

LATVIJAS  
UNIVERSITĀTES RAKSTI  
ACTA UNIVERSITATIS LATVIENSIS

---

ĶĪMIJAS FAKULTĀTES  
SERIJA

II. SĒJUMS  
TOMUS

№ 6—8

---

R I G Ā, 1 9 3 3

PLU  
144K

8

L'U ZINÄTNISKĀ  
BIBLIOTĒKA  
93-3375



## Charakterisierung und Gruppierung der Schichten von Gipsfundorten im Gebiet Stopiņi—Salaspils—Nāvēssala.

Von E. Rosenstein.

Die theoretische und praktische geologische Literatur über lett-ländischen Gips hat einen mehr allgemeinen Charakter. C. Grewingk war der erste, der diese Frage ausführlicher bearbeitete. In seinem Werk (1) weist er auf die Gipsfundstätten in Livland (Vidzeme) und Kurland (Kurzeme) hin, wobei er die Gipsablagerungsarten und die hier anzutreffenden Gipsmodifikationen betrachtet. Hierbei erwog er auch die Theorien über die Entstehung von Gips und Dolomit in unserem Mitteldevon u. s. w.

Weiter weist G. Sodoffsky in einer Arbeit (2) auf Gipsfunde in Livland und auf die bedeutendsten Gipsbrüche aus jener Zeit hin. Er beschreibt das Brechen des Gipses und seine Verwendung, wobei er auch statistische Daten über die Bedeutung Rigas für den Gipshandel in den Jahren 1866 bis 1889 anführt. In einer anderen Arbeit (3) beschreibt derselbe Verfasser Gipsfunde in Russland und gibt ausserdem in grossen Zügen einige Profile von Gipsbrüchen in den früheren Gouvernements: Livland und Pleskau.

In späterer Zeit finden wir bei K. Bamberg und K. Krūmin (4) Profile von Stopiņi-Zeltiņi (P. Böhms Bruch an der S Seite), von der Gegend Nāvēssala (Dünhof) und ebenso von Vizlasmuiža (Friedrichshof) in der Palzmarschen Gemeinde. Beide Verfasser veröffentlