4-5 3-5	2	2	3	3
	brūna	4	4-5 3-5	5	2	2	3
Bērzu mizas <i>Betula verrucosa</i>	brūna	3	4-5 3-4	4	1	2	2. t**
	brūna	5	4-5 4-5	5	3	1	2. t
	pelēka	5	4-5 4-4	4	1	1	2. t
	brūna	5	4-5 4-5	3	1	3	2. t
	brūna	5	4-5 4-5	5	2	3	2-3
Alkšņu mizas <i>Alnus incana</i>	brūna	3	4-5 3-4	3	2	3	3. t
	dzeltāna	5	4-5 4-5	5	2	1	3. t
	pelēka	5	4-5 3-4	3	1	1	3. t
	brūna	4	4-5 3-4	5	2	2	3. t
	brūna	5	4-5 3-4	3	1	2	4-5
Ozola mizas <i>Quercus pedunculata</i>	brūna	3	4-5 3-4	4	1	3	4-5
	dzeltāna	4	4-5 4-5	5	2	1	t
	t. brūna	5	4-5 3-4	3	1	1	t
	dzeltāna	5	4-5 3-5	4	1	2	t
	zaļg. brūna	5	4-5 3-5	5	1	2	4-5
Madaru saknes <i>Galium verum</i>			Gaismas izt.: 1 — vāja, 8 — visaugstākā.				
			Berzes: 1 — vāja, 3 — laba				
			Citas: 1 — vāja, 5 — augstākā.				

tonis maz mainījies, atzīme 3), 3) alizarina melno WX ekstra (baltā vilna nekrāsota, krāsa nemainīta, atzīme 5).

Berzes izturība novērtēta, velkot baltu vilnas drēbi 10 reizes pār paraugu un novērtējot uzberzto krāsojumu uz baltās drēbes. Atzīme 1 — stipri noberžas, 2 — vidēji, 3 — maz noberžas.

Gaismas izturības pārbaudei izgatavoti standartkrāsojumi ar: 1) 3% indigotina Ia (877), 2) 1,5% ponso RR (82), 3) 2,75% amaranta (168), 4) 4,5% azoskābās sarkanās B (64), 5) 5% skābās violetās 4RN (871), 6) 2,5% diamina izturīgās F (343), 7) 7% antrachinona violetās 1 G, 8) indigo 2,4% sulfocianina GR ekstra dziļumā. Vilnas dziju krāsojumi ar šīm krāsvielām uztīti uz plāna saplākšņu dēlīša, tas gareniski līdz pusei pārsegts ar otru šaurāku dēlīti, un tad līdzās ar tāpat sagatavotiem pārbaudāmo krāsvielu krāsojumiem vienādu laiku vienādos apstākļos izlikti gaismā un turēti aiz loga stikla 6 mēnešus no novembra līdz nākamā gada maijam. Katra krāsojuma viena puse tad padota gaismas ietekmei, otra puse no tā aizsargāta. Pārbaudāmo paraugu pārmaiņas salīdzinātas ar standartparaugu krāsas maiņu, pie kam 1. standartparauga (vājākā) izturība atzīmēta ar 1, astotā (izturīgākā) ar 8. Ja tā tad pārbaudāmā parauga izturība atbilst, piem., trešajam standartparaugam, tad to atzīmē ar 3. Sedzamos dēlīšus laiku no laika noņem un aprauga pārmaiņas. Izrādījās, ka pēc 4 mēnešiem no standartparaugiem manāmi izbālējies tikai pirmais, no pārbaudāmiem piecpadsmit. Tie tad arī novērtēti ar atzīmi 1.

Izturības pārbaudes rezultāti pārskatāmi sakopoti tabulā.

Šī tabula rāda, ka ūdens izturība vislabākā ar alvas sālim kodinātiem krāsojumiem, vidēja ar dzelzs un chroma sālim un visliktākā ar vara un alumīnija sālim kodinātiem krāsojumiem.

Mazgāšanas izturība labāka pret kokvilnu nekā pret vilnu, lielāka 50° C nekā 80° C temperatūrā un lielāka ar chroma, alvas un dzelzs savienojumiem kodinātiem paraugiem nekā ar alumīnija un vara sāli kodinātiem.

Alkaliju izturība vidēja, dažiem paraugiem laba. Noteiktu atkarību no kodinātāja nevar konstatēt.

Skābes izturība zema (1—3), visvājākā ar dzelzi kodinātiem, relatīvi labāka ar alvu kodinātiem krāsojumiem.

Berzes izturība vāja ar alvu un chromu kodinātiem krāsojumiem, citiem vidēja (2—3).

Praktiski ļoti svarīga ir izturība pret gaismu, jo dabiskās krās-

vielas bieži ieteic dekoratīviem un daiļamatniecības izstrādājumiem. Pārbaudes rezultāti rāda, ka izmēģināto krāsojumu izturība nepārsniedz vidējo, bet tādu, kas to sasniedz, ir samērā maz. Relatīvi labāki krāsojumi dabūti ar dzelzs kodinātājiem.

Izmēģināts samērā neliels skaits vietējo dabisko krāsojamo materiālu. Iespējams, ka mūsu rīcībā nav bijuši visvērtīgākie, ka nav mums bijušas arī zināmas vislabākās metodes. Būtu ļoti vēlams, lai zinātniskās iestādēs nokļūtu tie materiāli un aizrādījumi, pie kuriem novēroti labi rezultāti.

Jau iegūtie rezultāti gan neattaisno to ļoti augsto dabisko krāsvielu vērtējumu, kādu bieži sastopam. Būtu pat jābrīdina no aizraušanās ar šādiem krāsojumiem tur, kur prasāma liela izturība, piem., mākslas un daiļamatniecības darinājumos. Vēl lielākā mērā jānoraida aizspriedums, it kā ar sintētiskām krāsvielām nevarētu sasniegt dažus krāsu toņus īsti latviskā gaumē. Gluži otrādi, ar sintētiskām krāsvielām tie sasniedzami daudz vieglāk un lētāk, pie kam reiz izstrādātie krāsojumi vienmēr praktiski pilnīgi reproducējami. Daudzas košās sarkanās nokrāsas, kuņu krāšņumu, latviskumu un gaumīgumu neviens neapšaubā, iegūtas tikai ar sintētiskām krāsvielām.

No otras puses būtu aplam celt šķēršļus dabisko krāsvielu pielietošanai, kur var iztikt ar mazākas izturības krāsojumiem. Neapšaubāmi ieteicams, lai ar šādu krāsošanu nodarbojas jaunatne, jo tās vingrinājumiem dabiskie materiāli viegli pieejami, šo materiālu vākšana un lietāšanas mēģinājumi ievērojami padziļina mūsu dabas pazīšanu, veicina vērošanas māku un var, sistemātiski vērojumus krājot, dot arī augsti vērtējamus atklājumus.

Izsaku sirsnīgu pateicību inž. ķīm. R. Kārklīņas jaunkundzei par rūpīgiem eksperimentāliem pētījumiem.

Literatūra: 1) C. Welmer, „Die Pflanzenstoffe“, II Aufl., B. I, 918. lpp.; 2) turpat, 1181. lpp.; 3) turpat 442. lpp.; 4) turpat 229. lpp.; 5) turpat 276. lpp.; 6) turpat 232. lpp.; 7) turpat 217. lpp.

Bez tam: M. P. Schutzenberger, „Matières colorantes“, II; Fr. Mayer, „Chemie der organischen Farbstoffe“; „Latvijas Saule“; M. Bielenstein, „Die altlettischen Farbmethode“; H. Rupe, „Die Chemie der natürlichen Farbstoffe“; G. Schultz, „Farbstofftabellen“, VII Aufl., B. I.

Iesniegts fakultātei 1940. g. 28. februārī.

Über die Echtheit einiger volkstümlicher Färbungen.

J. Auškāps.

(Mitteilung aus dem Textilchemischen Laboratorium der Universität Lettlands.)

In Zusammenarbeit mit Ing. Chem. Frī. R. Kārklīņa wurden 11 verschiedene örtliche pflanzliche Farbmaterialien, die in Lettland in der volkstümlichen Färberei gebraucht worden sind, auf die Echtheit ihrer Färbungen auf Wolle untersucht. Als Farbmateriale wurden *Calluna vulgaris*, *Authemis tinctoria*, *Galium verum* (Wurzel), *Malus cummunis* (Blätter), *Bidens tripartitus*, *Betula verrucosa* (Blätter), *Rumex crispus*, *Betula verrucosa* (Rinde), *Alnus incana* (Rinde und Blätter) und *Quercus pedunculata* (Rinde) angewandt. Die Färbungen wurden mit Extrakten der Pflanzenteile auf mit CuSO_4 , SnCl_2 , FeSO_4 , $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ vorgebeizten Wollgarn ausgeführt. Es wurde deren Wasser-, Wasch-, Alkali-, Säure-, Reib- und Lichtechtheit nach den üblichen Methoden bestimmt. Die Resultate sind aus der Tabelle zu ersehen.

Es ist eine verhältnismäßig geringe Anzahl von Farbmateriale untersucht worden. Die erhaltenen Resultate rechtfertigen keinesfalls die noch ziemlich weit verbreitete Ansicht, die Färbungen mit den Naturfarbstoffen seien echter als diejenigen, welche die synthetischen ergeben. Es ist aber von großem kulturgeschichtlichem Interesse die alten lettischen Färbmethoden wieder herzustellen.

KĪMIJAS FAKULTĀTES SERIJA V. 7.

Par dažiem Latvijas augšdevona dolomītiem
un tanīs atrastajiem apakšzemes ūdeņiem.

J. Ruments un P. Ermanis.

(Latvijas Universitātes praktiskās farmācijas laboratorijā, Rīgā.)

Mūsu sēravoti Ķemeru, Baldonē, Bārbelē, Kandavā un citur jau no seniem laikiem izpelnījušies plašu ievēribu ne tikai vietējos iedzīvotājos, bet uz šīm peldvietām braukuši meklēt veselību un atpūtu arī daudzi slimnieki no tālienes.

Labie panākumi dažādu slimību ārstēšanā ar mūsu sērūdeņiem pamudinājuši daudzus zinātniekus, sākot jau no 1795. g., piegriezt vērību šo ūdeņu ķīmiskajam sastāvam. Pirmajām analizēm, kuras izdarīja un aprakstīja 1795. g. J. H. E c k h o f f's un 1799. g. K. C. S c h i e m a n n's, drīzi vien sekoja daudzas citas. Lielī nopelni šai ziņā ir prof. J. K u p c i m, kas izmeklējis un aprakstījis gandrīz visus Latvijas mineralūdeņu avotus.

Pēdējos gados mūsu mineralavotu, it sevišķi mūsu sēravotu, pētīšanā nākuši klāt jauni apstākļi un jauni uzdevumi. Sakarā ar plašiem meliorācijas darbiem purvaino augsnu un purvu nosusināšanā, intensīvo purvu izmantošanu kūdras ražošanai, un beidzot arvien pieaugošo interesi dziļāko apakšzemes ūdeņu iegūšanai rūpniecības un mājāsaimniecības vajadzībām, svarīgs kļuvis jautājums par mūsu dabisko dziedniecības līdzekļu aizsardzību. Kā mineralavotu ūdens deva, tā arī ūdeņu ķīmiskais sastāvs var tikt nelabvēlīgi ietekmēti, ja avotu apkārtnē mākslīgi rada jaunus apstākļus virsējo ūdeņu iesūkšanas norisē, vai ar dziļurbumiem ienes traucējumus dabiskā apakšzemes ūdeņu cirkulacijā.

1937. g. izvirzījās jautājums par aizsardzības rajona nospraušanu Baldones sēravotam. Šinī sakarībā bija starp citu arī jānoskaidro, kādi apakšzemes ūdeņi, un no kurienes tie plūzdami nonāk

līdz avota iztekai. Attiecīgie darbi iespiesti Zemes bagātību pētīšanas instituta rakstos.

Ievērojot to, ka mineralūdeņu ķīmiskais sastāvs atkarīgs no to iežu ķīmiskā sastāva, kurus ūdens apskalo, radās arī nepieciešamība pēc vispusīgākām iežu ķīmiskām analizēm, lai pēc ūdeņos atrastām vielām varētu spriest par ūdens horizontiem un cirkulācijas virzieniem. Šis mūsu darbs tad arī veltīts it īpaši Baldones apkārtnes augšdevona dolomītiem un tānīs atrastiem apakšzemes ūdeņiem.

Latvijā zem leduslaikmeta veidotā kvartara nogulumiem, kas sastāv no smilts, grants un morēnmāla kārtām, guļ devona formācijas ieži. Devona ieži stipri izplatīti Eiropā un citos kontinentos; tie savu nosaukumu dabūjuši no Devonšīras apgabala, kas atrodas Anglijas dienvidrietumos. Devona formācijas slāņos izšķir: apakšdevona, vidusdevona un augšdevona horizontus, no kuriem Latvijā sastopami tikai vidusdevona un augšdevona nogulumu iežu horizonti. Pēc jaunākiem pētījumiem vidusdevonam pieskaita vienīgi veco sarkano smilšakmeni, kas aizņem apmēram $\frac{1}{3}$ no visas Latvijas subkvartarās virsmas, un atbilst ar savu faunu Old Red smilšakmenim Anglijā, kas Skotijā sasniedz 3000 m biezumu, bet Latvijas ainavās sastopamo smilšakmens horizontu biezums nepārsniedz 350 metrus. Viens sarkanā smilšakmens izplatības apgabals atrodas Latvijas ziemeļrietumos un labi atsedzas Gaujas un Amatas krastos. Tā robeža ar sekojošiem dolomītiem atrodas uz līnijas Pliskava-Rīga-Liepāja.

Otrs vidusdevona smilšakmens apgabals ir Latvijas dienvidaustrumos un atsedzas Daugavas krastos Pļaviņu, Kokneses, Avotiņkalna, kā arī Baložu krokas centrā, bez tam noerodētu kupolu vidū Lejas ciemā, Rānkas apkārtņē. Pēc Dalinkevičius'a 1932. g. un N. D e l l e s 1933. g. pētījumiem, smilšakmens dienvidus apgabala ziemeļu robeža, sākot Lietuvā no Ķedainiem, iet NO virzienā gar Kapišķiem uz Daugavu pie Jersikas, tālāk no Jersikas uz NO, tad pagriežoties SO virzienā tā iet W no Vitebskas starp Oršu un Mogiļevu un tālāk uz Čaņkovas pusi.

Starp abiem smilšakmens apgabaliem atrodas lēzena Latvijas devona mulda, kas pildīta ar augšdevonam piederošiem dolomītiem, ģipša slāņiem un jaunākiem smilšakmens nogulumiem. Nospraužot robežas minētai Latvijas devona muldai, kas pilnīgi sakrīt ar vidusdevona smilšakmens robežām, iegūstam skaidru pārskatu par

augšdevona slāņu izplatību Latvijā. Svarīgi aizrādīt, ka muldas rietumu galā vecais smilšakmens nepaceļas zemes virspusē, bet noliecas lielā dziļumā zem citu, jaunāko formāciju, slāņiem. Latvijas devona muldas dziļums ir dažāds, tā Jelgavā cauri augšdevona nogulumiem vecais smilšakmens uzurbts apmēram 200 m dziļumā, Rundālē 127 m dziļumā, pie Ķeguma tā dziļums ir 60 m, Baldonē 45 m, bet zem Kokneses pilsdrupām tas paceļas virs Dau-gavas ūdens līmeņa. Ir redzams, ka vecā sarkanā smilšakmens virsma nav līdzena, bet lēzeni sakrokota, ar ko ciešā sakarā stāv arī augšdevona slāņu nogulumi. Augšdevona slāņi netikvien no ģeoloģiskā viedokļa ieņem redzamu vietu Latvijas cieto iežu pamatā, bet ir svarīgs izejas materials dažādām rūpniecības nozarēm, un tiem ir liela nozīme pie sēravotu izcelšanās Latvijā. Latvijas augšdevona slāņos guļ ievērojamas zemes bagātības ar lielu praktisku nozīmi, un tie jau sirmā senatnē saistījuši ģeologu, tehnologu un balneologu uzmanību. Augšdevona slāņu izplatības apgabala garā ass atrodas uz līnijas Jaunlatgale-Jelgava, kurai tuvu N virzienā guļ Baldone, kas ievērojama jau no seniem laikiem ar sērūdeņradi saturošiem dziedniecības avotiem.

Jau 1797. g. Dr. med. Schiemann's izvedis ievērojamus pētījumus par Baldones sēravota ūdens ķīmisko sastāvu, vietas hidroloģiskiem un Baldones apkārtnes topografiskiem aptākļiem. Darba „Baldohn“, kas izdots 1799. g. Jelgavā, autors veltījis uzmanību Baldones apkārtnes īpatnējiem ģeoloģiskiem apstākļiem norādot, ka tā atrodas lēzenā ielejā, ko no ziemeļiem un dienvidiem ierobežo morēnas veidotās kalnu rindas. Bet stipri purvainās ielejas zemākā vietā atrodoties sērūdeni izverdošs avots, kas jau vairāku gadu simteņu laikā izārstējis ļoti daudzus slimniekus. Tuvākā apkārtne zem kūdras slāņiem guļot piritus saturošas smiltis un tām sekojot dolomiti ar zilganpelēkiem ģipša ieslēgumiem. Dr. med. Schiemann's sīkākus norādījumus par Baldones ģeoloģisko būvi nesniedz, bet piemin, ka Baldones apkārtne vairākās vietās sastopamas piritus saturošas smiltis.

Vēlāk Baldones apkārtne pētījumus izvedis kalnu inženieris K. Rugevičs, kurš 1891. gadā, sakarā ar sēravotu aizsardzības rajona noteikšanu, īsumā apraksta arī Baldones apkārtnes ģeoloģisko būvi. K. Rugevičs savus slēdzienus pamatojis uz Baldones apkārtne sastopamiem atsegumiem, kas labi parādās Iecavas apkārtne un Daugavas kreisā krastā no Bēržmentes līdz Tomei.

Uz Tautas labklājības ministrijas lūgumu, Zemes bagātību pētīšanas instituts no 1937.—1939. g. Baldones apkārtņē izvedis plašus ģeoloģiskus, hidroloģiskus un ķīmiskus pētījumus ar nolūku noskaidrot, vai meliorācijas darbi, kas izvedami Baldones apkārtņē, nevarētu atsaukties uz Baldones sēravota ūdens devu un ķīmisko sastāvu. Šo jautājumu atrisināšanai Zemes bagātību pētīšanas instituts Baldones apkārtņē izdarījis 19 dziļurbumus, kas atrodas 60—4200 m no Baldones sēravota. No tiem 4. un 15. urbums skar vidusdevona smilšakmeni, kas Baldonē atrodas apmēram 45 m dziļumā, bet lielākā daļa no urbumiem, nerasniedzot vidusdevona smilšakmeni, beidzas augšdevona *b* nodaļas dolomitos. Izdarītie dziļurbumi deva iespēju iepazīties ar Baldones apkārtnes ģeoloģisko būvi un iežu nogrupējumiem, kas izrādījās diezgan sarežģīta un bez plašākiem pētījumiem neatrisināma. Pamatojoties uz dziļurbumu profiliem, īsumā raksturosim arī Baldones apkārtnes ģeoloģisko būvi. Vidusdevona smilšakmeņi, kas zem Kokneses pilsdrupām paceļas virs Daugavas ūdens līmeņa, Baldones apkārtņē atrodas apmēram 45 m dziļumā; virs tiem guļ apmēram 18 metru biezi augšdevona *b* nodaļas dolomiti, kas nogūlušies tanī laikmetā, kad Latvijas devona muldā bangojusi jūra. Baldones apkārtņē *b* nodaļas dolomitu virsmu pārklāj dažāda biezuma zaļgani zilā māla slāņi, kas šķīr *c* nodaļas lagunāros nogulumus no *b* nodaļas dolomitiem. Dažus raksturīgus urbumu profilus skat. šī darba pielikumā.

Augšdevona *c* nodaļas ģeoloģiskā būve ir stipri komplicēta; te zilā māla slāņi mainās ar dolomitmerģeļiem un ģipšainiem dolomitiem. Starp zilā māla slāņiem dažās vietās sastopami iesārti vai arī pilnīgi balti šķiedru ģipša nogulumi ar zilgani pelēkiem konusveidīgiem celestīna marmorējumiem, kas sekundāri izkristalizējušies no kalcija sulfāta piesātinātiem ūdeņiem.

Atsevišķās *c* nodaļas lagunās sastopami arī biezi kārtainā ģipša nogulumi, kas bagāti ar bitumenvielām un liecina par ģipša nogulsnēšanos lagunās kopā ar duļķainām vielām. 5—7 m biezi kārtainā ģipša slāņi atrasti 7. un 11. urbuma vietā, bet 13. urbuma vietā *c* nodaļā sastopami tikai zilā māla nogulumi; iespējams, ka ģipšus te izskalojuši jau leduslaikmeta ūdeņi. Uz austrumiem no Baldones *b* nodaļas dolomiti ievērojāmi paceļas virs jūras līmeņa un līdz ar to stipri samazinās *c* nodaļas biezums. Te *c* nodaļā, kārtainā ģipša vietā, atrodas ar bitumenvielām bagāti ģipšaini mer-

ģeļi un dolomitmerģeļi ar pelnveidīga dolomita starpkārtām. Maksimālo biezumu, 21,5 m, *c* nodaļa uzrāda 16. urbuma vietā, kur to pārklāj tikai 6 m biezi leduslaikmetā veidotie kvartara nogulumi. Baldones apkārtņē virs *c* nodaļas parādās *d* dolomitu lēcveidīgās pārklāja kārtas, kā atliekas pēc leduslaikmeta deldēšanas procesiem. Tās sedz diluviali nogulumi, kas atkarībā no vietas apstākļiem ir dažāda biezuma un arī raksturīgi nogrupēti.

Sevišķi interesantu stāvokli Baldones ģeoloģiskā būvē ieņem *b* un *d* nodaļu dolomiti, kas radušies dažādos ģeoloģiskos laikmetos, un starp kuriem atrodas augšdevonam piederošā *c* nodaļa. Pētījumi par Latvijas augšdevona *b* un *d* nodaļu dolomitiem līdz šim izvesti vienīgi no ģeoloģiskā viedokļa, un tos klasificē pēc raksturīgās faunas, kas dolomitos atrodas pārakmeņojumu veidā, bet par minēto nodaļu iežu ķīmisko sastāvu sīkākāki pētījumi nav izvesti. Publicētos darbos pa lielākaļ daļai pieminēti dolomitu analīžu rezultāti un apgābalu nosaukumi, no kurienes ņemti dolomitu paraugi, kā, piemēram, Ziemeļvidzemes dolomits, Siguldas dolomits u. t. t., kādēļ arī noteikti nevar zināt, kādas nodaļas dolomitiem atbilst analīžu rezultāti.

Augšdevona *b* nodaļas dolomiti.

Lai gan Baldones apkārtņē visās urbuma vietās *b* nodaļas dolomiti nav caururbti, tomēr urbumi iedziļināti *b* nodaļas slāņos dažādos dziļumos, kādēļ varējam iegūt arī pārskatu par *b* nodaļas slāņu nogrupējumu un iežu ķīmisko sastāvu.

Izrādījās, ka *b* nodaļas ieži, ko ģeoloģijā apzīmē par *b* dolomitiem, nav viendabīgi dolomitu nogulumi, bet sastāv no atsevišķiem slāņiem ar dažādu ķīmisko sastāvu (skat. tabulas Nr. 1 un Nr. 2). Baldonē *b* nodaļas ieži atrodas apmēram 30 m dziļumā, pie Spodriņiem (urbums Nr. 6) apmēram 22 m, bet Kokneses apkārtņē tie atsedzas jau Daugavas krastos, kas norāda, ka zem Baldones esošie *b* nodaļas slāņi pakāpeniski krīt no Kokneses NW virzienā; bet starp Baldoni un Iecavu slāņi sāk krist ar slīpumu arī SW virzienā, jo Iecavas urbuma vietā *b* nodaļas ieži atrasti apmēram 94 m, bet Rundāles urbuma vietā apmēram 106 m dziļumā. Starp abiem slāņu noliekšanās virzieniem guļ *b* nodaļas iežu kroka, kuŗas garums un virziens nav vēl pilnīgi noskaidrots. Baldones apkārtņē *b* nodaļas iežu virsma nav līdzena, bet stipri sakrokota;

I. tabula.
Augšdevona *b* nodaļas merģelainu dolomitu un dolomitmerģeļu ķīmiskais sastāvs.

Urbumi Nr. Nr.	Iežu atrašanās vieta no zemes virsmas metros	Iežu virsmas slānveklis attiecībā pret j. l. metros	Analizēto paraugu atrašanās vieta no iežu virsmas metros	Iežu ķīmiskais sastāvs %								
				CaCO ₃	MgCO ₃	CaCO ₃ :MgCO ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	NaCl	CaSO ₄ ·2H ₂ O	H ₂ O 105° C temp.	Sālskābē nešķīstošais atlikums
18.	31,40	+1,43	0,12	44,29	36,47	1:0,98	0,62	0,03	0,06	0	0,30	18,20
11.	31,50	+0,63	0,44	49,46	39,73	1:0,95	0,46	0,08	0,06	0	0,10	10,02
8.	28,50	+2,49	0,48	49,49	39,70	1:0,95	0,50	0,05	0,06	0	0,15	10,04
17.	31,00	+0,89	0,80	49,76	39,79	1:0,95	0,63	0,35	0,16	0	0,43	8,72
18.	33,00	+1,43	1,12	48,67	39,29	1:0,96	0,64	0,52	0,06	0	0,24	10,46

13. urbuma vietā tā attiecībā pret j. l. ir — 10,06 m, 15. urbuma vietā — 1,26 m, 2. urbuma vietā + 6,77 m, bet 6. urbuma vietā + 7,83 m. Iežu krokas kā kalnu virsotnes paceļas *c* nodaļas slāņos, un tās sedz no visām pusēm lagunarie *c* nodaļas nogulumu. Baldonē augšdevona *c* nodaļas pamatā pa lielākai daļai atrodas zilā māla nogulumu, kādēļ arī *b* nodaļas iežu krokas ir veidotas no merģelainiem dolomitiem un dolomitmerģeļiem, kā tas redzams no tabulā Nr. 1 sakopotiem analīžu datiem.

Krokojumos virsējā *b* nodaļas slānī atrodas apmēram 3 m bieza merģelainu dolomitu kārtā, kuŗā devona mālu piejaukums līdz ar dziļumu pakāpeniski samazinās. Piemēram, 17. urbuma vietā (tab. Nr. 1 un Nr. 2), dziļumā no 0,80 m līdz 6,78 m, sālskābē nešķīstošais atlikums pakāpeniski samazinājās no 8,72% līdz 2,32%. Zem merģelainiem dolomitiem guļ apmēram 3 m biezs pelēki baltu dolomitu slānis ar ķieģeļsarkaniem dzelzs oksīda lāsojumiem. Minētie dolomiti vairākās vietās ir stipri saplaisājuši un uzrāda lielu porozitāti, kas stāv sakarā ar apakšzemes ūdeņu cirkulāciju, jo minētās vietas ir apakšzemes ūdeņu cirkulācijas ceļi. Tiem seko apmēram 3 m bieza zilgani pelēku, porozu dolomitu kārtā, kas *b* nodaļas iežu muldās, kādas konstatētas 7., 9., 13., 15. un 16. urbuma vietās, atrodas *b* nodaļas virsējā slānī. Lai gan *b* nodaļas iežu muldās, dolomitu virsmu sedz devona māla nogulumu, tomēr iežu virsējos nogulumā slāņos merģelainu dolomitu nav, bet ir tipiski zilgani pelēki *b* nodaļas dolomiti, kas liecina, ka te dolomitu veidošanās notikusi pavisam citos apstākļos, kā *b* nodaļas iežu krokās.

2. tabula.

Augšdevona b nodaļas dolomitu un merģelainu dolomitu ķīmiskais sastāvs.

Urbumi Nr. Nr.	Iežu ārējais izskats	Iežu atrašanās vieta no zemes virsmas metros	Iežu virsmas stāvoklis attiecībā pret j. l. metros	Analizēto paraugu atrašanās vieta no iežu virsmas metros	Iežu ķīmiskais sastāvs %																					
					CaCO ₃	MgCO ₃	CaCO ₃ : MgCO ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	NaCl	CaSO ₄ · 2 H ₂ O	H ₂ O · 105° C temp.	Sālskābē neskīstošais atlikums													
18.	Peļķebalti dolomiti ar ķieģel-sarkaniem iasojumiem.	35,20	+ 1,43	3,92	52,50	42,88	1 : 0,99	0,92	0,38	0,06	0	0,12	2,86													
17.														Peļķebalti dolomiti ar ķieģel-sarkaniem iasojumiem.	34,0	+ 0,89	3,78	54,84	36,90	1 : 0,80	0,68	0,24	0,10	0	0,50	6,48
17.																										
17.	Peļķebalti dolomiti ar ķieģel-sarkaniem iasojumiem.	37,0	+ 0,89	6,78	59,20	36,62	1 : 0,73	0,84	0,12	0,06	0	0,59	2,32													
13.														Zilganpelēki dolomiti.	39,25	- 10,06	0,11	52,19	41,41	1 : 0,94	0,52	0,47	0,16	0	0,12	4,92
9.																										
7.	Zilganpelēki dolomiti.	36,00	- 6,28	0,62	54,18	42,17	1 : 0,92	0,52	0,46	0,16	0	0,13	2,0													
13.														Zilganpelēki dolomiti.	40,0	- 10,06	0,86	55,49	39,55	1 : 0,84	0,51	0,27	0,29	0	0,35	3,36
15.																										
16.	Zilganpelēki dolomiti.	29,0	- 2,51	1,09	52,98	41,11	1 : 0,92	0,48	0,32	0,23	0	0,21	4,62													
11.														Zilganpelēki dolomiti.	33,60	+ 63	2,54	52,19	39,89	1 : 0,91	0,57	0,37	0,16	0	0,19	6,48
15.																										
13.	Peļķzili merģelaini dolomiti.	42,0	- 10,06	2,86	47,78	38,93	1 : 0,97	0,83	0,30	0,16	0	0,39	11,5													
16.														Peļķzili merģelaini dolomiti.	33,25	- 2,51	5,25	47,10	37,70	1 : 0,95	0,60	0,33	0,06	0	0,25	14,03
15.																										
15.	Peļķebalti dolomiti.	33,0	- 1,26	6,25	53,80	40,20	1 : 0,89	0,44	0,30	0,06	0	0,25	4,86													
15.														Peļķebalti dolomiti.	35,0	- 1,26	8,25	57,25	37,42	1 : 0,78	0,58	0,32	0,10	0	0,53	3,60
15.																										
15.	Peļķebalti dolomiti.	39,50	- 1,26	12,75	53,78	42,24	1 : 0,93	0,50	0,18	0,06	0	0,10	3,02													
15.														Peļķebalti dolomiti.	44,14	- 1,26	17,39	53,10	41,59	1 : 0,93	0,92	0,14	0,06	0	0,30	3,74

Zilgani pelēkie dolomiti satur natrija chlorida ieslēgumus, kuŗus vēl līdz šim laikam nav paspējuši izskaloť apakšzemes ūdeņi. Vislielākā natrija chlorida koncentrācija atrasta 16. un 13. urbuma vietā, kur dolomiti satur 0,23—0,29% NaCl.

Zem zilgani pelēkiem dolomitiem atrodas apmēram 1 m bieža pelēki zilu merģelainu dolomitu kāŗta, kas 16. urbuma vietā ir stipri saplaisājusi. Tiem seko pelēkibalti dolomiti ar ķieģeļsarkaniem lāsojumiem, kas apmēram 3 m virs vidusdevona smilšakmens sarkanos lāsojumus vairs nesatur. Analīžu dati sakopoti tabulā Nr. 2.

Baldones apkārtnē *b* nodaļas ieži satur no 2—19% devona māla piejaukumus un stipri atšķiŗas no normaldolomitiem, kas ir kalcija un magnija karbonātu dubultsavienojums ar kalcija un magnija karbonātu molekularo attiecību 1:1, un satur 54% kalcija un 46% magnija karbonāta. Salīdzinot *b* nodaļas dolomitus ar normaldolomitiem, redzam, ka te kalcija un magnija karbonātu molekulara attiecība ir dažāda un stipri atkarīga no iežu sastāva un atrašanās vietas ģeoloģiskā būvē. Baldones apkārtnē *b* nodaļas dolomitos uz 1 molekulu kalcija karbonāta ir no 0,73—0,99 molekulu magnija karbonāta, tas ir dolomiti satur vairāk kalcija karbonāta nekā magnija karbonāta. Tā nav nejauša parādība, bet ir raksturīga Latvijas devona muldas dolomitu īpašība, kas sevišķi spilgti izpaužas pie Baldones apkārtnes augšdevona *b* nodaļas dolomitiem.

Konstatējām, ka meģelainos dolomitos un dolomitmerģeļos uz katru molekulu kalcija karbonāta ir no 0,95—0,98 molekulu magnija karbonāta, bet dolomitos no 0,73—0,99. Tā tad ieži, kas satur lielākus devona māla piejaukumus, uzrāda mazākas kalcija un magnija karbonātu molekularo attiecību svārstības nekā īstie *b* nodaļas dolomiti. Normaldolomitiem tuvu stāvoši dolomiti atrasti vienīgi 18. urbuma vietā 35,20 m dziļumā, kur dolomiti satur 52,50% CaCO₃ un 42,88% MgCO₃ ar kalcija un magnija karbonātu molekularo attiecību 1:0,99. Augšdevona *b* nodaļas dolomitos kalcija un magnija karbonāta molekularo attiecību svārstības nav uzskatāmas kā primārās dolomitu veidošanās sekas, bet stāv ciešā sakarā ar apakšzemes ūdeņu cirkulāciju un ir sekundārās dolomitu pārveidošanās rezultāts, ko izdevās noskaidrot ar sistematiskiem pētījumiem.

Augšdevona *b* nodaļas dolomitā atrastie apakšzemes ūdeņi.

Ar ģeoloģiskiem, hidroloģiskiem un ķīmiskiem pētījumiem, kas izdarīti no 1937.—1939. g., noskaidrots, ka Baldones apkārtnē *b* un *d* nodaļu dolomiti ir bagāti ar dažāda ķīmiskā sastāva apakšzemes ūdeņiem. Vairākās vietās tie atrodas zem liela spiediena un parādās urbuma vietās kā artēziski ūdeņi ar ūdens devām no 30—820 litriem stundā, un satur CaCO_3 no 1,7488—1,9131 g litrā. Sevišķi tas sakāms par tiem urbumiem, kas skar dolomīta krokas, kā, piemēram, 2., 3. un 6. urbumā. 7., 9. un 13. urbuma vietās, kas skar dolomīta muldas, *b* nodaļā atrastiem apakšzemes ūdeņiem ūdens deva ir tikai 0,6 litri stundā, un tie satur CaSO_4 no 0,4790—0,8106 litrā. Analītiskie dati par *b* nodaļas iežiem un apakšzemes ūdeņiem, kas atrasti iežos, sakopoti tabulā Nr. 3.

Salīdzinot Baldones apkārtnē *b* nodaļas iežos atrasto apakšzemes ūdeņu un iežu ķīmiskās analīzes, ūdeņu un iežu ķīmiskā sastāvā redzam lielu atšķirību. Visās urbuma vietās *b* nodaļas ūdeņi satur kalcija un magnija sulfātus, bet *b* nodaļas ieži tos nesatur. Kalcija un magnija sulfāta iekļūšana *b* nodaļas ūdeņos stāv ciešā sakarā ar apakšzemes ūdeņu cirkulāciju, jo Baldones apkārtnē uz ūdens spiediena diferences pamata *c* nodaļas ģipšainie apakšzemes ūdeņi viegli iekļūst *b* nodaļas dolomītos, kur apakšzemes ūdeņu cirkulācija ir stipri sarežģīta un notiek īpatnējos apstākļos.

Augšdevona *b* nodaļas ieži nesastādās no nepārtrauktām dolomītu nogulumu kārtām, bet dolomīti mainās ar merģelainiem dolomītiem, kādēļ arī nogulumu kārtas ir bieži krokotas un saplaisājušas kā horizontālā, tā arī vertikālā virzienā. Horizontālās plaisas ir radušās tanīs vietās, kur dolomītu kārtā izbeidzas un iesākas cita sastāva ieži. Sakarā ar to dolomītu merģeli ir šķelti biezos blukos, merģelaini dolomīti atsevišķos gabalos un plāksnēs, bet dolomīti biezos monolītos.

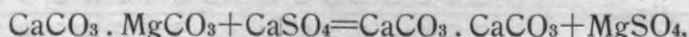
Galvenā apakšzemes ūdeņu cirkulācija *b* nodaļas iežos notiek saplaisājušu merģelainu dolomītu slāņos, kas konstatēti 2., 3. un 6. urbuma vietās; te artēziskie ūdeņi uzrāda lielas ūdens devas un satur kalcija sulfātu, kas arī liecina, ka ūdeņi pirms iekļūšanas merģelaino dolomītu plaisās ir apskalojuši ģipša nogulumus *c* nodaļā. Nesaplaisājušu dolomītu slāņos apakšzemes ūdeņu cirkulācija notiek tikai caur dolomītu porām, sakarā ar to arī 7. un 9.

4. tabula.
Augšdevona c nodaļas apakšzemes ūdeņu ķīmiskais sastāvs.

Urbumi Nr. Nr.	Iežu atrāšanās vieta no zemes virsmas m, kur ņemti ūdens paraugi	Ūdens horizontu augstumi, metros virs jūras līmeņa	Ūdeņu ķīmiskais sastāvs g/litrā							
			CaSO ₄	MgSO ₄	Ca(HCO ₃) ₂	Mg(HCO ₃) ₂	Fe(HCO ₃) ₂	NaCl	NaNO ₃	H ₂ S
1.	14,50	+11,83	0,8168	0	0,0764	0,0788	0,0022	0,0029	0	0
1.	21,50	+ 4,83	1,7746	0	0,1509	0,0192	0,0131	0,0226	0,0006	0
2.	15,45	+10,12	1,5492	0	0,1342	0,0952	0	0,0007	0	0
3.	20,50	+ 6,26	0,8630	0	0,1723	0,0240	0,0009	0,0116	0,0003	0
6.	16,10	+13,66	1,4042	0	0,3805	0,1343	0	0,0066	0	0
7.	23,7	+ 5,20	1,9147	0	0,0802	0,1657	0	0,0034	0	0
9.	26,32	- 2,23	0,6376	0,1244	0	0,0884	0	0,0066	0,0009	0
20.	15,00	+13,00	1,8771	0	0,3256	0,1989	0	0,0029	0	0,0078
21.	17,00	+13,00	1,7790	0	0,1294	0,1865	0	0,0028	0	0,0093

urbuma vietās atrastiem arteziskiem ūdeņiem ūdens deva ir tikai 0,6 litri stundā.

Ģipšaini c nodaļas apakšzemes ūdeņi (skat. tabulu Nr. 4), sūkdami caur dolomitu porām, radījuši dolomitos dziļas pārmaiņas, kādēļ tie arī vairs neatbilst normaldolomitu ķīmiskam sastāvam. Visās urbumu vietās, kur apakšzemes ūdeņi satur magnija sulfātu (skat. tabulu Nr. 3), dolomitos strauji pieaug kalcija karbonāta, bet samazinās magnija karbonāta procentuālie daudzumi, kas norāda, ka starp ūdeni izšķīdušo kalcija sulfātu un dolomitu sastāvā esošo magnija karbonātu pakāpeniski notiek apmaiņas reakcija,



kuņas rezultātā dolomitos notiek pārkristalizēšanas process. Dolomitos magnija karbonāta vietā no ģipšainiem apakšzemes ūdeņiem, kas cirkulē pa iežu porām, apmaiņas reakcijā pakāpeniski rodas kalcita kristāli; bet magnijs pāriet ūdens šķīdumā, tādēļ arī ģipšaino apakšzemes ūdeņu cirkulācijas ceļos dolomiti ir stipri porozi, ar rupjkrīstisku strukturu, un sastāv pa lielākai daļai no kalcita kristāliem.

Sevišķi intensīvi dolomitu pārkristalizēšanas procesi ir norītējuši Rundāles apkārtnes b nodaļas dolomitos; te dolomiti

ģipšaino apakšzemes ūdeņu cirkulācijas ceļos satur 93,24% kalcija un tikai 3,41% magnija karbonāta, tas ir kalcija un magnija karbonāta molekularā attiecība ir 1:0,04. Minētiem dolomītiem ir rupj-kristaliska struktūra, un tie stipri atšķiras no smalkkristaliskiem dolomītiem, kur kalcija un magnija karbonātu molekularā attiecība ir 1:0,99, tuvojoties normaldolomītu ķīmiskam sastāvam.

Merģeļainos dolomītos, kas Baldones apkārtnē satur devona māla piejaukumus nevienmērīgā sadalījumā, apakšzemes ūdeņu cirkulācija pa iežu porām nenotiek, bet ūdeņi, cirkulēdami pa vietām, kur ieži satur maz devona māla piejaukumu, merģeļainos dolomītos radījuši tārpveidīgas ejas, kuņu sienas ir aplātas ar ļoti sikiem kalcīta kristāliem. Pārējā iežu masā, sakarā ar devona māla ūdens necaurļaidošām īpašībām, nekādas pārkristalizēšanas parādības nav konstatējamas. Sakarā ar to merģeļainos dolomītos kalcija un magnija karbonāta molekularās attiecībās svārstības ir mazākas nekā īstos *b* nodaļas dolomītos.

Magnija sulfāta izcelšanās Latvijas sārmzemju mineralūdeņos, kā tas tagad noskaidrojies, notiek *b* nodaļas dolomītos, kur kalcija sulfātu saturošu apakšzemes ūdeņu ietekmē notiek *b* nodaļas dolomītu pārkristalizēšanas procesi.

Līdz šim Latvijas dolomītos konstatēto kalcija un magnija karbonātu molekularo attiecību svārstību uzskatīja par primārās dolomītu veidošanās īpatnību, jo daudzi analīžu dati liecināja, ka Latvijas devona muldas dolomītos uz 1 molekulu CaCO_3 ir 0,88—0,99 molekulu MgCO_3 . Normaldolomītiem tuvu stāvošus iežus uzskatīja kā CO_2 ietekmē pārveidotus dolomītus, jo ūdeņi, kas satur ogļskābi, vairāk šķīdinot kalcija nekā magnija karbonātu. Ieži, pakāpeniski zaudējami CaCO_3 pārākumu, tādā veidā pēc ķīmiskā sastāva tuvojoties normaldolomītiem.

Lai noskaidrotu, kādas sastāvdaļas un kādos daudzumos no *b* nodaļas iežiem šķīst CO_2 saturošā ūdenī, *b* nodaļas dolomītus apstrādājām ar destilētu ūdeni, kas saturēja 180 mg CO_2 litrā. Dati par iežu šķīstamību CO_2 saturošā ūdenī sakopoti tabulā Nr. 5.

Kā no tabulas redzams, tad augšdevona *b* nodaļas dolomītiem ir lielāka šķīstamība ogļskābi saturošā ūdenī nekā merģeļainiem dolomītiem, kas satur vairāk devona māla piejaukumus. No dolomītiem kā galvenās sastāvdaļas ogļskābi saturošā ūdenī izšķīst kalcija un magnija karbonāti, kas šķīdumā uzrāda tādu pašu kalcija un magnija karbonāta molekulu-

5. tabula.
 Augšdevona b nodalās ieži un ūdeņi, kas iegūti, iežus apstrādājot ar CO₂ saturošu destilētu ūdeni.

Urbumi Nr. Nr.	Iežu atrašanās vietas dziļums metros, skaitot no zemes virsmas	Iežu ķīmiskais sastāvs % ⁰							Ūdeņu ķīmiskais sastāvs g/litrā							
		CaCO ₃	MgCO ₃	CaCO ₃ :MgCO ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	NaCl	CaSO ₄ ·2H ₂ O	H ₂ O 105° C temp.	Sālskābē neskt- stosais atlikums	Ca(HCO ₃) ₂	Mg(HCO ₃) ₂	CaCO ₃ :MgCO ₃	Fe(HCO ₃) ₂	CaSO ₄ ·2H ₂ O	MgSO ₄
7.	36,00	54,18	42,17	1:0,92	0,52	0,46	0,16	0	0,13	2,0	0,1940	0,1610	1:0,92	0	0	0,0030
9.	33,40	54,11	42,19	1:0,92	0,52	0,44	0,17	0	0,10	2,30	0,1982	0,1640	1:0,92	0	0	0,0058
11.	33,60	52,19	39,89	1:0,91	0,57	0,37	0,16	0	0,19	6,48	0,1331	0,1101	1:0,91	0	0	0,0024
13.	40,00	55,49	39,55	1:0,84	0,51	0,27	0,29	0	0,35	3,36	0,2330	0,1777	1:0,84	0	0	0,0059
13.	42,00	47,78	38,93	1:0,97	0,83	0,30	0,16	0	0,39	11,5	0,1151	0,1033	1:0,97	0	0	0,0024
15.	35,00	57,25	37,42	1:0,78	0,58	0,32	0,10	0	0,53	3,60	0,1642	0,1138	1:0,78	0	0	0,0010
15.	39,50	53,78	42,24	1:0,93	0,50	0,18	0,06	0	0,10	3,02	0,1940	0,1641	1:0,93	0	0	0
16.	29,00	52,98	41,11	1:0,92	0,48	0,32	0,23	0	0,21	4,62	0,1542	0,1280	1:0,92	0	0	0,0060
17.	34,00	54,84	36,90	1:0,80	0,68	0,24	0,10	0	0,50	6,48	0,1490	0,1082	1:0,80	0	0	0,0010
17.	37,00	59,20	36,62	1:0,73	0,84	0,12	0,06	0	0,59	2,32	0,2221	0,1476	1:0,73	0	0	0,0010
18.	35,20	52,50	42,88	1:0,99	0,92	0,38	0,06	0	0,12	2,86	0,3074	0,2755	1:0,99	0	0	0,0005

laro attiecību, kādā tie atrodas iežos. Sakarā ar to arī jāsecina, ka ogļskābi saturošie apakšzemes ūdeņi, sūkdamies caur dolomitu plaisām un porām, izšķīdina kalcija un magnija karbonātus tādā molekulārā attiecībā, kādā tā ir dolomitos. Dzelzs savienojumi ogļskābes ūdenī nepāriet, kādēļ arī dolomiti nav uzskatāmi par tiem iežiem, kas apakšzemes ūdeņos radītu dzelzs bikarbonātus. Dzelzs bikarbonāti, atkarībā no ūdens cirkulācijas, apakšzemes ūdeņos varētu iekļūt no vidusdevona smilšakmeņiem vai arī kvartara nogulumiem.

Augšdevona *d* dolomiti un tanīs atrastie apakšzemes ūdeņi.

Augšdevona *d* nodaļas dolomiti *Baldones* tuvākā apkārtnē nekur neatsedzas, bet guļ zem vairāk vai mazāk biezas kvartarā noguluma segas un pārklāj *c* nodaļas iežus tikai atsevišķās vietās. Te *d* nodaļas dolomiti stipri cietuši no leduslaikmeta šļūdoņiem, kas dažās vietās tos pilnīgi nobrāzuši, bet citur atkal palikuši tikai apakšējie *d* nodaļas horizontu ieži. Analitiskie dati par šiem dolomitiem sakopoti tabulā Nr. 6 (sk. nāk. lpp.).

Visi *d* nodaļas horizonta ieži atrasti tikai 13. urbuma vietā un sastāv no ļoti cietiem gaišpelēkiem sīkkristalu strukturas dolomitiem.

9. urbuma vietā atrodas *d* nodaļas apakšējie slāņi, jo virsējās noguluma iežu kārtas ledus laikmeta šļūdoņi pilnīgi nobrāzuši, un palikusi vienīgi pelēkbalta sīkkristala strukturas dolomitu kārtā, kas guļ *d* nodaļas pamatā. Te dolomitos uz 1 molekulu CaCO_3 ir no 0,93—0,99 molekulu MgCO_3 . Arī 15. urbuma vietā palikusi tikai pelēkbalto dolomitu kārtā, kur iežos uz vienu molekulu CaCO_3 ir no 0,16—0,91 molekula MgCO_3 . Minētās vietās pa *d* nodaļas iežiem cirkulē kalcija sulfātu saturoši *c* nodaļas apakšzemes ūdeņi, un dolomiti uzrāda dziļākos slāņos zemu magnija karbonāta saturu.

Apakšējā *d* nodaļas horizontā dolomiti pa lielākai daļai ir kaļķaini, kas vairākās urbumu vietās ir atrasti arī kā virsējie slāņi. Augšdevona *d* nodaļas ieži ir jaunāku ģeoloģisku laikmetu seklas jūras nogulumu, kas atšķiras no *b* nodaļas dolomitiem netikvien ar slāņu atrašanās vietu ģeoloģiskā būvē, bet arī ar savu ķīmisko sastāvu un fizikalām īpašībām. Tie satur maz alumīnija un dzelzs savienojumu, bet kalcija un magnija karbonātu molekulāro attiecību svārstības vietās, kur plūst kalcija sulfātu saturošie apakšzemes ūdeņi, konstatētas tādas pašas kā *b* nodaļas dolomitos. Arī šeit ūdeņi, tāpat kā *b* nodaļas dolomitos, satur magnija sulfātu.

Urbumi Nr. Nr.	Analizēto paraugu at- rašanās vieta no zemes virsmas metros	Iežu virsma attiecībā pret j. l. metros	Analizēto paraugu at- rašanās vieta no iežu virsmas metros	Iežu ķīmiskais sa					
				CaCO ₃	MgCO ₃	CaCO ₃ :MgCO ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	NaCl
9.	10,20	+13,93	0,04	53,02	44,44	1:0,99	0,18	0,06	0
9.	11,50	+13,93	1,34	52,41	42,02	1:0,95	0,33	0,28	0,16
9.	14,00	+13,93	3,84	54,34	42,66	1:0,93	0,33	0,13	0,16
13.	15,38	+13,83	1,55	53,87	43,42	1:0,97	0,36	0,24	0,23
13.	17,30	+13,83	3,47	53,25	44,22	1:0,99	0,26	0,04	0,10
13.	19,20	+13,83	5,35	53,73	43,42	1:0,96	0,36	0,06	0,16
13.	23,00	+13,83	9,10	54,36	41,18	1:0,89	0,34	0,54	0,16
15.	5,50	+20,99	1,0	54,61	41,55	1:0,91	0,40	0,10	0,16
15.	6,20	+20,99	1,70	79,54	10,64	1:0,16	0,35	0,15	0,16

Kopsavilkums.

Sakarā ar jautājumu par Baldones sēr-
avota izcelšanos darbā tuvāki aprakstīti un
izmeklēti Baldones apkārtnes augšdevona *b*
un *d* nodaļu ieži, kā arī dažādu horizontu
ūdeņi, kas tanīs cirkulē.

Augšdevona *b* nodaļas ieži, ko ģeoloģijā
apzīmē par *b* dolomitiem, nav viendabīgi do-
lomitu nogulumu, bet tie sastāv no atseviš-
kiem slāņiem ar dažādu ķīmisku sastāvu. Tie
satur no 2—19% devona māla piejaukumus un
bieži stipri atšķiras no normaldolomitiem,
kuņos kalcijs un magnijs karbonātu molekulu
attiecība ir 1:1. Baldones apkārtnes *b* dolo-
mitos šī molekulu attiecība svārstās no 1:0,73
līdz 1:0,99.

Augšdevona *b* nodaļas dolomitos atrasto
ūdeņu analīzes pierādīja, ka ūdeņi pirms ie-
klūšanas šajos dolomitos apskalojuši *c* noda-
ļas ģipša nogulumus, jo satur no 0,4790 līdz
1,9274 g CaSO₄ litrā. Šie ūdeņi, sūkdami caur
dolomitu porām, radījuši dolomitos dziļas

bula.
tanīs atrastie apakšzemes ūdeņi.

stāv s %		Ūdeņu ķīmiskais sastāvs g/litrā							
H ₂ O 105° C temp.	Sālskābē nešķīstošais atlikums	Slāņa biezums metros, no kura ņemts ūdens paraugs	Ca(HCO ₃) ₂	Mg(HCO ₃) ₂	CaSO ₄	MgSO ₄	Fe(HCO ₃) ₂	NaCl	H ₂ S
0,15	2,08	10,16—14,30	0	0,1378	0,1437	0,0117	0	0,0132	0
0,60	3,92								
0,50	1,78	17,0	0,1953	0,0867	0	0	0	0,0099	0
0,09	1,66								
0,10	2,02								
0,05	2,06								
0,07	3,10	4,50—6,60	0	0,1324	0,5230	0,1423	0	0,0185	0
0,39	2,60								
0,20	8,90								

pārmaiņas, jo starp ūdenī izšķīdušo kalcija sulfātu un dolomitu sastāvā esošo magnija karbonātu pakāpeniski notikusi apmaiņas reakcija. Ar to arī izskaidrojamas parādības: 1) ka dažās *b* dolomita kārtās kalcija un magnija karbonāti vairs neatrodas molekulārās attiecībās; 2) ka dolomitos sastopami kalcīta kristāli, un 3) mūsu rūgtos sārmzemju metālu mineralūdeņos atrodams magnija sulfats.

Ogļskābi saturoši ūdeņi izšķīdina no dolomitiem kalcija un magnija karbonātus tādā molekulārā attiecībā, kādā tie atrodas dolomitos. Sakarā ar to nevar būt pareizs uzskats, ka normaldolomitiem tuvu stāvošie ieži ir ogļskābes ietekmē pārveidoti pirmatnējie dolomiti, kuŗos kalcija un magnija karbonātu molekuluattiecība neesot 1:1. Novērojumi Baldonē un Rundālē norāda, ka kalcija sulfātu saturošie ūdeņi ir tie, kas no normaldolomitiem izskalo magniju, tā paaugstinot dolomitos kalcija karbonāta saturu.

Iesniegts fakultātei 1940. g. 28. februārī.

Über einige Dolomite des Oberdevons in Lettland und das darin gefundene Wasser.

J. Ruments und *P. Ermanis*.

(Laboratorium der praktischen Pharmazie der Universität in Riga.)

Zusammenfassung.

Schon seit alters her haben unsere Schwefelquellen in Kēmeri, Baldone, Bārbele, Kandava und andererorts die größte Beachtung bei den örtlichen Bewohnern gefunden. Auch von weither kamen Leidende und Kranke um in diesen Kurorten Genesung und Erholung zu finden.

Die überaus guten Heilerfolge mit unseren Schwefelwässern bei verschiedenen Krankheiten, veranlaßten viele Wissenschaftler sich mit der Untersuchung der chemischen Zusammensetzung des Wassers zu befassen. Den ersten Analysen, welche von J. H. Eckhoff im Jahre 1795 und K. C. Schiemann im Jahre 1799 ausgeführt und beschrieben wurden, folgten alsbald eine Reihe anderer. Große Verdienste erwarb sich in dieser Hinsicht Prof. J. Kupcis, welcher fast alle Mineralquellen Lettlands untersucht und beschrieben hat.

In letzter Zeit erweiterte sich die Forschungsarbeit an den Mineralquellen, insbesondere den Schwefelquellen, durch Hinzutreten verschiedener neuer Umstände und Aufgaben.

Im Zusammenhang mit weitgehenden Meliorationsarbeiten zur Trockenlegung von Sümpfen, die intensive Torfausbeute und nicht zuletzt das wachsende Interesse an der Ausnutzungsmöglichkeit der tieferen unterirdischen Gewässer für Industrie und Wirtschaft, veranlaßten die Frage des Schutzes unserer natürlichen Heilmittel zu erörtern. Die Menge und auch die chemische Zusammensetzung des zutage tretenden Mineralwassers kann durch verschiedene künstlich geschaffene Umstände in der Umgegend der Quelle nachteilig beeinflußt werden; auch Tiefbohrungen können Störungen in den natürlichen Lauf des unterirdischen Wasserstromes hineinbringen.

So wurde dann im Jahre 1937 Absteckung einer Schutzzone für die baldonische Schwefelquelle vorgeschlagen.

Im Zusammenhang damit mußten unter anderem die Zugehörigkeit und Zuflußwege des Quellwassers festgestellt werden. Die Ergebnisse dieser Arbeit sind in den Schriften des Institutes für Forschung des Bodenreichtums Lettlands veröffentlicht worden.

Um sich ein vollständiges Bild aus der im Mineralwasser gefundenen chemischen Zusammensetzung, deren Bestand von den durchflossenen Erdschichten abhängig ist, von den Horizonten und Strömungsrichtungen des Wassers machen zu können, ist auch eine umfassende Analyse der Erd- resp. Gesteinschichten notwendig.

Im Zusammenhang mit der Frage über die Entstehung der Schwefelquelle Baldone sind in dieser Arbeit die Gesteinschichten *b* und *d* des Oberdevons wie auch die darin horizontal strömenden Gewässer untersucht und beschrieben worden.

Die Gesteinschichten *b* des Oberdevons, welche geologisch mit *b*-Dolomit bezeichnet werden, sind nicht gleichmäßige Ablagerungen, sondern bestehen aus Schichten verschiedener chemischer Zusammensetzung. Sie enthalten 2—19 v. H. Beimengungen von devonischem Lehm und unterscheiden sich oft vom normalen Dolomit, in welchem sich die Kalzium- und Magnesiumkarbonatmoleküle wie 1:1 verhalten. Das Verhältnis des *b*-Dolomits der baldonischen Umgegend schwankt zwischen 1:0,73 und 1:0,99.

Die Analysen des im Oberdevon gefundenen Wassers beweisen, daß dasselbe vor Eintritt in diese Schichten zuerst die Gipsablagerung der Schicht *c* durchflutet, da im Wasser ein Gehalt von 0,4790 bis 1,9131 g Kalziumsulfat pro Liter enthalten ist.

Kohlensäurehaltige Wässer lösen das im Dolomit enthaltene Kalzium- und Magnesiumkarbonat in demselben molekularen Verhältnis, wie es im Dolomit enthalten ist.

Das Wasser hat beim Durchsickern in der chemischen Zusammensetzung des Dolomits große Veränderungen hervorgerufen, da das im Wasser gelöste Kalziumsulfat und das im Dolomit enthaltene Magnesiumkarbonat miteinander reagieren. Dadurch lassen sich folgende Erscheinungen erklären:

- 1) daß in einigen Schichten des *b*-Dolomits sich das Kalzium- und Magnesiumkarbonat nicht im molekularen Verhältnis finden;

- 2) daß im Dolomit Kalzitkristalle zu finden sind;
 3) daß in den bitteren Alkalierdmetall-Mineralwässern Magnesiumsulfat zu finden ist;

Daraus ergibt sich, daß die bisherige Auffassung falsch ist, die dem Normaldolomit nahestehenden Gesteine seien durch die Einwirkung von Kohlensäure verändertes primäres Dolomit, in welchem das Verhältnis von Kalzium- und Magnesiumkarbonat nicht wie 1:1 ist.

Die Beobachtungen, die in Baldone und Rundäle gemacht worden sind, weisen darauf hin, daß es das Kalziumsulfat enthaltende Wasser ist, welches aus dem Normaldolomit das Magnesium ausspült und damit den Kalziumkarbonatgehalt des Dolomits vergrößert.

LITERATURA.

1. J. H. Eckhoff, Beschreibung des Baldonschen und Barberschen Mineralwassers, 1795, Mitau.
2. Dr. med. K. Ch. Schiemann, Baldohn, 1799. g.
3. N. Delle, 1935. g., Zemgales līdzenuma, Augšzemes un Lietuvas devona nogulumi. Latvijas Universitātes raksti. Mat. un dabaszin. fak. ser. II, 5., 105. lpp.
4. K. Rugevič, 1891. Opredeļenije okrugov ochrani Kemmerskich, Baldonskich, Druskenikskich i Cechocinskich istočnikov mineralnich vod. Gorn. žurnal. T. II, St. Peterb., 125.—142. lpp.
5. E. Rosenstein, Charakterisierung und Gruppierung der Schichten von Gipsfundorten im Gebiet Stopiņi-Salaspils-Nāvēssala.
6. E. Kraus, Die Geschichte des Devons in Livland. Latvijas Universitātes raksti. Mat. un dab. zin. fak., serija I, 6. 1929. g.
7. Gutmanis, Jaunie dati Daugavas ielejas ģeoloģijai. T. Z. Nr. 24, 358.—359. lpp.
8. Finanču ministrija 1926. g. (The Latvian Ministry of Finance). — The Projected Hydro-Electric Power Development on the River Daugava at Dole near Rja. (Transl. from T. Z. 1926. Nr. 5—24; 1927. Nr. 1, 2, 23—24.)
9. C. Grewingk, Geol. von Liv- und Kurland, Archiv f. d. Naturkunde Liv-, Est- und Kurlands; I Serie. Bd. II, 1861, S. 738 etc.
10. G. Sodoffsky, Aus der Gypsproduktion Livlands, Riga, 1891, 2. Auflage.
11. G. Sodoffsky, Die Gypslager in den Gouvernements Livland und Pleskau, Z. f. prakt. Geologie 1904, Dez. Heft.
12. E. Kraus, Die Geschichte des Devons in Lettland, Latvijas Universitātes raksti, 1930. Naturwissenschaftl. Fakultät, Serie I, 6.
13. E. Kraus, Der mitteldevonische Gips von Nāvēssala usw. Latv. Univ. r., 1931. Mathem. und Naturwissenschaftl. Fak., Serie I, II, S. 270—290.
14. B. V. Krotov, O mestorožd. gipsa Tatarskoi ASSR, trudi mineralogičeskago muzeja Akademikov Nauk SSSR, IV tom, str. 11.—17.
15. N. M. Fedorovski, Genezis mineralov, Kurs mineralogii, častj I, str. 150, Moskva, 1923 g.
16. S. A. Ščukarev, S. K. Kosma i O. M. Kosman, Izsledovanije saksakago grjazevego otloženija. Izv. Institut. Fiz.-chim. analiz. Tom IV, v. 2., str. 163—196.
17. P. T. Ivanov, Opit chimič. i petrograf. izsled. sakskoj leč. grjazi po slojam, dorts. Seite 197—206.
18. B. P. Krotov, O neobchodimosti v kačestve pervoočerednoi zadači izučit fiziko-chimič. reakcii meždū magnievimi slojami rāpi i ugļekācij. solju v rāpe i osadki na dne ožera. (Protokoli zasedānij vsesojuznago soveščānija po izučēniju soljanich ožer i otloženij 26—30 apr. 1928 g.) Izvestija instit. fiziko-chim. analiz. Tom IV, str. 453—455.

metri.	Dzilums.	Biezums.	Zemes slāņi.
	cm	cm	
0			
1			
2	0 - 200	200	1.
	200 - 260	60	2.
3			
4	260 - 450	190	3.
5	450 - 550	100	4.
6	550 - 630	80	5.
7	630 - 690	60	6.
	690 - 750	60	7.
8	750 - 830	80	8.
	830 - 865	35	9.
	865 - 900	35	10.
	840 - 898	58	11.
9	898 - 960	62	12.
	960 - 1000	40	13.
10			
11			
	1000 - 1100	100	14.
12	1100 - 1210	20	15.
	1210 - 1214	4	16.
	1214 - 1290	76	17.
13	1290 - 1378	88	18.
14	1378 - 1450	72	19.
	1450 - 1455	5	20.
15	1455 - 1510	55	21.
	1510 - 1550	40	22.
16	1550 - 1610	60	23.
	1610 - 1625	15	24.
	1625 - 1630	5	25.
17			
18	1630 - 1845	195	26.
	1845 - 1850	5	27.
19			
20			
21	1850 - 2100	250	28.
	2100 - 2120	20	29.
	2120 - 2150	30	30.
22			

Urbums № 15.
Baldonē pie katla mājas.

1. Maksļīgi uzbērtā smilts.
2. Kūdras kārtā.
3. Brūns smilšains māls.
4. Ļoti saplaisājis iedzeltens dolomīts.
5. Dolomīta mergelis ar sīkiem CaCO₃ kristāliem.
6. Mergelis vai dolomīts; mīksts, sabirst urbjot.
7. Zaļgani zils māls.
8. Kārtainais ģipsis.
9. Ģipsi saturošs mergelis.
10. Zaļgani zils māls.
11. Zaļgani zils māls ar šķiedru ģipsi.
12. Zaļgani zils māls.
13. Kārtainais ģipsis.
14. Ģipsi saturošs mergelis.
15. Zaļgani zils māls.
16. Zaļgani zils māls ar šķiedr. ģipsi.
17. Zaļgani zils māls ar dolomīta mergeli.
18. Ģipsi saturošs dolomīts.
19. Ģipsi saturošs dolomīta mergelis.
20. Dolomīts ar dolomīta mergeli.
21. Dolomīts.
22. Zaļgani zils māls.
23. Kārtainais ģipsis.
24. Dolomīts.
25. Zaļgani zils māls ar šķiedraino ģipsi.
26. Kārtainais ģipsis.
27. Dolomīta mergelis.
28. Kārtainais ģipsis.
29. Ģipsi saturošs dolomīta mergelis.
30. Zaļgani zilie māli ar šķiedraino ģipsi.

metri.	Dziļums.	Bie- Zums.	Zemes slāņi.
	cm	cm	
22			#####
23	2150 - 2300	150	##### ##### #####
24	2300 - 2400	100	#####
	2400 - 2420	20	#####
	2420 - 2445	25	#####
25			#####
26			#####
27	2445 - 2675	230	#####
28			#####

38			#####
39			#####
40			#####
41	2675 - 4080	1405	#####
	4080 - 4085	5	#####
	4085 - 4100	15	#####
42			#####

44			#####
45	4100 - 4500	400	#####
	4500 - 4545	45	#####
	4545 - 4565	20	#####
46			#####

50			#####
51	4565 - 5080	515	#####
	5080 - 5110	30	#####
52			#####

61			#####
62	5110 - 6175	1065	#####

15. urbuma turpinājums.

metri.	Dziļums.	Bie- Zums.	Zemes slāņi.
	cm	cm	
0			#####
1			#####
2			#####
3			#####
4			#####
5			#####
6			#####
7			#####
8			#####
9			#####
10			#####
11			#####
12			#####
13			#####
14			#####
15			#####
16			#####
17			#####
18			#####
19			#####
20			#####
21			#####
22			#####
23			#####
24			#####
25			#####
26			#####
27			#####
28			#####
29			#####
30			#####
31			#####
32			#####
33			#####
34			#####
35			#####
36			#####
37			#####
38			#####
39			#####
40			#####
41			#####
42			#####
43			#####
44			#####
45			#####
46			#####
47			#####
48			#####
49			#####
50			#####
51			#####
52			#####
53			#####
54			#####
55			#####
56			#####
57			#####
58			#####
59			#####
60			#####
61			#####
62			#####

31. Ģipsi saturošs dolomita mergelis.

32. Kārtainais ģipsis.

33. Ģipsi saturošs dolomits.

34. Ģipsi saturošs dolomita mergelis.

35. Zaļgani zils māls.

36. b dolomiti.

37. Sarkanbrūna mālu kārtā.

38. Dolomits.

39. b dolomiti.

40. Ļoti smalks balts smilšakmens.

41. Lodišu smilšakmens.

42. Vidus devona smilšakmens.

43. Lodišu smilšakmens.

44. Vidus devona smilšakmens.

metri.	Dzīlums.	Biezums.	Zemes slāni.
	cm	cm	
0			
1	0 - 150	150	
2			
6	150 - 600	450	
7			
8	600 - 750	150	
9	750 - 795	45	
	795 - 815	20	
	815 - 821	6	
	821 - 872	51	
	872 - 895	23	
	895 - 910	15	
	910 - 930	20	
	930 - 936	6	
	936 - 953	17	
	953 - 956	3	
	956 - 983	27	
	983 - 1010	27	
10	1010 - 1047	37	
11			
	1047 - 1150	83	
	1150 - 1172	40	
	1172 - 1190	12	
	1190 - 1209	19	
	1209 - 1212	3	
	1212 - 1238	26	
	1238 - 1246	8	
	1246 - 1296	50	
13	1296 - 1340	44	
	1340 - 1346	6	
	1346 - 1509	43	
14			
15	1389 - 1520	131	
16	1520 - 1590	70	
	1590 - 1655	65	
17			

Urbums № 16.

Pie Kēžupītes, Pilskalna ceļmalā.

1. Maksīga uzbērtā smiltis.
2. Brūns smilšains māls.
3. Zaļgani zils māls ar šķiedru ģipsi.
4. Ģipsi saturošs dolomita mergelis.
5. Rozā šķiedru ģipsis.
6. Zaļgani zilais māls.
7. Mālais dolomita mergelis.
8. Zaļgani zils māls.
9. Ļoti plastisks zaļgani zilais māls.
10. Mālais dolomita mergelis.
11. Šķiedru ģipsis.
12. Zaļgani zilais māls.
13. Šķiedrainis ģipsis ar māla kārtām.
14. Mālais dolomita mergelis.
15. Šķiedru ģipsis.
16. Zaļgani zilais māls.
17. Ģipsi saturošs dolomita mergelis.
18. Saplaisājis ģipsi saturošs dolomita mergelis.
19. Zaļgani zilais māls.
20. Kārtainais ģipsis.
21. Kārtainais dolomita mergelis.
22. Zaļgani zilais māls ar ģipša kārtām.
23. Ģipsi saturošs dolomita mergelis.
24. Šķiedrainis ģipsis.
25. Dolomita mergelis saplaisājis.
26. Šķiedrainis ģipsis.
27. Ģipsi saturošs dolomits.
28. Zaļgani zils māls ar šķiedru ģipsi.
29. Kārtainais ģipsis ar dolomita kārtām.
30. Kārtainais ģipsis.

metri.	Dzīlums.	Bie- zums.	Zemes slāni.
17	cm	cm	
20	1655-2040	385	
	2040-2045	5	
21	2045-2122	77	
	2122-2140	18	
	2140-2163	23	
	2163-2185	22	
22	2185-2260	75	
	2260-2278	18	
	2278-2296	18	
	2296-2316	20	
23	2316-2364	48	
	2364-2382	18	
	2382-2397	15	
24	2397-2428	31	
	2428-2440	12	
	2440-2672	32	
25	2672-2553	81	
26	2553-2593	40	
	2593-2632	39	
	2632-2685	53	
27	2685-2791	106	
	2791-2850	59	
29	2850-3140	290	
32	3140-3290	150	
	3290-3325	35	
33	3325-3390	65	
34			

16. urbuma turpinājums.

metri.	Dzīlums.	Bie- zums.	Zemes slāni.
31			
32			
33			
34			
35			
36			
37			
38			
39			
40			
41			
42			
43			
44			
45			
46			
47			
48			
49			
50			
51			
52			
53			
54			
55			
56			

31. Kārtainais ģipsis ar dolomita kārtām.

32. Tukšums.

33. Dolomīts un dolomita mergelis.

34. Ģipsi saturošs dolomīts.

35. Zaļgani zils māls.

36. Ģipsi saturošs dolomīts.

37. Kārtainais ģipsis ar dolomita kārtām.

38. Kārtainais ģipsis.

39. Ģipsi saturošs dolomīts.

40. Kārtainais ģipsis.

41. Kārtainais dolomita mergelis.

42. Kārtainais ģipsis.

43. Kārtainais dolomita mergelis.

44. Šķiedrainais ģipsis.

45. Kārtainais ģipsis.

46. Ģipsi saturošs dolomīts.

47. Kārtainais ģipsis.

48. Ģipsi saturošs dolomita mergelis.

49. Kārtainais ģipsis.

50. Dolomīts un dolomita mergelis.

51. Zaļgani zili māli.

52. Mergelains b dolomīts.

53. Zilgans, porains b dolomīts

54. Kārtains merģelains dolomīts.

55. Zilgani pelēks, saplaisājis dolomīts.

56. Kārtains dolomīts.

metri.	Dziļums.	Biežums.	Zemes slāņi.
0	cm	cm	
1			
8			
9			
10	0 - 998	998	1.
11			
12			
13	998 - 1270	272	2.
14			
15			
16			
17	1270 - 1407	137	3.
18	1407 - 1457	50	4.
19			
20	1457 - 1718	256	5.
21	1718 - 1720	2	6.
22	1720 - 1780	60	7.
23	1780 - 1810	30	8.
24	1810 - 1818	8	9.
25	1818 - 1834	16	10.
26	1834 - 1837	3	11.
27	1837 - 1859	22	12.
28	1859 - 1860	1	13.
29	1860 - 1909	49	14.
30	1909 - 1934	25	15.
31	1934 - 1944	10	16.
32	1944 - 1957	13	17.
33	1957 - 1958	1	18.
34	1958 - 1959	1	19.
35	1959 - 2018	59	20.
36	2018 - 2037	19	21.
37	2037 - 2064	27	22.
38	2064 - 2073	9	23.
39			
40			
41			
42			
43			
44			
45			
46			
47			
48			
49			
50			
51			
52			
53			
54			
55			
56			
57			
58			
59			
60			
61			
62			
63			
64			
65			
66			
67			
68			
69			
70			
71			
72			
73			
74			
75			
76			
77			
78			
79			
80			
81			
82			
83			
84			
85			
86			
87			
88			
89			
90			
91			
92			
93			
94			
95			
96			
97			
98			
99			
100			

Urbums № 17. Dzintara ielas galā.

1. Smilts.
2. Zilpelēks saplaisājis dolomīts.
3. Iedzelteni balts dolomīts.
4. Pelēks mergelis.
5. Zaļganzils C nodaļas māls ar šķiedr. ģipsi.
6. Ciets iezis.
7. Zaļgani zils māls.
8. Dolomītmergelis.
9. Kārtainais ģipsis.
10. Dolomita mergelis.
11. Šķiedrains ģipsis.
12. Zaļgani zils māls ar 0,5 cm ģipša kārtiņām.
13. Dolomita mergelis.
14. Dolomita mergelis ar ģipša kārtām.
15. Dolomita mergelis ar šķiedraino ģipsi.
16. Mālais dolomita mergelis.
17. Šķiedrains ģipsis ar dolomita mergeli.
18. Mālais dolomita mergelis.
19. Kārtainais ģipsis.
20. Dolomīts un dolomita mergelis.
21. Zaļgani zils māls.
22. Mālais dolomita mergelis.
23. Kārtainais ģipsis ar dolomita kārtām.

17. urbuma turpinājums.

metri.	Dziļums.	Biezums.	Zemes slāņi.
	cm	cm	
21	2073 - 2107	34	24
22			
25	2107 - 2584	477	25
26	2584 - 2629	45	26
	2629 - 2663	34	27
	2663 - 2673	10	28
	2673 - 2688	15	29
27	2688 - 2710	22	30
	2710 - 2735	25	31
	2735 - 2739	4	32
	2739 - 2762	23	33
28	2762 - 2828	66	34
	2828 - 2848	20	35
29	2848 - 2892	44	36
	2892 - 2905	13	37
30	2905 - 3022	117	38
	3022 - 3059	37	39
	3059 - 3080	21	40
31			
32			
	3080 - 3280	200	41
33			
34			
	3280 - 3485	205	42
	3485 - 3490	5	43
35			
	3490 - 3550	60	44
	3550 - 3592	42	45
36			
	3592 - 3650	58	46
37			
	3650 - 3768	118	47
38			

24. Zaļgani zils māls ar ģipša kārtām.
25. Kārtainais ģipsis ar dolomita kārtām.
26. Dolomiti un dolomita mergelis.
27. Dolomita mergelis ar šķiedraino ģipsi.
28. Zaļgani zils māls.
29. Dolomita mergelis.
30. Zaļgani zils māls ar šķiedraino ģipsi.
31. Ģipsi saturošs dolomita mergelis.
32. Kārtainais ģipsis.
33. Ģipsi saturošs dolomita mergelis.
34. Zaļgani zils māls.
35. Šķiedrainā ģipša pārpalikums.
36. Zaļgani zils māls ar dolomitu.
37. Dolomita mergelis.
38. Zaļgani zils māls.
39. Mīksts, saplaisājis dolomita mergelis.
40. Mergēļains dolomīts.
41. Zilgani pelēks dolomīts ar brūniem plank.
42. Brūngans mergēļa dolomīts.
43. Dzelteni brūns māls.
44. Brūngans mergēļa dolomīts.
45. Gaiši pelēks dolomīts.
46. Zilgans dolomīts.
47. Porains dolomīts.

No.	Species		No.
	Male	Female	
1			
2			

No.	Species		No.
	Male	Female	
21			
22			

No.	Species	Measurements	
		Wing	Tail
23	Salpinctes obsoletus	100-110	45-50
24	Salpinctes obsoletus	100-110	45-50
25	Salpinctes obsoletus	100-110	45-50
26	Salpinctes obsoletus	100-110	45-50
27	Salpinctes obsoletus	100-110	45-50
28	Salpinctes obsoletus	100-110	45-50
29	Salpinctes obsoletus	100-110	45-50
30	Salpinctes obsoletus	100-110	45-50
31	Salpinctes obsoletus	100-110	45-50
32	Salpinctes obsoletus	100-110	45-50
33	Salpinctes obsoletus	100-110	45-50
34	Salpinctes obsoletus	100-110	45-50
35	Salpinctes obsoletus	100-110	45-50
36	Salpinctes obsoletus	100-110	45-50
37	Salpinctes obsoletus	100-110	45-50
38	Salpinctes obsoletus	100-110	45-50
39	Salpinctes obsoletus	100-110	45-50
40	Salpinctes obsoletus	100-110	45-50
41	Salpinctes obsoletus	100-110	45-50
42	Salpinctes obsoletus	100-110	45-50
43	Salpinctes obsoletus	100-110	45-50
44	Salpinctes obsoletus	100-110	45-50
45	Salpinctes obsoletus	100-110	45-50
46	Salpinctes obsoletus	100-110	45-50
47	Salpinctes obsoletus	100-110	45-50
48	Salpinctes obsoletus	100-110	45-50
49	Salpinctes obsoletus	100-110	45-50
50	Salpinctes obsoletus	100-110	45-50
51	Salpinctes obsoletus	100-110	45-50
52	Salpinctes obsoletus	100-110	45-50
53	Salpinctes obsoletus	100-110	45-50
54	Salpinctes obsoletus	100-110	45-50
55	Salpinctes obsoletus	100-110	45-50
56	Salpinctes obsoletus	100-110	45-50
57	Salpinctes obsoletus	100-110	45-50
58	Salpinctes obsoletus	100-110	45-50
59	Salpinctes obsoletus	100-110	45-50
60	Salpinctes obsoletus	100-110	45-50

Vitamina A un karotina daudzumi Rīgas pienotavu pienā.*

E. Zariņš un I. Robežniece.

(Uztura un baudu vielu ķīmijas laboratorija.)

Vitamina A daudzuma noteikšana pienā sistemātiski izvesta daudzās valstīs; dati, kas publicēti zinātniskā literatūrā, uzrāda ļoti lielu dažādību: 15—700 vitamīna A starptautisko vienību (s. v.) 100 cm³-os piena¹. Šai dažādībai par pamatu ir no vienas puses dažāda barības vērtība karotīna saturā ziņā, jo saulē žāvēts siens var zaudēt 75% un vairāk no sava karotīna daudzuma; no otras puses šī dažādība izskaidrojama arī ar dažādu metodiku. Tā, Willstaedt's un With's, kas 1937.—1938. g. Zviedrijas pienā atraduši 150—300 s. v. vitamīna A¹, savā vēlākā darbā² šos datus atsauc kā pārāk augstus, izskaidrodami tos ar noteikšanas metodes nepilnību. Daudzos gadījumos vitamīna A daudzums noteikts pienā to iepriekš pārvēršot sviestā, pieņemot, ka sviestošanas procesā vitamīna A zudumi nenotiek. Pie šāda uzskata, ka sviesta taukos nav mazāk vitamīna A nekā attiecīgā piena taukos, turas lielākā daļa pētnieku, un tikai Shermans³ uz savu plašo bioloģisko mēģinājumu pamata apgalvo, ka starpība vitamīna A daudzumā sviestā un attiecīgā pienā ir 10—15% un izskaidrojama ar vitamīna A zudumiem krejošanas un sviestošanas procesos. Willstaedt's ar saviem līdzstrādniekiem¹, ķīmiski noteicot vitamīna A daudzumu vājpienā un paniņās, atrada (ziemā) vājpienā caurmērā 3 s. v., bet paniņās ap 10 s. v. vitamīna A 100 cm³-os. Autori aprēķinājuši, ka, sviestu pagatavojot, zaudējumi vitamīna A daudzuma ziņā ir 5—6%. Bez tam autori vēl pielaiž varbūtību, ka sviesto-

* Referāts nolasīts R. L. B. Zinātņu komitejas 1940. g. 1. marta sēdē.

šanas procesā, kas saistīts ar gaisa iekļūšanu sviestā, nav izslēgta arī vitamīna A šķelšanās. Vēlāk² autori tomēr nāk pie slēdziena, ka parasti sviestošanas procesā vitamīna A zudumi nenotiek. Par mūsu vērojumiem attiecībā uz vitamīna A daudzumu sviestā un pienā ziņosim citā rakstā.

Tabulā Nr. 1 sakopoti dažī literatūrā sastopami dati par vitamīna A daudzumu pienā un sviestā. Autori, kas vitamīna A daudzumu noteikuši tieši pienā, ar retiem izņēmumiem (de Haas's un Meulemans's) parasti nemin tauku daudzumu izmeklētā pienā, apstākļi, kas stipri vien traucē rezultātu pareizu novērtējumu.

Kā zināms, piena karotinoīdi sastāv gandrīz vienīgi no karotīna, un pie tam no β -karotīna. Pēc Gillam'a un el Ridi's¹⁸ α -karotīna daudzums pienā nepārsniedz 0,3% no kopējā karotīna daudzuma, un kļūda, ko izdara, visus piena karotinoīdus aprēķinot β -karotīnā, ir niecīga. Tādēļ arī 1. tabulā to autoru dati par karotīna daudzumu pienā un sviestā, kas uzdoti svara vienībās (γ), pārrēķinājām starptautiskās vienībās, pieņemot, tāpat kā β -karotīnam, $0,6 \gamma = 1$ starptautiskai vienībai.

Karotinoīdu raksturs pienā ir daudz pētīts; sievietes pienā tikai 20—30% no visiem karotinoīdiem ir karotīns (Willstaedt's un Lindquist's^{19,1}, van Veen un Lanzig's²⁰), turpretim govju pienā blakus karotīnam atrasti tikai niecīgi daudzumi fitoksantīnu (Palmer's un Eckles's²¹) un likopīna zīmes (Gillam's un Heilbron's²²). Wijngarden's⁷ nav varējis atrast likopīnu govju pienā arī tad, ja govīm izbaroti lieli daudzumi barības, kas saturēja daudz likopīna.

Vitamīna A daudzumam Rīgas pienotavu pienā sekojām vienu gadu cauri, no 1938. g. oktobra sākot. Iegūtos rezultātus novērtējot, jāņem vērā, ka 1939. g. vasara bija karstuma un sausuma ziņā izņēmuma vasara, kādu nepiedzīvojām Latvijā daudzus gadus desmitus. Nelabvēlīgais laiks stipri iespaidoja karotīna daudzumu lopbarībā un līdz ar to arī pienā, tādēļ karotīna un vitamīna A daudzumi, kādi atrasti pienā 1939. g. vasarā, pareizi neraksturo Rīgas pienotavu piena patieso karotīna un vitamīna A caurmēra daudzumu vasarā. Tikai jūnija un jūlija sākumā bija sastopams kaut cik spilgtāki krāsots sviests, kurpretim citām vasarām mūsu eksporta sviests bez krāsošanas bija tik stipri dzeltāns, ka radās pat grūtības tā novietošanā ārzemju tirgos pārāk spēcīgās krāsas dēļ, un gandrīz

1. tabula.

A u t o r i	Noteikšanas metode	Karotina s. v.		Vitamina A s. v.		Kopdaudzums s. v.	
		Pienā 100 cm ³	Piena taukos (sviestā) 1 g	Pienā 100 cm ³	Piena taukos (sviestā) 1 g	Pienā 100 cm ³	Piena taukos (sviestā) 1 g
Baumann, Steenbock ^{5*}	spektrālfotometr.	—	(ziemā) 7,2—13,0 (vasarā) 9,2—28,3	—	(ziemā) 10,2—20,2 (vasarā) 17,0—30,2	—	(ziemā) 17,4—33,2 (vasarā) 26,2—58,5
Waltner ⁶	—***	—	—	75—150 (ziemā)	—	120	15—32
Neuweiler ⁷	kolorimetr.	—	—	51	—	—	—
Wijngarden ^{8*}	—	41,7	—	—	—	92,7	73
Coward, Morgan ⁹	biol.	—	—	136	—	—	—
Elison, Moore ¹⁰	kolorimetr.	—	3,3—14,3	—	18—40	—	21,3—54,3
Weckel ^{11*}	—***	—	—	—	—	—	10—40
Morgan, Pritchard ¹²	biol.	—	6,0—10,3	—	36,2—54,0	—	42,2—64,3
Rietti ^{13*}	—***	—	9,2	53**	14,7	—	23,9
de Haas, Meulemans ¹⁴	kolorimetr.	33**	—	56	—	86	—
van Bever ¹⁵	—***	32	—	—	—	88	—
Drummond et al ¹⁶	—***	—	(ziemā) 3,3 (vasarā) 13,3	—	—	—	—
Dornbush, Olson, Peterson ^{17*}	—***	—	(ziemā) 6,0—9,8 (vasarā) 13,8—21,0	—	(ziemā) 14,4—16,6 (vasarā) 17,2—21,4	—	(ziemā) 20,4—26,4 (vasarā) 31,0—42,4
Wilkinson ¹⁸	biol.	—	—	—	—	—	(Skotijas sviestā) 8,0—29,9 (Dānijas sviestā) 10,8—56,7
Zariņš, Robežniece (šini darba)	kolorimetr.	11,6—49	3—14	45—100	14—30	60—142	17—43

* Vitamina A un karotina daudzumi uzdoti svara vienībās. Rezultātu pārreķināšanai starptautiskās vienībās (s. v.) lietoti faktori: 0,6 γ karotīna = 1 s. v.; 1 γ vitamīna A = 2 s. v. ** Tauku daudzums pienā 3,6% o. *** Šo autoru darbi mums bija pieejami tikai atreferējumu veidā, kuros noteikšanas metodes nebija minētas.

nopietni bija jāpadomā par iespēju sviestā iznīcināt tā vērtīgāko sastāvdaļu — karotinu.

Tā kā 1939. g. vasaras analīžu dati ir izņēmumu skaitļi, tad vitamīna A un karotīna daudzumu noteikšanu pienā turpināsim vēl nākošās vasarās, lai iegūtu pilnīgu pārskatu par vitamīna A daudzumu Rīgas pienotavu pienā. Ņemot vērā svarīgo lomu, kāda piemīt pienam organisma apgādē ar vitamīnu A, publicējam līdz šim iegūtos datus. 1938. g. oktobra, novembra un decembra mēnešos piena analīzes izdarījusi mag. pharm. V. Vītiņa, nolasījumus fotometrā palīdzēja izdarīt stud. pharm. E. Brēmānis.

Eksperimentālā daļa.

Vitamīna A un karotīna daudzumu pienā var noteikt, piena taukus izvelkot pēc Rōse-Gottlieb'a principa, piena proteīnus šķīdinot amonjakā un taukus ekstrahējot ar ētera un petrolētera maisījumu. Izvilktos taukus pēc tam saziepē un tauku nesaziepējamā daļā nosaka vitamīna A un karotīna daudzumu. Tā kā noteikšanai jāņem lielāki daudzumi piena (100—200 cm³), tad šis paņēmiens ir ne tikai neērts, bet prasa arī daudz laika un reaktīvu. Nesalīdzināmi ērtāks ir Willstaedt'a¹ ieteiktais paņēmiens, saskaņā ar Palmer'u un Eckles'u²¹, Gillam'u un Heilbron'u²², Wijngarden'u⁷ u. c. autoriem, pienu saziepēt taukus iepriekš neizvelkot. Mazliet mainot reaktīvu attiecības, piena nesaziepējamo atlikumu vitamīna A un karotīna daudzuma noteikšanai ar Willstaedt'a paņēmienu ieguvām šādi:

200 cm³-iem labi samaisīta piena lielā šķirtuvē pielej 20 cm³ 60% kalija sārma, šķirtuvi piepilda ar slāpekli, labi noslēdz, sakrata un tur 48 stundas tumsā, laboratorijas temperatūrā, pa laikam sakratot. Tad pielej 40 cm³ alkohola un maisījumu 2—3 reizes, atkarībā no karotīna daudzuma (parasti pietiek 2 reizes), 30 minūtes ekstrahē ar 100 cm³ ētera, kas atbrīvots no peroksīdiem*. Izvilkšanu izdara ne kratot, bet ar spēcīgu rotējošu kustību, jo tad emulsijas rašanās izslēgta un arī vitamīns A nav tik daudz padots gaisa iespaidam. Savienotos ētera izvilkumus mazgā ar 100 cm³ ūdens, tad ar 50 cm³ 0,5 n kalija sārma un pēdīgi 2 reizes ar 100 cm³ ūdens katru reizi. Tad izmazgātos ētera izvilkumus uzpilda līdz noteiktam tilpumam ar ēteri, žāvē, pieberot sausu nātrija sulfātu un samaisot, pēc 1 stundas nofiltrē noteiktu daudzumu un filtrātu ietvaicē vakuumā 20—25° temperatūrā ogļskābes atmosferā. Destilācijas atlikumu šķīdina petrolēterī un uzpilda līdz noteiktam tilpumam (parasti līdz 5 cm³).

* Ēteri atbrīvojām no peroksīdiem, pēc Willstaedt'a ieteikuma ētera krājumam pielejot piesātinātu ferrosulfāta šķīdumu, pieberot dzelzs pulveri un bieži sakratot. Lietošanai ēteri filtrē caur sausa nātrija sulfāta slāni.

Destilācijas atlikums parasti ir lielu, gaiši dzeltānu nogulšņu veidā, kas šķīst petrolēterī tikai siltumā un aukstumā no jauna izkūst. Nogulšņu daudzums jūtamu iespaidu uz noteikšanas rezultātiem tomēr neatstāj, ja tikai to koncentrācija nav pārāk liela. Kā van Bever's¹⁴ rādīja, vitamīna A daudzuma noteikšanas kļūda ir niecīga, ja nesaziepējams atlikums no 100 cm³ piena ir izšķīdināts ne mazāk kā 1 cm³ petrolētera. Starpību fotometra nolasījumos mēs neatradām, vienalga, vai nogulsnes bija izšķīdinātas, vai izsaldētas, un noteikšanai ņemts tikai dzidrais šķīdums.

Vitamīna A un karotīna kvantitatīvai ekstrahēšanai no saziepētā piena parasti pietika 2 reizes to kratīt ar ēteri (ne mazāk par 25—30 minūtēm katru reizi). Trešā izvilkumā kaut cik jūtamus daudzumus vitamīna A un karotīna parasti neesam konstatējuši. Van Bever'a¹⁴ apgalvojumu, ka pienu pilnīgi saziepēt aukstumā iespējams tikai 100 stundās, pārbaudīt vairs nevarējām, jo ar van Bever'a darbu iepazīnāties tikai pēc mūsu darba noslēguma.

Pēc Willstaedt'a¹ apgalvojuma karotinoidus no aukstumā saziepētā piena iespējams izvilkt pilnīgāki nekā ar pirmo minēto metodi, piena taukus saziepējot pēc tam, kad tie no piena izvilkti. Šo Willstaedt'a apgalvojumu varam apstiprināt; līdztekus mēģinājumos, a) pienu saziepējot pēc Willstaedt'a paņēmiena un b) piena taukus izvelkot pēc Röse-Gottlieb'a un tad saziepējot, b) gadījumā dabūjām par apm. 10% zemāku rezultātu.

Varam apstiprināt arī Willstaedt'a novērojumu, ka pienu karstumā saziepējot (ūdens vannā, slāpekļa vidē), nesaziepējamo atlikumu iegūst stīgras eļļas veidā ar esteru un ketonu smaržu, ar tādu pašu karotīna daudzumu kā aukstumā saziepētā pienā. Karstumā saziepētā pienā, pretēji Willstaedt'a novērojumiem, vitamīns A bija stipri šķēlies.

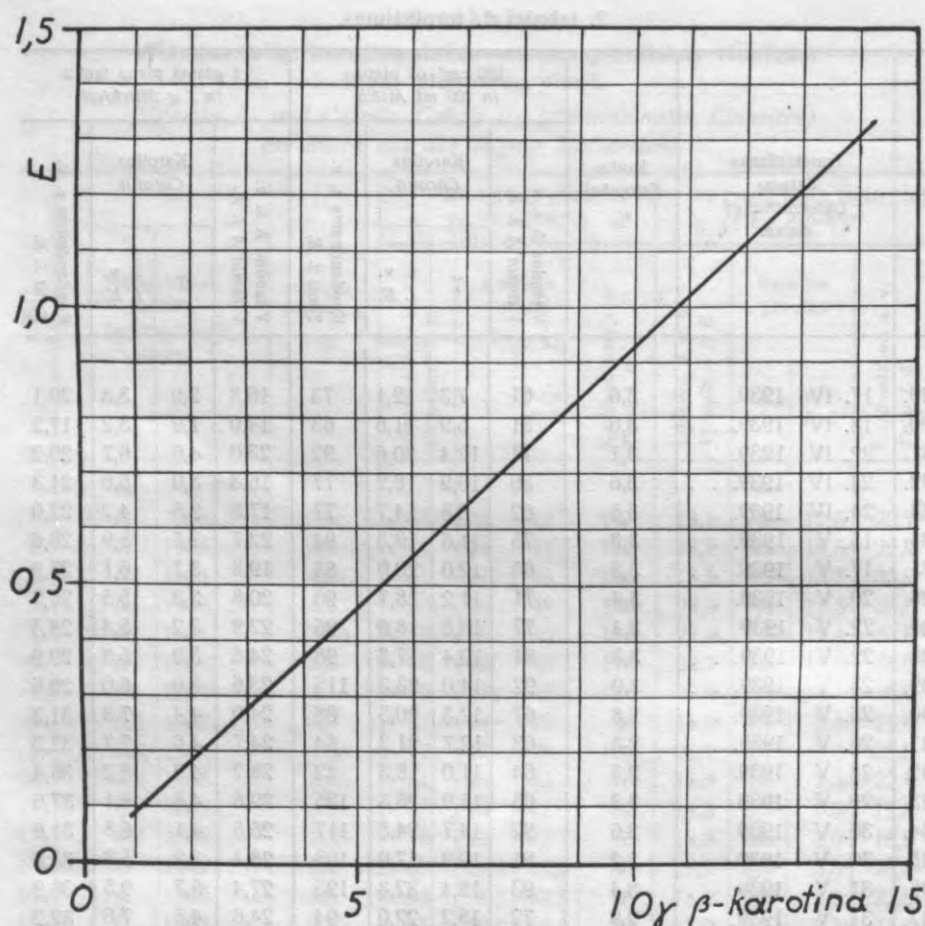
Vitamīna A daudzumu noteicām ar Carr-Price reakciju, pēc krāsojuma, ko vitamīns A dod ar antimona trichlorīda šķīdumu chloroformā. Kā zināms, arī karotīns dod šo reakciju, tikai daudz vājāk. Willstaedt's savā darbā¹ ieteic $\frac{3}{4}$ antimona trichlorīda reakcijas intensitātes pienā pierēķināt vitamīnam A, bet $\frac{1}{4}$ karotīnam. Mūsu mēģinājumi, ko izvedām kopā ar E. Brēmāni, rādīja, ka tie daudzumi karotīna, kādus saturēja piena nesaziepējamā atlikuma šķīdums petrolēterī, zilu krāsojumu ar antimona trichlorīdu nemaz nedod. Karotīna šķīdums, kas 1 cm³-ā saturēja 17,3 γ (29 s. v.) β-karotīna, ar antimona trichlorīda šķīdumu deva tik

2. tabula.
Vitamina A un karotina daudzums (starptautiskās vienībās)
Rīgas pienotavu pienā.
(Vitamin A- und Carotin-Gehalt (in internationalen Einheiten)
der Milch aus den Rigaer Molkereien).

Nr.	Izmeklēšanas datums Untersuchungsdatum	Tauku Fettgehalt %	100 cm ³ -os piena In 100 ml Milch			1 gramā piena tauku In 1 g Milchfett				
			Vitamina A s. v. Vitamin A I. E.	Karotins Carotin		Koplandzums s. v. Total I. E.	Vitamina A s. v. Vitamin A I. E.	Karotins Carotin		Koplandzums s. v. Total I. E.
				γ	s. v. I. E.			γ	s. v. I. E.	
1.	16. X 1938.	3,6	65	25	42	107	18,1	7,0	11,6	29,7
2.	24. X 1938.	3,8	71	24	41	112	18,7	6,3	10,5	29,2
3.	27. X 1938.	3,3	61	27	45	106	18,5	8,2	13,7	33,2
4.	1. XI 1938.	4,1	90	29	49	139	22,0	7,1	11,8	33,8
5.	2. XI 1938.	3,35	75	26	43	118	21,4	7,5	12,4	33,8
6.	5. XI 1938.	3,5	76	26	43	119	22,7	7,8	12,9	35,6
7.	7. XI 1938.	3,45	79	27	45	124	22,9	7,9	13,1	36,0
8.	5. XII 1938.	3,4	61	14	23	84	18,0	4,1	6,8	24,8
9.	10. XII 1938.	3,65	77	17	28	105	21,1	4,7	7,8	28,9
10.	12. XII 1938.	3,45	51	15	25	76	14,8	4,4	7,3	22,1
11.	17. XII 1938.	3,1	45	10	17	62	14,5	3,2	5,3	19,8
12.	20. XII 1938.	3,35	46	10	17	63	13,8	3,0	5,0	18,8
13.	1. II 1939.	3,4	61	11,4	19,0	80	17,7	3,4	5,6	23,3
14.	5. II 1939.	3,5	64	8,1	13,5	78	18,5	2,3	3,8	22,3
15.	15. II 1939.	3,4	61	10,8	18,0	79	17,7	3,2	5,3	23,0
16.	26. II 1939.	3,5	60	8,5	14,2	75	17,3	2,5	4,1	21,4
17.	28. II 1939.	2,7	49	7,7	13,0	62	18,2	2,8	4,7	22,9
18.	28. II 1939.	2,7	48	7,2	12,0	60	17,7	2,7	4,5	22,2
19.	1. III 1939.	3,4	60	8,3	13,8	74	17,6	2,6	4,3	21,9
20.	13. III 1939.	3,7	67	12,5	20,8	88	18,2	3,3	5,5	23,7
21.	13. III 1939.	3,7	59	12,7	21,2	80	16,0	3,5	5,8	21,8
22.	15. III 1939.	3,7	55	12,3	20,5	76	14,9	3,3	5,5	20,4
23.	15. III 1939.	3,6	69	12,6	21,0	90	19,0	4,0	6,6	25,6
24.	25. III 1939.	3,7	60	10,8	18,1	78	16,1	3,0	4,9	21,0
25.	25. III 1939.	3,6	63	11,9	19,9	83	17,5	3,3	5,5	23,0
26.	28. III 1939.	3,55	61	8,5	14,1	75	17,2	2,4	4,0	21,2
27.	13. IV 1939.	3,6	61	14,4	24,0	85	16,8	4,0	6,7	23,5
28.	14. IV 1939.	3,6	66	14,3	24,0	90	18,2	4,0	6,7	24,9

2. tabulas 1. turpinājums.

Nr.	Izmeklēšanas datums <i>Untersuchungs datum</i>	Tauku Fettgehalt %	100 cm ³ -os piena <i>In 100 ml Milch</i>				1 gramā piena tauku <i>In 1 g Milchfett</i>			
			Vitamina A s. v. <i>Vitamin A I. E.</i>	Karotins <i>Carotin</i>		Kopdaudzums s. v. <i>Total I. E.</i>	Vitamina A s. v. <i>Vitamin A I. E.</i>	Karotins <i>Carotin</i>		Kopdaudzums s. v. <i>Total I. E.</i>
				γ	s. v. <i>I. E.</i>			γ	s. v. <i>I. E.</i>	
29.	17. IV 1939. . .	3,6	61	7,3	12,1	73	16,8	2,0	3,3	20,1
30.	18. IV 1939. . .	3,6	51	6,9	11,6	63	14,0	1,9	3,2	17,2
31.	22. IV 1939. . .	3,1	71	12,4	20,6	92	23,0	4,0	6,7	29,2
32.	24. IV 1939. . .	3,6	59	10,9	18,2	77	16,3	3,0	5,0	21,3
33.	24. IV 1939. . .	3,5	62	8,8	14,7	77	17,8	2,5	4,2	22,0
34.	15. V 1939. . .	3,3	75	11,6	19,3	94	22,7	3,5	5,9	28,6
35.	17. V 1939. . .	3,3	65	12,0	20,0	85	19,8	3,7	6,1	25,9
36.	20. V 1939. . .	3,4	71	11,2	18,7	90	20,8	3,3	5,5	26,3
37.	22. V 1939. . .	3,4	77	10,8	18,0	95	22,9	3,2	5,4	28,3
38.	22. V 1939. . .	3,3	81	10,4	17,3	98	24,6	3,2	5,3	29,9
39.	23. V 1939. . .	3,9	92	14,0	23,3	115	23,6	3,6	6,0	29,6
40.	25. V 1939. . .	2,8	67	12,3	20,5	88	24,0	4,4	7,3	31,3
41.	26. V 1939. . .	2,8	63	12,7	21,2	84	24,7	4,6	7,7	32,3
42.	28. V 1939. . .	2,3	64	11,0	18,3	82	28,2	4,9	8,2	36,4
43.	29. V 1939. . .	3,3	98	15,9	26,5	125	29,6	4,8	8,1	37,6
44.	30. V 1939. . .	3,6	92	14,7	24,5	117	25,5	4,1	6,8	31,6
45.	30. V 1939. . .	3,2	91	10,2	17,0	108	28,4	3,2	5,3	33,8
46.	31. V 1939. . .	3,4	93	19,4	32,3	125	27,4	5,7	9,5	36,9
47.	31. V 1939. . .	2,9	72	13,2	22,0	94	24,6	4,5	7,6	32,2
48.	17. VII 1939. . .	3,25	92	20,7	34,5	126	28,3	6,4	10,6	38,9
49.	17. VII 1939. . .	3,45	75	16,1	26,8	102	21,6	4,3	7,2	28,9
50.	18. VII 1939. . .	3,35	93	21,7	36,2	129	27,8	6,5	10,8	38,6
51.	18. VII 1939. . .	3,3	94	22,7	37,8	132	28,3	6,9	11,5	39,8
52.	20. VII 1939. . .	3,0	95	20,0	33,3	128	31,5	6,6	11,0	42,6
53.	20. VII 1939. . .	3,4	97	24,7	41,1	138	28,6	7,3	12,1	40,7
54.	23. VII 1939. . .	3,15	93	16,7	27,8	121	29,3	5,3	8,8	38,1
55.	27. VII 1939. . .	3,5	100	24,5	40,8	142	28,6	7,0	11,7	40,3
56.	27. VII 1939. . .	3,75	98	22,1	36,8	135	26,0	5,9	9,8	35,8
57.	18. IX 1939. . .	3,5	93	21,1	35,1	128	26,4	6,0	10,0	36,4
58.	3. X 1939. . .	3,5	93	23,0	38,3	131	26,5	6,6	11,0	37,5
59.	4. X 1939. . .	3,5	90	23,3	38,8	129	25,8	6,7	11,1	36,8
60.	6. X 1939. . .	3,6	83	20,4	34,0	117	23,1	5,7	9,5	32,5



1. zīm. Fotometra kalibrēšanas līkne karotina noteikšanai.

(Eichkurve zur Carotinbestimmung mittels des Zeiss-Pulfrichschen Photometers.
Filter S 43, Schichtdicke 5 mm.)

vāju zilu krāsojumu, ka to kvantitatīvi noteikt nebija iespējams. Karotina šķīdums ar 43,2 γ (72 s. v.) β-karotina vienā cm³ deva zilu krāsojumu, kas pārrēķināts vitaminā A, atbilst 10,5 vitamīna A s. v.

Vitamīna A un karotina daudzumu piena nesaziēpējamā atlikumā noteicām ar Zeiss'a-Pulfrich'a fotometru. Vitamīna A noteikšanai lietojām filtru S 61 un 5 mm ķivetes; nolasiņumu izdarījām 10 sekundēs (tuvāk par vitamīna A noteikšanu sk. mūsu

darbu „Par vitamīna A ķīmiskām noteikšanas metodēm“, L. U. ķīm. fak. ser. V. 2. 55. lpp.) Fotometrs bija kalibrēts ar vitamīna A koncentrātiem, kušos vitamīna A daudzums bija noteikts spektralfotometriski.

Karotīna šķīdumu krāsas intensitātes mērīšanai fotometru kalibrējām ar firmas „Hoffmann-La Roche“ β -karotīna preparāta šķīdumu petrolēterī, lietojot filtru S 43 un 5 mm ķivetes. Tās pašas firmas β -karotīna preparāts, kas aizkausētā ampulā bija uzglabāts 3 gadus laboratorijas temperatūrā, fotometrā deva līkni, kas praktiski sakrita ar to, ko dabūjām ar pirmo, svaigo preparātu. Fotometra kalibrēšanas līkne karotīna noteikšanai parādīta 1. zīmējumā.

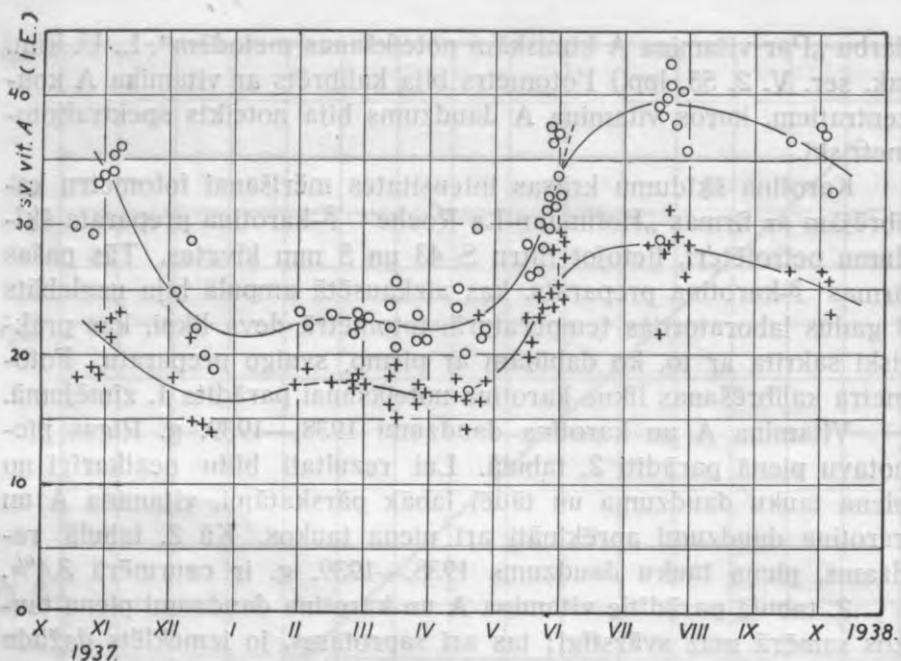
Vitamīna A un karotīna daudzumi 1938.—1939. g. Rīgas pienotavu pienā parādīti 2. tabulā. Lai rezultāti būtu neatkarīgi no piena tauku daudzuma un tādēļ labāk pārskatāmi, vitamīna A un karotīna daudzumi aprēķināti arī piena taukos. Kā 2. tabulā redzams, piena tauku daudzums 1938.—1939. g. ir caurmērā 3,4%.

2. tabulā parādītie vitamīna A un karotīna daudzumi piena taukos samērā maz svārstīgi; tas arī saprotams, jo izmeklēts dažādu saimniecību maisīts pienotavu piens, kur atsevišķas govju piena individualās īpašības vairs nav saskatāmas. Izmeklēts kā pasterizēts, tā arī nepasterizēts piens; jūtama starpība vitamīna A un karotīna daudzumā pasterizētā un nekarsētā pienā nav konstatēta, ar ko vēlreiz apstiprināts jau vairākkārt izdarītais novērojums, ka pienu pasterizējot vitamīna A daudzums tajā nemazinās (Gillam's u. c.)²³.

3. tabula.

Vitamīna A un karotīna daudzums Rīgas pienotavu piena taukos atsevišķos gada laikos
(*Vitamin A- und Carotin-Menge im Milchfett der Milch aus den Rigaer Molkereien zu verschiedenen Jahreszeiten.*)

	1 gramā piena tauku (In 1 g Milchfett)		
	Vitamīna A s. v. (Vitamin A I. E.)	Karotīna s. v. (Carotin I. E.)	Kopdaudzums s. v. (Total I. E.)
Septembris — novembris (September — November)	18 — 27	10 — 14	30 — 38
Decembris — aprīlis (Dezember — April)	14 — 23	3 — 8	17 — 30
Maijs — augusts (Mai — August)	20 — 30	5 — 13	26 — 43



2. zīm. Vitamina A un karotina daudzuma maiņa Rīgas pienotavu piena taukos dažādos gada laikos.

(Veränderungen des Vitamin A- und Carotin-Gehaltes des Milchfettes der Milch aus den Rigaer Molkereien zu verschiedenen Jahreszeiten.)

- + ——— + Vitamina A daudzums piena taukos.
(Vitamin A-Gehalt des Milchfettes.)
- O ——— O Vitamina A un karotina kopdaudzums piena taukos.
(Gesamtmenge des Carotins und Vitamins A im Milchfett.)

Starpība vitamīna A un karotīna daudzumā Rīgas pienotavu piena taukos atsevišķos gada laikos parādīta 3. tabulā; kā jau aizrādījām, vitamīna A un karotīna daudzumi 1939. g. vasarā ir izņēmuma skaitļi, kas izskaidrojami ar neparasti sauso un karsto laiku.

2. zīmējumā vitamīna A un karotīna daudzuma maiņa Rīgas pienotavu pienā parādīta grafiski. Nav šaubu, ka parastajās vasarās karotīna un vitamīna A daudzuma pieaugums ir daudz straujāks nekā 1939. g. vasarā; domājams, ka likne tad ietu ar pārtraukto līniju apzīmētā virzienā. Zīmējumā redzams, ka arī februārī novērojams neliels īslaicīgs vitamīna A un karotīna daudzuma pieaugums. Šis pieaugums izskaidrojams ar to, ka šīnī laikā pienotavu

pienā daudz jaunpiena, kas satur 5—15 reizes vairāk vitamīna A un karotīna nekā normālais piens²⁴. Vitamīna A un karotīna daudzums jaunpienā kļūst normāls tikai 5.—7. dienā pēc atnešanās. Grūsnēju govju pienā, sevišķi pēdējā laktācijas posmā, vitamīna A un karotīna daudzums stipri mazinās, jo auglis patērē lielāko daļu mātes organisma vitamīna A rezerves²⁵. Tādēļ arī janvarī, kad tirgū nāk daudz vecpiena, vitamīna A un karotīna daudzums pienā ir vismazāks.

LITERATURA.

1. Willstaedt u. With, H. S. Z. f. physiol. Chem. 253, 133, 1938.
2. Willstaedt u. With, Z. 1939. I. 166.
3. Citēts no Willstaedt u. With, I. c. 1.
4. Baumann a. Steenbock, J. biol. Chem. 105, 167, 1934.
5. Waltner, Z. f. Vitaminforsch. 3, 245, 1934.
6. Neuweiler, Z. f. Vitaminforsch. 4, 259, 1935.
7. Wijngarden, Diss. Utrecht, 1935.
8. Citēts no Sherman a. Sherman, Ann. Rev. Biochem. 6, 355, 1937.
9. Elison a. Moore, Biochem. J. 31, 165, 1937.
10. Weckel, Z. 1937. II, 4257.
11. Morgan a. Pritchard, Analyst 62, 354, 1937.
12. Rietti, C. R. Séances Soc. Biol. 124, 387, 1937.
13. De Haas a. Meulemans, Z. f. Vitaminforsch. 7, 1, 1938.
14. Van Bever, Extrait des Archives Néerl. de Physiol. 23, 552, 1938.
15. Drummond, Singer, Watson, Ferguson a. Barlett, J. of Hyg. 38, 25, 1938.
16. Wilkinson, Analyst 64, 17, 1939.
17. Dornbush, Olson a. Peterson, Amer. chem. Soc. Abstr. of Papers, A 17, 1938.
18. Gillam a. el Ridi, Biochem. J. 31, 251, 1937.
19. Willstaedt u. Lindquist, H. S. Z. f. physiol. Chem. 240, 10, 1936.
20. Citēts no Willstaedt u. With, I. c. 1.
21. Palmer a. Eckles, J. biol. Chem. 17, 191, 1914.
22. Gillam a. Heilbron, Biochem. J. 27, 878, 1933. 29, 834, 1935.
23. Gillam, Henry, Kon a. White, J. dairy Res. 9, 17, 1939.
24. Semb, Baumann a. Steenbock, J. biol. Chem. 107, 697, 1935.
Henry a. Kon, Biochem. J. 31, 2199, 1937.
Steward a. Mc. Collum, J. agric. Sci. 28, 428, 1938.
25. Reyher, citēts no Karrer u. Wehrli, Nova Acta Leopoldina, I, 175, 1933.

Iesniegts fakultātei 1940. g. 7. februārī.

Vitamin A- und Carotin-Gehalt der Milch aus den Rigaer Molkereien.

E. Zariņš und I. Robežniece.

(Aus dem Laboratorium für Lebensmittelchemie.)

Der Vitamin A- und Carotin-Gehalt der Milch aus den Rigaer Molkereien wurde ein Jahr hindurch, vom Oktober 1938 bis November 1939, verfolgt. Die Bestimmung wurde nach Willstaedt und With¹ durch kalte Verseifung der Milch folgendermaßen durchgeführt:

200 ml Milch wurden im Scheidetrichter mit 20 ml 60%iger Kalilauge versetzt, die Luft durch Stickstoff verdrängt und die Mischung unter öfterem Schütteln 48 Stunden bei Laboratoriumstemperatur stehen gelassen. Danach wurden 40 ml Alkohol zugesetzt und die Mischung 2—3mal je 25 Minuten mit 100 ml peroxydfreiem Äther extrahiert. Die Extraktion wurde nicht durch Schütteln, sondern mit einer kräftigen rotierenden Bewegung durchgeführt. Die vereinigten Ätherextrakte wurden 2mal mit je 50 ml Wasser, dann mit 50 ml 0,5 n Kalilauge und zuletzt 2mal mit je 100 ml Wasser gewaschen, bis zu einem bestimmten Volumen mit Äther aufgefüllt, mit Natriumsulfat getrocknet, ein abgemessener Teil abfiltriert und das Äther im Vakuum in Kohlensäureatmosphäre abdestilliert. Der Rückstand wurde in 5 ml Petroläther aufgenommen und in der Lösung die Blau- und Gelbwerte mit dem Pulfrich-Zeißschen Photometer bestimmt.

Die Vitamin A-Bestimmung erfolgte mittels der Carr-Price-Reaktion (bezüglich der Bestimmungsmethodik verweisen wir auf unsere vorherige Mitteilung in „Acta Univ. Latv. Ser. V. 2. 55). Für die Carotin-Bestimmung benutzten wir das Filter S 43 und 5 mm Küvetten. Das Photometer wurde zur Carotin-Bestimmung mit einer Lösung von kristallisiertem β -Carotin (Hoffmann-La Roche) in Petroläther geeicht; die erhaltene Kurve zeigt Fig. 1.

Das Unverseifbare der Milch bleibt gewöhnlich nach Abdestillieren des Äthers als eine voluminöse gelbliche Masse zurück, die in der Wärme in Petroläther löslich ist und beim Ausfrieren wieder ausfällt. Der Niederschlag, falls nur dessen Menge nicht allzu groß ist, übt keinen meßbaren Einfluß auf die Messung des

Vitamin A-Wertes aus. Wird das Unverseifbare von 200 ml Milch in 5 ml Petroläther gelöst, so kann der Einfluß des Niederschlages auf das Resultat der Messung vernachlässigt werden, wie das auch von van Bever¹⁴ gefunden worden ist.

Bei heißer Verseifung der Milch (im Wasserbad und Stickstoffatmosphäre) beobachteten wir öfters eine Spaltung des Vitamins A, so daß bei der Carr-Price-Reaktion eine stark rötliche Lösung erhalten wurde, während nach kalter Verseifung der Milch immer eine rein grünlich-blaue Lösung mit SbCl_3 resultierte, die auch nach einige Minuten langem Stehen keine violette Färbung annahm. Bei vorangehender Extraktion des Milchfettes nach Röse-Gottlieb und nachfolgender Verseifung des Fettes war die Extraktion des Vitamins A und Carotins in Übereinstimmung mit Willstaedt und With¹ nicht so vollständig wie bei der kalten Verseifung der Milch.

Bei der Berechnung der Vitamin A-Menge war keine Korrektion für den Blauwert des Carotins nötig, da die Carotinkonzentration in der Lösung des Unverseifbaren der Milch nicht die Höhe erreichte, um eine meßbare Blaufärbung zu geben, so daß wir die Blaufärbung der Carr-Price-Reaktion im Unverseifbaren der Milch als ausschließlich durch Vitamin A bedingt ansehen konnten (eine β -Carotininlösung in Petroläther, die 17,3 γ in 1 ml enthielt, zeigte noch keine Blaufärbung mit SbCl_3 ; eine β -Carotininlösung mit 43,2 γ in 1 ml gab eine Blaufärbung, die 10 i. E. Vitamin A in 1 ml entsprach). Hier sei bemerkt, daß der außergewöhnlich heiße und trockene Sommer 1939 sehr ungünstig den Carotingehalt des Viehfutters und damit auch der Milch beeinflusste, so daß der Carotingehalt auch der Sommermilch verhältnismäßig niedrig blieb. Es ist möglich, daß normal im Sommer die Carotinkonzentration in der Milch sich soweit erhöht, daß eine Korrektion auf dessen Blauwert nötig wird.

Die Analysenergebnisse sind in den Tabellen 2 und 3 wiedergegeben. Wie aus den Tabellen zu ersehen ist, sind die Vitamin A- und Carotinmengen recht gleichmäßig, was auch leicht verständlich ist, da ja eine Mischmilch aus den Molkereien untersucht worden ist. Es wurde sowohl pasteurisierte, als auch unerhitzte Milch untersucht; ein Unterschied im Vitamin A-Gehalt ist dabei nicht beobachtet worden. Man muß annehmen, daß der Carotin- und Vitamin A-Gehalt der Rigaer Milch im Sommer gewöhnlich viel

höher liegt, als der in den Tabellen 2 und 3 angegebene, da ein so trockener und heißer Sommer, wie im Jahre 1939, in Latvija seit Jahrzehnten nicht beobachtet worden ist.

Bei den Kurven in Fig. 2, wo die Untersuchungsergebnisse graphisch dargestellt sind, ist im Februar eine kleine Erhöhung des Vitamin A- und Carotingehaltes der Milch bemerkbar, die durch einen erhöhten Gehalt der Mischmilch an Colostrum in diesem Monat zu erklären ist. Im Januar, wenn die Milch am meisten Altmilch enthält, ist auch der Vitamin A- und Carotingehalt am geringsten.

Die Untersuchungen werden auch im nächsten Sommer fortgesetzt werden, um den normalen Gehalt der Rigaer Sommermilch an Vitamin A und Carotin zu bestimmen.

Die Extraktion des Vitamins A und Carotins in Untersuchungen mit Wollschafmilch und Wollschafmilch ist so vollständig wie bei der kalten Versetzung der Milch.

Bei der Berechnung der Vitamin A-Menge war keine Korrektur für den Blauwert des Carotins nötig, da die Carotinkonzentration in der Lösung des Inverschlammes der Milch nicht die Hälfte beträgt, um eine messbare Blaufärbung zu geben, so daß die Blaufärbung der Carr-Fröe-Reaktion im Inverschlamm der Milch als ausschließlich durch Vitamin A bedingt angesehen werden kann. Die Carotinkonzentration in Petroletol die 17,7 mg in 1 ml enthält, zeigte noch keine Blaufärbung mit einer 2-CCarotinslösung mit 42,7 mg in 1 ml, was eine Blaufärbung die 10 I.E. Vitamin A in 1 ml entspricht. Hier ist bemerkt, daß der aufgewendete Stoff und trockene Sommer 1939 sehr ungünstig den Carotingehalt des Viehfutters und damit auch der Milch beeinflusste, so daß der Carotingehalt nach der Sommermilch verhältnismäßig niedrig blieb. Es ist möglich, daß normal im Sommer die Carotinkonzentration in der Milch sich sowohl erhöht, als eine Korrektur auf dessen Blauwert nötig wird.

Die Analysenergebnisse sind in den Tabellen 2 und 3 wieder gegeben. Wie aus den Tabellen zu ersehen ist, sind die Vitamin A- und Carotinnengen recht gleichmäßig, was auch leicht zu verstehen ist, da es eine Mischung aus den Molkereierzeugnissen war, den ist es wurde sowohl hergestellt als auch verarbeitet. Man nimmt ein Unterschied im Vitamin A-Gehalt zu haben nicht beobachtet worden. Man muß annehmen, daß der Carotin- und Vitamin A-Gehalt der Rigaer Milch im Sommer gewöhnlich ist.

Strophanthus Kombé sēklas un to tinkturu labvērtība.

J. Ruments.

(Latvijas Universitātes praktiskās farmācijas laboratorija, Rīgā.)

Starp ārstniecības līdzekļiem, kurus ar lieliem panākumiem lieto sirds slimībās, svarīga nozīme ir sirds glikozīdiem strofantīniem, kas dabā sastopami dažādu strofanta sugu sēklās. Ārstniecībā lieto visvairāk tīrus izolētus strofantīnus vai arī no sēklām pagatavotu tinkturu — *Tinctura Strophanthi*. Latvijas strofantā sēklu patēriņu sedz imports, pie kam par importētu sēklu labvērtību mums visai maz kas zināms. Šī darba nolūks bija noskaidrot mūsu drogu tirgū sastopamo strofanta sēklu glikozīdu saturu, pagatavot pēc dažādiem paņēmieniem no šīm sēklām tinktūras un pārbaudīt to labvērtību, tas ir noteikt tanīs glikozīdu daudzumu un tinktūru bioloģisko vērtību.

Pirmās ziņas par strofanta augu uz Eiropu atveda Livingtona ekspedīcijas botāniķis Kirks (1863. g.) no Afrikas, kas jau 1865. g. aprakstīja kādu bultu indi „kombi“ vai „gombe“, ko Afrikas iedzīvotie Sambēzi upes apgabalā pagatavoja no šī auga sēklām. Tai pašā gadā Sharpey's un Fagge kopā ar Stevensen'u¹ konstatēja, ka atvestā bultu inde uz vārdes sirdi iedarbojas tāpat kā Digitalis lapas. Pirmo lielāko monografiju par strofanta augu 1899. g. sarakstīja E. Gilg's. Līdz ar strofanta sēklu preparātu pieaugošo nozīmi terapijā, ko jau, sākot ar 1883. g., bija veicinājuši Schmiedeberg's² un Fraser's³, zinātnieki piegriez arvien lie-

¹ Cit. A. Fraenkel, Strophanthin-Therapie, 1933.

² Schmiedeberg, O., Arch. f. exper. Path. 16, 161 (1883).

³ Fraser, T. R., I. u. II. Trans. Edn. roy. Soc. 36, 343 (1889).

lāku vērību šī auga morfoloģijai un no sēklām izolēto iedarbīgo vielu ķīmijai. Tiek meklētas un arī atrastas metodes, kā no sēklām izolēt iedarbīgo vielu un noteikt strofanta preparātu labvērtību, bet šo pētījumu rezultāti bija tik ļoti dažādi, ka strofanta preparātu pielietošana terapijā kļuva problemātiska.

Tālākie morfoloģiskie pētījumi pierādīja, ka strofanta sēklas, kas nonāk Eiropas tirgū, iegūtas nevis no vienas, bet no dažādām šī auga sugām, un tā tad satur dažādus glikozīdus ar atšķirīgu farmakoloģisku iedarbību. Ne reti tirgū ir sastopamas strofanta sēklas, kas gan apzīmētas kā vienas sugas droga, bet patiesībā ir dažādu strofantu sugu sēklu maisījums. Literatūrā atzīmēti arī drogas viltošanas gadījumi, visbiežāk ar *Kickxia africana* vai *Holarrhena antidysenterica* Wall sēklām.

Ievērojot strofanta glikozīdu ievērojamu, bet dažādu indīgumu, preparāti, kas pagatavoti no šādām sēklām, nevar būt ar vienādu farmakoloģisko iedarbību. Šķietamas nesaskaņas pētījumu rezultatos tad arī pa daļai izskaidrojamas ar to, ka minētie apstākļi nav pietiekami ievēroti pie rezultātu salīdzināšanas un izvērtēšanas. Šie paši apstākļi, laikam, bijuši par iemeslu E. Gilg'a⁴ ierosinājumam svītrot *Strophanthus Kombé* sēklas no ārstniecībā lietojamo drogu saraksta, jo nevarot galvot, ka tās ir īstas, ja nav iegūtas no veselīem, noteikti kā *Strophanthus Kombé* identificētiem augļiem.

Strofanta augs, kā zināms, pieder pie *Apocynaceae* dzimtas. Ir pazīstamas apmēram 50 strofanta sugas, no kuru sēklām visvairāk tiek lietotas *Strophanthus Kombé Oliver*, *Strophanthus gratus* (*Wallich et Hooker*), *Franchet*, *Strophanthus hispidus* P. DC., *Strophanthus sarmentosus* P. DC. un citas. Vistīrākās un sugas ziņā viengabalainākas tirgū nāk *Strophanthus gratus* sēklas, bet tās nav iespējams dabūt pietiekamos vairumos, kādēļ daudzas valstis, to starpā arī Latvija, savās farmakopejās uzņēmušas *Strophanthus Kombé Oliver* sēklas. Droga ir ienākusies un no akota atbrīvota iezalģani pelēka vai iedzeltāni brūngana sēkla, kas aplāta ar spīdīgiem matiņiem. Ieguldot sausu sēklas šķērs griezumā 80% sērskābē, endospermas audi un ārējā dīgļa daļa nokrāsojas zaļā krāsā, kas vēlāk pāriet sarkanā.

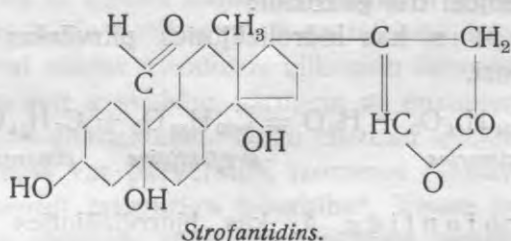
⁴ Gilg, E., Ber. dtsch. pharm. Ges. 14, 90 (1904).

Strofanta glikozīdu ķīmija.

Strofanta sēklu vērtīgākā sastāvdaļa ir uz sirdi iedarbīgais glikozīds strofantīns, kas katrai sēklu sugai ir cits, atšķiroties gan ķīmiski, gan pēc farmakoloģiskās iedarbības.

Strophantus Kombé sēklas satur 30—35% tauku eļļas, 2,7—3,9% k-strofantīna (pēc firmas Caesar un Loretz'a datiem pat līdz 8%), apmēram 0,2% saponīna, nedaudz cholīna, trigonellīna, kā arī olbaltumvielas, sveķus, gļotas, minerālvielas un dažādus enzīmus, kas šķeļ un pārveido glikozīdus, padarot drogu mazvērtīgu.

Pēdējā laika pētījumi pierādījuši⁵, ka k-strofantīns nav vis tīrs ķīmiskais indivīds, bet gan glikozīdu maisījums, kas sastāv no cimārīna, k-strofantīna β un k-strofantozīda. Visi šie glikozīdi pēc pilnīgas hidrolīzes dod vienu un to pašu ģenīnu, proti, strofantīnu, pie kuŗa strukturformulas noskaidrošanas daudz strādājuši W. A. Jacobs's⁶, R. Tschesche⁷ un citi. Strofantīna strukturformula tagad uzskatāma par noskaidrotu, un tā ir šāda:



Strofantīns.

Formulas pamatā ir tā pati gredzenu sistēma, tas ir ciklopentano-perhidrofenantrens, kāda ir sterīniem, žultsskābēm, citiem augu un dzīvnieku sirdsglikozīdiem, neitrāliem saponīniem un seksuāliem hormoniem.

Glikozīdos strofantīns ir saistīts ar cimārozes un glikozes molekulām, pie kam tieši ar strofantīnu ir saistīta tikai cimāroze, kamēr viena vai vairākas glikozes molekulas polisaharīdveidā pie-saistītas savukārt cimārozei.

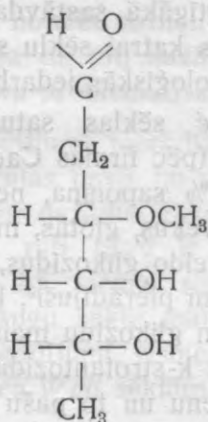
⁵ Jacobs, W. A. un Heidelberg, M., J. of biol. Chem. 81, 765 (1922).

Stoll, A., Renz, J., u. Krebs, W., Münch. med. Wschr. 86, 761 (1939).

⁶ Jacobs, W. A., Physiologic. Rev. 13, 222 (1933).

⁷ Tschesche, R., Angew. Chem. 729, (1934).

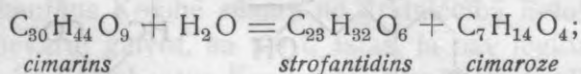
Cimaroze ir metilēta desoksimetilpentoze (digitoksozes 3-metilēteris).



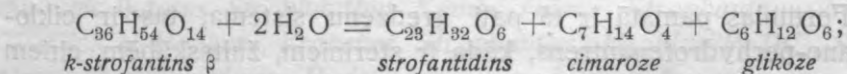
Cimaroze.

Tā tad *Strophantus Kombé* sēklās līdz šim atrasti un no sēklām izolēti sekojoši trīs glikozīdi:

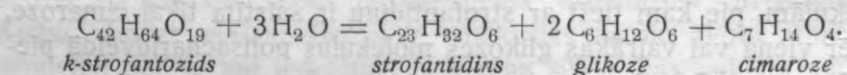
1. Cimarins, kas hidrolizējoties pārvēršas par strofantidīnu un cimarozi.



2. k-strofantīns β , kas hidrolizējoties pārvēršas par strofantidīnu, cimarozi un glikozi.

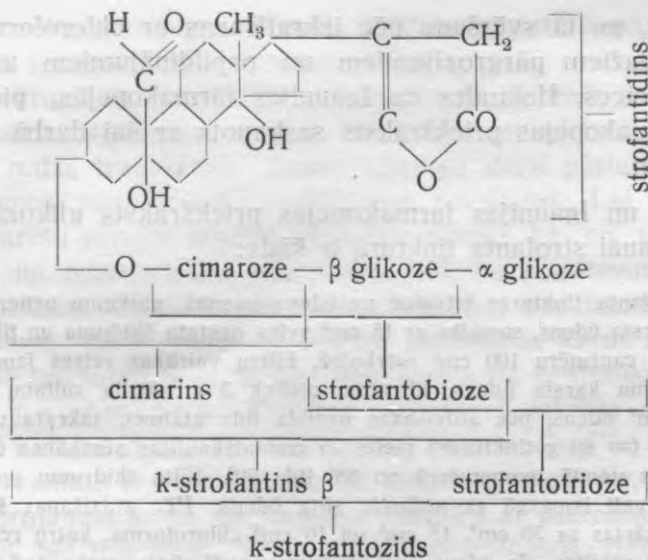


3. k-strofantozīds, kas hidrolizējoties pārvēršas par strofantidīnu, cimarozi un 2 molekulām glikozes.



Labu pārskatu par *Strophantus Kombé* sēklās atrastiem glikozīdiem savā darbā par k-strofantozīdu sniedz Stoll's⁸, kurā redzama strofanta glikozīdu uzbūve:

⁸ Stoll, A., loc. cit.



Glikozīdu un to ģeņiņu ķīmiskā pētīšana ir devusi vērtīgus norādījumus to apstākļu novēršanai, kuŗu ietekmē var mazināties vai pat pilnīgi izzust sēklās atrodošos glikozīdu terapeitiska iedarbība. Sevišķa nozīme šeit ir skābēm, sārmiem un enzīmiem, it īpaši strofantobiozei un α -glikozidāzei. Dažu enzīmu ietekmē kā glikozīdi, tā arī pats ģenins var pārvērsties izomeros allosavienojumos, kuŗiem vairs nepiemīt raksturīga iedarbība⁹. Visam tam piegriežama nopietna vērība strofanta sēklas pārstrādājot, izmeklējot un uzglabājot, ja vēlamies iegūt augstvērtīgus un izturīgus strofanta preparātus.

Šai darbā minētos mēģinājumus un labvērtības noteikšanu veicis mag. pharm. J. Krigenš.

Strofanta sēklas un tinktūras labvērtības noteikšana.

Ķīmiskā metode.

Strofanta glikozīdu izolēšanai un kvantitatīvai noteikšanai ar laiku ir izveidojušās vairākas metodes. Pazīstamākā no tām ir Fromme's¹⁰ metode, kas balstās uz glikozīdu sašķelšanu par

⁹ Jacobs, W. A., J. of biol. Chem. 88, 519 (1930).

¹⁰ Fromme, G., Berichte C. und L. 293 (1924).

strofantidinu, un tā svēršanu pēc izkراتīšanas ar chloroformu. Šī metode ar dažiem pārgrozījumiem un papildinājumiem uzņemta Latvijas, Šveices, Holandes un Igaunijas farmakopejās, pie kam Latvijas farmakopejas priekšraksts saskaņots ar šai darbā gūtiem norādījumiem.

Šveices un Igaunijas farmakopejas priekšraksts glikozīdu satura noteikšanai strofanta tinkturā ir šāds:

50 g strofanta tinktūras iztvaicē uz ūdens vannas, atlikumu uzņem apmēram 30 cm³ karsta ūdens, samaisa ar 15 cm³ svina acetata šķīduma un filtrē caur filtru ar 7 cm caurmēru 100 cm³ mērkolbā. Filtru vairākas reizes izmazgā ar nelielu daudzumu karsta ūdens, filtratam pieliek 3 g nātrija sulfata, kas izšķīdināti 20 cm³ ūdens, pēc atdzišanas uzpilda līdz atzīmei, sakrata un filtrē. 80 cm³ filtrata (= 40 g tinktūras) pielej 25 cm³ atšķaidītās sērskābes un karsē 1 stundu ūdens vannā temperatūrā no 85° līdz 90°. Silto šķīdumu nolej caur vati šķirtuvē, vati izmazgā ar nedaudz silta ūdens. Pēc atdzišanas šķīdumu apstrādā pēc kārtas ar 30 cm³, 15 cm³ un 10 cm³ chloroforma, katru reizi šķīdumus kratot 2 minūtes. Ja ūdenainam šķīdumam vēl rūgta garša, tad to karsē vēl 30 minūtes un atkal izkrata 3 reizes, katru reizi ar 10 cm³ chloroforma. Chloroforma izvilumus filtrē caur filtru ar 8 cm caurmēru, kas saslapēts ar chloroformu, iepriekš nosvērtā kolbiņā ar stikla aizbāzni. Filtru izmazgā ar nedaudz chloroforma, šķīdinātāju rūpīgi nodestilē, atlikumu aplej ar 2 cm³ absolūtā alkohola, kuŗu iztvaicē. Atlikumu žāvē 103° līdz 105° temperatūrā līdz pastāvīgam svaram. Pareizinot atlikuma svaru (strofantidīns) ar 2,158, tas nedrīkst būt mazāks par 0,076 un lielāks par 0,084, kas atbilst 0,19% līdz 0,21% glikozīda saturam.

Šī metode ir diezgan sarežģīta un prasa lielu uzmanību un ievingrināšanos. Lai iegūtu pareizus rezultātus un darbs noritētu bez traucējumiem, metodē jāieved daži papildinājumi.

Kad atlikums uz ūdens vannas uzņemts karstā ūdenī, svina acetata šķīdums jāpielej pamazām un pastāvīgi maisot. Kad viss svina acetata šķīdums pieliets, sildīšana jāturpina tik ilgi, kamēr nogulsnes sarec. Tad šķīdums jāuzduļķo un nogulsnēm jāļauj nosēsties. Virsējais dzidrais šķīdums uzmanīgi jāuzlej uz filtra, un, kad tas iztecējis, uz filtra uzlej atlikušās nogulsnes. Nātrija sulfats jāšķīdina pēc iespējas mazā daudzumā karsta ūdens. Nogulsnes jāmazgā ar karstu ūdeni tik ilgi, kamēr filtratam vairs nepiemīt rūgta garša. Skalojot nogulsnes, jācenšas tās ar karsta ūdens strūklu atsist no filtrpapīra.

Hidrolīze ir pilnīga tikai tad, ja tās sākumu skaita no pirmo nogulšņu parādīšanās momenta un karsēšanu turpina 1 stundu.

1. tabula.

Tabelle 1.

Glikozīdu saturs strofanta tinkturās, kas izmeklētas pēc dažādi pārveidotās Fromme's metodes.

Strophanthinbestimmungen nach modifiziertem Frommeschen Verfahren.

Izmeklēšanas paņēmieni Verfahren	Tinktuŗas Tinkturen	Rezultāti — Resultate			
		1.	2.	3.	Vidēji Im Mittel
I	N—II	0,176 ^o / _o	0,190 ^o / _o	0,169 ^o / _o	0,178 ^o / _o
II	N—II	0,187 ^o / _o	0,189 ^o / _o	0,189 ^o / _o	0,189 ^o / _o
III	N—II	0,188 ^o / _o	0,189 ^o / _o	0,202 ^o / _o	0,193 ^o / _o
	N—V	0,194 ^o / _o	0,194 ^o / _o	—	0,194 ^o / _o
IV	N—II	0,189 ^o / _o	0,189 ^o / _o	0,189 ^o / _o	0,189 ^o / _o
	N—V	0,194 ^o / _o	0,194 ^o / _o	—	0,194 ^o / _o

Trešo un ceturto paņēmieni vēl pārbaudījām pie tinktuŗas N—V, kas tāpat bija pagatavota no neattaukotām sēklām. Tabulā Nr. 1 redzams, ka rezultāti, kas iegūti pēc III un IV paņēmiena, ļoti labi saskan; tas norāda, ka no eļļas tikpat labi var atsavināties arī ar IV paņēmieni, kas ir nesalīdzināmi parocīgāks par III paņēmieni. Pēc šī paņēmiena tad arī noteikts glikozīdu saturs visās šai darbā pagatavotās tinktuŗās.

Bioloģiskā metode.

Pielietojot ķīmiskās metodes glikozīdu satura noteikšanai strofanta tinktuŗā, farmakopejas, klusu ciešot, pieņem, ka droga, no kuŗas tinktuŗu pagatavo, sastāv vienīgi no *Strophanthus Kombé* sēklām. Praksē tomēr bieži gadās, ka Kombé sēklām piejauktas arī citu strofanta sugu sēklas ar glikozīdiem, kuŗu terapeitiskā iedarbe ir citāda nekā Kombé sēklas glikozīdiem. Bez tam vēl jāaizrāda, ka genina strofantidina kvantitatīva noteikšana vēl neko neizsaka par drogas vai tinktuŗas farmakoloģisko iedarbību, jo strofantidīns var būt dažādi saistīts glikozīdu veidā, gan kā cimārīns un k-strofantīns β, gan arī kā k-strofantozīds, pie kam šie iedarbībā atšķirīgie glikozīdi var būt dažādās daudzuma attiecībās. Ilgāku laiku uzglabātā drogā enzīmu ietekmē no glikozīdiem var būt radušies lielāki vai mazāki daudzumi brīvā strofantidīna, kam

piemīt 3 reizes vājāka farmakoloģiskā iedarbība nekā glikozīdiem. Tamdēļ, vismaz pagaidām, kamēr mūsu rīcībā nav labas metodes pašu glikozīdu kvantitatīvai noteikšanai, liela nozīme piešķirama bioloģiskām metodēm, kas gan nav visai ērtas, jo jāstrādā ar dzīvniekiem, bet dod mums pareizākus norādījumus par drogas un tinktūras bioloģisko labvērtību.

Noteicot strofanta sēklu un tinkturu farmakoloģisko iedarbību, izvēlējamies Pick'a un Wasicky¹¹ metodi un strādājam ar *Rana temporaria* vīriešu kārtas indivīdiem. No izmeklējamām tinktūrām pagatavojām ar 25° spirtu dažādas koncentrācijas atšķaidījumus; no šiem atšķaidījumiem iešļircinājam vardēm 0,015 cm³ šķidruma uz katru vienu gramu vardes svāra. Pēc 3 stundām no lasījām rezultātus, tas ir konstatējām tās vārdes, kuŗu sirdis bija apstājušās darboties sistoles stāvoklī. Par minimālo letālo devu pieņemām to devu, kas nonāvēja lielāko daļu no mēģinājumā ņemtām vārdēm, tas ir devu, kas atradās starp maksimālo inaktīvo devu un minimālo 100%-gi iedarbojušos devu.

Eksperimentālā daļa.

Strofanta sēklu un to tinkturu labvērtības noteikšanai ieguvām dažus sēklu paraugus tieši no firmas Caesar un Loretz, Vācijā, bet vairākus paraugus vietējā tirgū: gan no firmas S. Lībermanis, Liepājā, gan Latvijas Universitātes aptiekā.

Vienkāršības labad turpmāk savā darbā apzīmēšu no firmas Caesar un Loretz saņemtās sēklas ar *C. L.*, no firmas S. Lībermanis saņemtās sēklas ar *S. L.*, bet Latvijas Universitātes aptiekā iegūtās sēklas ar *L. U.*

Līdz šim pazīstamo farmakopeju priekšraksti strofanta tinktūras pagatavošanai, ar nedaudziem izņēmumiem, prasa sēklu iepriekšējo attaukošanu vai nu ar benzīnu, petrolēteri vai etilēteri. Pēc Latvijas farmakopejas priekšraksta sagrūstās sēklas jāattauko ar benzīnu. Nelielus daudzumus vislabāk attaukot Soksleta aparatā, bet lielākus daudzumus var pietiekami labi attaukot ar perkolācijas paņēmienu. Sēklu attaukošana, lai kādā veidā to izdarītu, tomēr ir neērta, dārga un bīstama lielās ugunsdrošības

¹¹ Pick, E. u. Wasicky, R., Wien. med. Wschr. 67, 290 (1917), Arch. Pharmazie 264, 96 (1926).

2. tabula.

Tabelle 2.

Dažādu strofanta tinkturu labvērtība.
Strophanthingehalt und biologischer Eichungswert der Tinkturen.

Tinkturās pagatavošanas veids <i>Herstellungsverfahren</i>		Droga <i>Droge</i>	Tinkturās zīme <i>Bezeichnung der Tinktu- ren</i>	Glikozīdu saturs <i>Glykosid- gehalt</i> %	Minimalā letālā deva mg uz 1 g var- des svara <i>Dosis letalis minima</i>
Entfettete Samen 70° Alkohol	No attaukotām sēklām, perkolējot ar 70° spirtu	C. L.	A — I	0,308	0,074
	No attaukotām sēklām, macerējot 8 dienas ar 70° spirtu	C. L.	A — II	0,253	0,074
	No attaukotām sēklām, perkolējot ar 70° spirtu	C. L.	A — III	0,350	0,074
	No attaukotām sēklām, macerējot 8 dienas ar 70° spirtu	C. L.	A — IV	0,377	0,075
	No attaukotām sēklām, macerējot 8 dienas ar 70° spirtu	L. U.	A — VI	0,256	0,137
	No attaukotām sēklām, perkolējot ar 70° spirtu	S. L.	A — VII	0,216	0,134
	Nicht entfett. Samen 70° Alkohol	No neattaukotām sēklām, perkolējot ar 70° spirtu	S. L.	N — II	0,189
No neattaukotām sēklām, macerējot 8 dienas ar 70° spirtu		C. L.	N — III	0,263	0,075
No neattaukotām sēklām, perkolējot ar 70° spirtu		S. L.	N — IV	0,182	0,230
No neattaukotām sēklām, macerējot 8 dienas ar 70° spirtu		S. L.	N — V	0,194	0,224
No neattaukotām sēklām, macerējot 8 dienas ar 70° spirtu		L. U.	N — VII	0,253	0,137

dēļ. Tamdēļ centāties atrast tinktūras pagatavošanas veidu, lai no šīm neērtībām izvairītos. Panākumus solīja tinktūras attaukošana pēc tās pagatavošanas, izsaldējot taukus zemā temperatūrā. Tādēļ no iegūtām sēklām pagatavojām gan pēc macerācijas, gan arī pēc perkolācijas paņēmieniem vairākas tinktūras, pie kam tās tinktūras, kas pagatavotas no neattaukotām sēklām, darbā apzīmētas ar burtu N, bet tinktūras, kas pagatavotas no attaukotām sēklām, ar burtu A.

Tinktūras no neattaukotas drogas tika attaukotas pēc sekojošā

paņēmiena. Ja tinktura pagatavota macerējot, tad to filtrē, uzlejot uz filtra arī biezumus. Ļauj šķidrumam pilnīgi notecēt, atlikumu kopā ar filtru ievieto marlija gabalā un ar rokām stingri nospiež, savācot nospiesto šķidrumu atsevišķā traukā. Tinkturai pieber nedaudz talka, sakrata, un tad abus šķidrumus tur 24 stundas pagrabā. Nospiestais šķidrums atslāpojas: augšā nostājas blāvs šķidrums, apakšā eļļainas duļķes. Virsējo blāvo šķidrumu, uzmanīgi nolejot, pielej tinkturai, labi sakrata un pēc dažām stundām filtrē. Iegūst dzidru tinkturu, kas pat pēc ilgākas uzglabāšanas neduļķojas.

Visas tinkturas pagatavotas ar 70° spirtu, iegūstot no vienas daļas drogas desmit daļas tinkturas.

Tinkтуру izmeklēšanas rezultāti, kas sakopoti tabulā Nr. 2, norāda ne tikai uz glikozīdu saturu tinkturās, bet arī uz strofanta sēklu labvērtību kā no ķīmiskā, tā arī farmakoloģiskā redzes viedokļa.

No tabulā sakopotiem datiem redzams, ka drogu tirgū sastopamas *Strophanthus Kombé* sēklas ar dažādu glikozīdu saturu un dažādu farmakoloģisku iedarbību. Glikozīdu saturs tinkturās svārstās no 0,182% līdz 0,377%, un tinkturas minimalā letālā deva mg uz 1 g vārdes svara atrodas robežās no 0,074 līdz 0,265. Tas liecina, ka sēklu un tinkturu labvērtībai piegriežama sevišķa uzmanība un tinkturas rūpīgi standartizējamas. Nevar pieļaut, ka apgrozībā atrodas tinkturas ar tik dažādu farmakoloģisku iedarbību.

3. tabula.

Tabelle 3.

Strofanta tinkturas no attaukotām un neattaukotām sēklām.

Tinctura Strophanthi aus entfetteten und nicht entfetteten Samen.

No kādām sēklām tinktura pagatavota <i>Samen</i>	Droga <i>Droge</i>	Tinkturas zīme <i>Bezeichnung der Tinkturen</i>	Glikozīdu saturs % <i>Glykosid-gehalt %</i>	Minimalā letālā deva mg uz 1 g vārdes svara <i>Dosis letalis minima</i>
No attaukotām sēklām <i>Aus entfetteten Samen</i>	C. L.	A—II	0,253	0,074
No neattaukotām sēklām <i>Aus nicht entfetteten Samen</i>	C. L.	N—III	0,263	0,075
No attaukotām sēklām <i>Aus entfetteten Samen</i>	L. U.	A—VI	0,256	0,137
No neattaukotām sēklām <i>Aus nicht entfetteten Samen</i>	L. U.	N—VII	0,253	0,137

4. tabula.

Tabelle 4.

Dažādi pagatavotas strofanta tinktūras.

Nach dem Perkulationsverfahren und dem Mazerationsverfahren hergestellte Tinkturen.

Perkolācija Perkolation			Droga Droge	Macerācija Mazeration		
Tinktūras zīme Bezeichnung der Tinkturen	Glikozīdu saturs % Glykosid- gehalt %	Minimalā letalā deva mg uz 1 g vārdes svāra Dosis letalis minima		Tinktūras zīme Bezeichnung der Tinkturen	Glikozīdu saturs % Glykosid- gehalt %	Minimalā letalā deva mg uz 1 g vārdes svāra Dosis letalis minima
A—I	0,308	0,074	C. L.	A—II	0,253	0,074
A—III	0,350	0,074	C. L.	A—IV	0,377	0,075
N—IV	0,182	0,230	S. L.	N—V	0,194	0,224
N—II	0,189	0,265	S. L.	—	—	—

5. tabula.

Tabelle 5.

Strofanta tinktūru izturība.

Die Haltbarkeit der Strophanthus Tinkturen.

Tinktūras zīme Bezeichnung der Tinkturen	Glikozīdu saturs % Glykosidgehalt %		Minimalā letalā deva mg uz 1 g vārdes svāra Dosis letalis minima	
	1939. maijā	1939. decembrī	1939. maijā	1939. decembrī
A—I	0,307	0,308	—	0,074
A—II	0,255	0,253	0,077	0,074
A—VII	0,218	0,216	0,134	0,134

Mēģinot rast atbildi uz jautājumu, vai ir nepieciešama sēklu iepriekšējā attaukošana tinktūras labvērtības celšanā, tabulā Nr. 3 sakopoti daži rezultāti, kas liecina, ka ir gluži vienalga, vai sēklas pirms pārstrādāšanas attauko, vai ne. Tinktūras abos gadījumos ir ar vienādu glikozīdu saturu un vienādu farmakoloģisku iedarbību.

Arī pagatavošanas paņēmieni nav sevišķi ietekmējis tinktūru labvērtību. Tabulā Nr. 4 redzams, ka tinktūru īpašības gandrīz vienādas, vienalga, vai tās pagatavotas macerējot, vai perkolējot.

Ar dažām tinktūrām izdarījām arī izturības mēģinājumus, lai noskaidrotu, vai un kādā mērā ar 70° spirtu pagatavotā tinktūrā mainās glikozīdu saturs un farmakoloģiskā iedarbība. Visas tinktūras bija iegūtas no attaukotām sēklām. Rezultāti sakopoti tabulā Nr. 5.

Kā redzams, tad glikozīdu saturs un farmakoloģiskā iedarbība pēc 7 mēnešu ilgas uzglabāšanas praktiski nebija mainījušies.

Kopsavilkums un secinājumi.

Izmeklējot *Strophanthus Kombé* sēklas un to tinktūras kā ķīmiski, tā arī bioloģiski, drogu tirgū konstatētas sēklas ar dažādu glikozīdu saturu un farmakoloģisku iedarbību, pie kam visus sēklu resp. tinktūru paraugus iespējams iedalīt 3 grupās (skat. tabulu Nr. 6).

6. tabula.

Tabelle 6.

	Tinkturu vidējā minimālā letālā deva mg uz 1 g vārdes svara <i>Die mittlere Dosis letalis minima der Tinkturen</i>	Varžu vienības <i>Froscheinheiten</i>	Attiecības, salīdzinot ar 3. grupu <i>Im Verhältnis zur 3. Gruppe</i>	Glikozīdu saturs <i>Glykosidgehalt</i> %	Attiecības, salīdzinot ar 3. grupu <i>Im Verhältnis zur 3. Gruppe</i>
1. grupa <i>1. Gruppe</i>	0,074	13.513	1:3,23	0,310	1:1,65
2. grupa <i>2. Gruppe</i>	0,136	7.353	1:1,76	0,242	1:1,29
3. grupa <i>3. Gruppe</i>	0,239	4.184	1:1	0,188	1:1

Ja salīdzinām minētās grupas, tad redzam, ka farmakoloģiskās iedarbības ziņā 1. grupa ir 3,23 reizes aktīvāka par 3. grupu, kamēr glikozīdu saturs ir tikai 1,65 reizes lielāks. Tas pats sakāms par 2. grupu, kas, farmakoloģiskās iedarbības ziņā būdama 1,76 aktīvāka par 3. grupu, ir tikai ar 1,29 reizes augstāku glikozīdu saturu. Tā tad strofanta tinktūru farmakoloģiskā iedarbība nepieaug proporcionāli ķīmiski noteiktam glikozīdu, pareizāki strofantidīna, saturam. Jādome, ka strofanta sēklās ar augstāku strofantidīna saturu atrodas relatīvi vairāk tādu glikozīdu, kas spēcīgāki iedarbojas uz vārdes sirdi. Ar to netieši pierādīts, ka strofanta sēklās at-

rodas vairāki glikozīdi ar dažādi stipru farmakoloģisku iedarbību.

Šis apstāklis liecina par to, ka ir maz nozīmes strofanta tinktūras labvērtību noteikt tikai ar ķīmiskām metodēm, kas nevar dot ieskatu par tinktūras patieso labvērtību, tas ir par tās farmakoloģisko iedarbību. Strofanta tinktūras un sēklu novērtēšanā pagaidām būtu jālieto tikai bioloģiskās izmeklēšanas metodes, kamēr radīsies ķīmiskas metodes, kas dos iespēju noteikt ne tikai strofantidīnu, bet arī atsevišķus drogā esošus glikozīdus.

Strofanta tinktūru var vienlīdz labvērtīgu pagatavot kā no neattaukotām, tā attaukotām sēklām, pie kam vienalga, vai to gatavo perkolējot, vai macerējot.

Ar 70° spirtu pagatavotā strofanta tinkturā pēc 7 mēnešu ilgas uzglabāšanas strofantidīna saturs nebija mainījies, tāpat nebija mainījusies tinktūras farmakoloģiskā iedarbība.

Iesniegts fakultātei 1940. g. 28. februārī.

Beitrag zur Wertbestimmung der Strophanthus Kombé Samen und der Strophanthus Tinktur.

J. Ruments.

(Laboratorium der galenischen Pharmazie der Universität in Riga.)

Zusammenfassung.

In der vorstehenden Arbeit wird auf die wichtige Bedeutung der Strophanthine in der Gruppe der Digitaloide als herzwirksame Glykoside hingewiesen. Es wird auf die Arbeiten von W. A. Jacobs, R. Tschesche und A. Stoll, die die Chemie der Strophanthusglykoside geklärt haben, bezug genommen.

Die Wertbestimmung der Strophanthus Samen und der Strophanthus Tinktur wird verschieden ausgeführt. Einige Pharmacopöen, wie z. B. die Pharmacopoea Latviensis I und die Pharm. Helv. V haben die Frommesche Methode aufgenommen, welche die Bestimmung des Strophanthins in Form des Strophanthidins ausführen läßt. Andere Arzneibücher, wie z. B. die britische Pharmacopöe und die der Sowjetunion, fordern eine biologische Wertbestimmung der Strophanthus Tinktur.

Es war nun vom Interesse festzustellen, ob die Ergebnisse der biologischen Auswertungsmethoden mit den Ergebnissen der Strophanthinbestimmung nach Fromme parallel verläuft.

Aus vier Mustern der in Lettland käuflichen Strophanthus Kombé Samen wurden Tinkturen mit 70° Alkohol nach dem Perkolation- und dem Mazerationsverfahren hergestellt und ihre Wertbestimmung biologisch und chemisch ausgeführt.

Die Frommesche Strophanthinbestimmungsmethode mußte etwas abgeändert werden, da die Endergebnisse wegen kleiner Fettmengen im Rückstand, der zur Wägung gelangt, etwas zu hoch ausfallen. Es kommt nämlich oft vor, daß die zur Aufarbeitung gelangenden Samen nicht immer vollständig entfettet worden sind. Die Methode wurde insofern abgeändert, daß ein Ausschütteln der mit Bleiessig und Natriumfulfat behandelten Flüssigkeiten mit Petrol-

äther eingeschaltet wurde. Die Ergebnisse stimmten dann sehr gut überein, wie das aus der Tabelle Nr. 1 (IV) zu ersehen ist.

Biologisch wurden die Tinkturen nach der Pick-Wasickyschen Froschmethode untersucht, indem die *Dosis letalis minima* festgestellt wurde.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle Nr. 2 zusammengefaßt.

Aus den Versuchen folgt, daß:

1. Eine den Anforderungen der Pharmakopöe entsprechende Strophanthus Kombé Tinktur läßt sich gleich gut aus den nicht entfetteten, wie aus den entfetteten Samen herstellen. Die Tinktur muß nur mit Talkpulver bei niedriger Temperatur geschüttelt, filtriert und somit vom größten Teil des Fettes befreit werden (Tabelle Nr. 3).

2. Auf den biologischen Eichungswert und den Gehalt an Strophanthin der Tinkturen übt die Perkolation bzw. Mazeration bei Anwendung des gleichen Menstruums keinen wesentlichen Einfluß aus (Tabelle Nr. 4).

3. Eine mit 70° Alkohol hergestellte Strophanthus Kombé Tinktur ist wenigstens 7 Monate gut haltbar, da in dieser Zeit kein Rückgang weder des Strophanthingehaltes noch des biologischen Wertes festgestellt wurde (Tabelle Nr. 5).

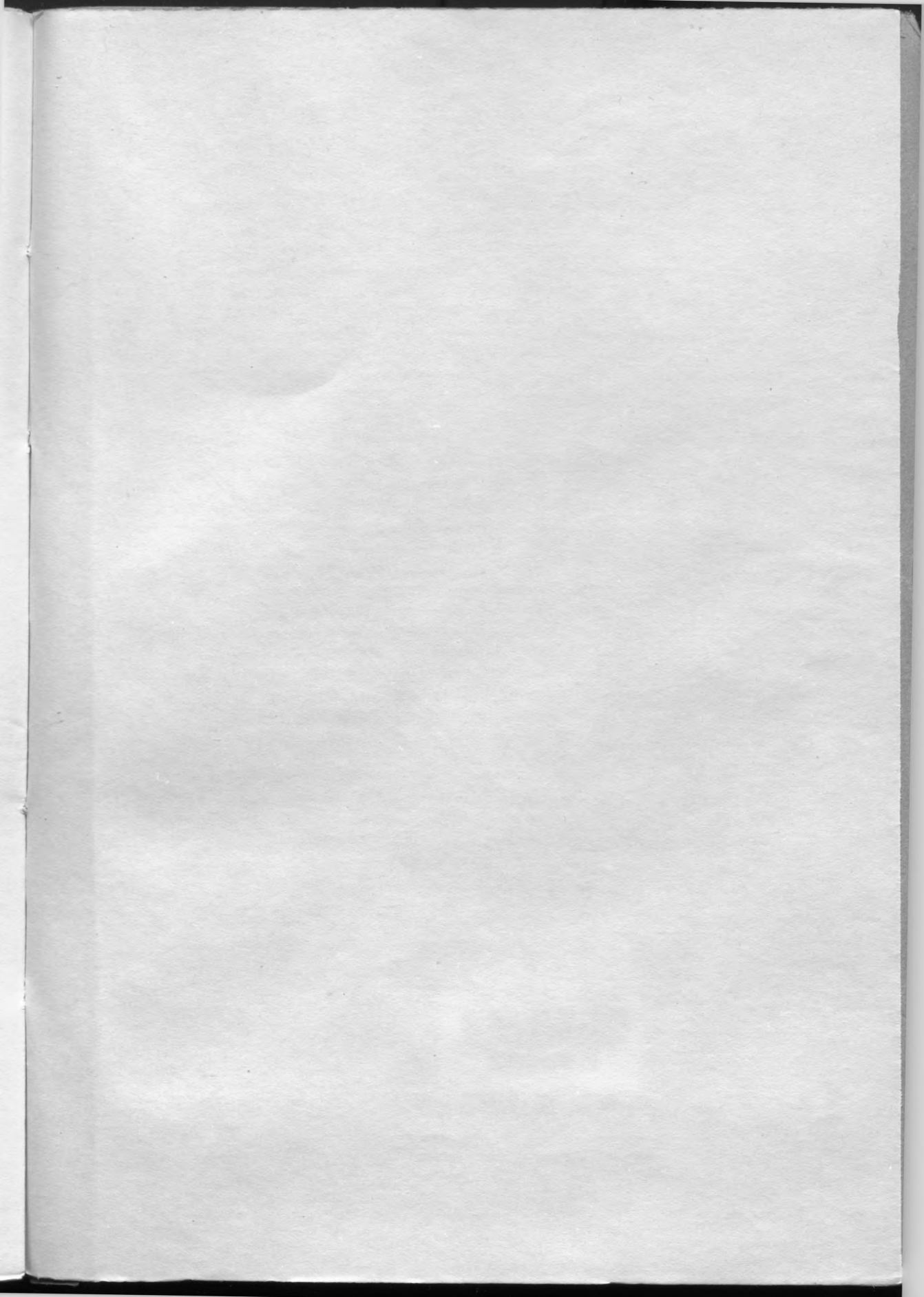
4. Der Gehalt an Strophanthin und der biologische Wert einzelner Samenmuster wies beträchtliche Schwankungen auf. Die in Lettland käuflichen Strophanthus Kombé Samen konnten dem Strophanthingehalt und der biologischen Wirkung nach in 3 Gruppen eingeteilt werden.

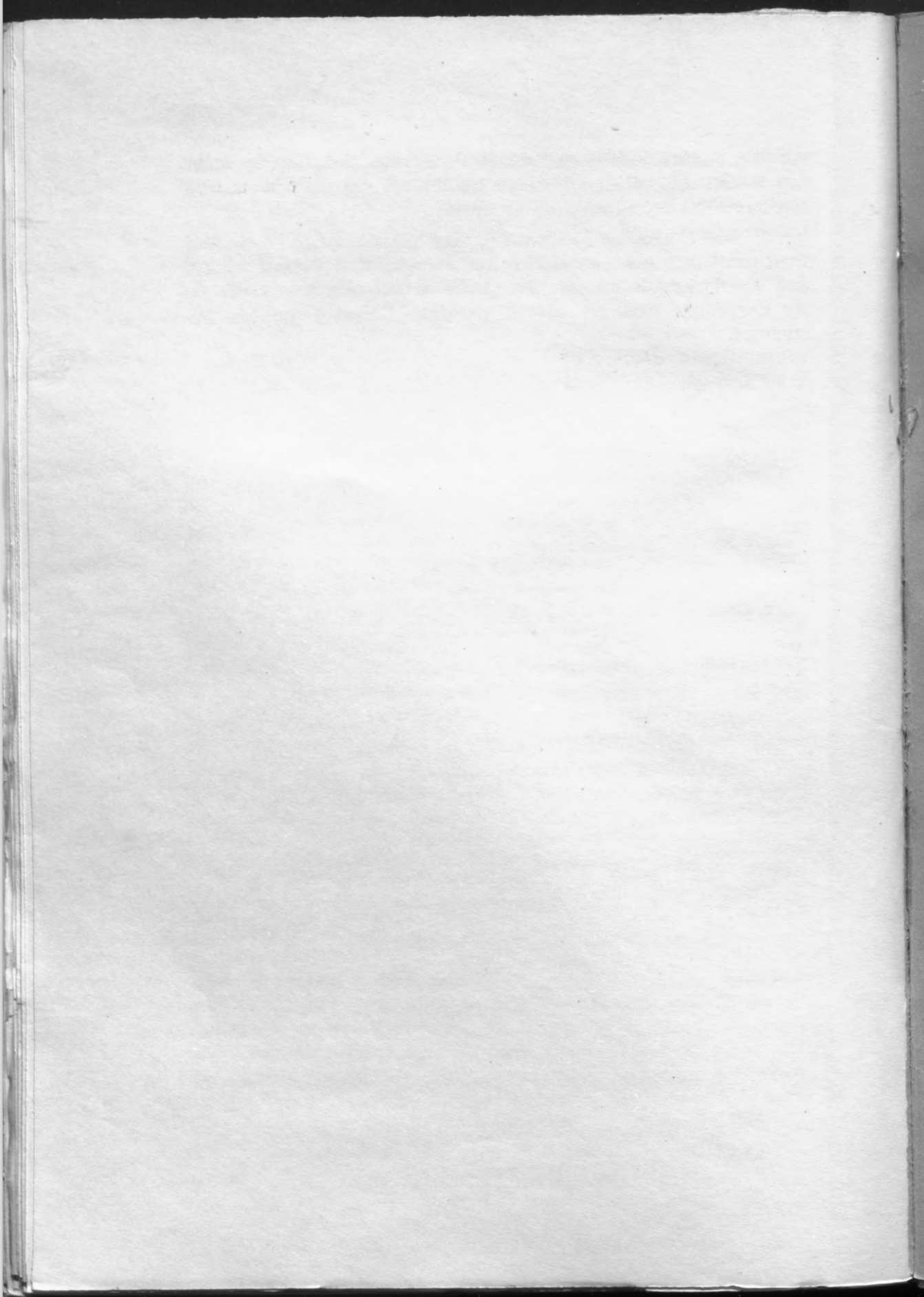
Die Samen ergaben Tinkturen, deren Strophanthingehalt zwischen 0,188% und 0,310% schwankte. Die *Dosis letalis minima* schwankte zwischen 0,074 und 0,239 mg Tinktur je 1 g Froschgewicht (Tabelle Nr. 6).

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, daß der biologische Eichungswert der Tinkturen nicht parallel mit dem Strophanthingehalt verläuft: diejenigen Tinkturen, die einen größeren Strophanthingehalt aufwiesen, zeigten einen relativ viel höheren biologischen Eichungswert, als man erwarten konnte. Man könnte annehmen, daß in den Strophanthus Kombé Samen mit höherem Strophanthingehalt,

welcher ja eigentlich nach Fromme bestimmt wird, relativ mehr von solchen Glykosiden enthalten ist, die auf das Froschherz eine stärkere Wirkung ausüben.

5. Die chemische Bestimmung des Strophanthins bzw. des Strophanthidins zur Bewertung der Strophanthus Kombé Samen und der Tinktur kann nicht als genügend angesehen werden, da die Ergebnisse nicht mit dem biologischen Eichungswert übereinstimmen.





70-

LU bibliotēka



220040877

134420

5 LUR
144x

LUR ķīm. V.	AUL chem. V.
Nr. 1. E. Zariņš un J. Blumbergs. Pētījumi par sviesta virskārtas iedzeltēšanu	1
Über die Vertiefung der Butterober-schichtfarbe bei der Aufbewahrung	44
Nr. 2. E. Zariņš un I. Robežniece. Par vitamīna A ķīmiskajām noteikšanas metodēm	55
Über chemische Vitamin A-Bestimmungs-Methoden	68
Nr. 3. A. Petrikalns un V. Feigmanis. Spiediena regulatora dzelzs vakuuma lokam	71
Ein Druckregler für den Eisen-Vakuumbogen .	74
Nr. 4. A. Petrikalns un I. Balodis. Rubrena absorpcijas spektrs	75
Über das Absorptionsspektrum des Rubrens .	80
Nr. 5. E. Zariņš un J. Blumbergs. Peroksidāzes noteikšana piena produktos	81
Nachweis der Peroxydase in den Molkereiprodukten	95
Nr. 6. J. Auškāps. Dažu tautas lietāto krāsojumu izturība	101
Über die Echtheit einiger volkstümlicher Färbungen	114
Nr. 7. J. Ruments un P. Ērmanis. Par dažiem Latvijas augšdevona dolomītiem un tānīs atrastajiem apakšzemes ūdeņiem	115
Über einige Dolomite des Oberdevons in Lettland und das darin gefundene Wasser	132
Nr. 8. E. Zariņš un I. Robežniece. Vitamīna A un karotīna daudzumi Rīgas pienotavu pienā . .	143
Vitamin A- und Carotin-Gehalt der Milch aus den Rigaer Molkereien	154
Nr. 9. J. Ruments. Strophanthus Kombé sēklas un to tinkturu labvērtība	157
Beitrag zur Wertbestimmung der Strophanthus Kombé Samen und der Strophanthus Tinktur	171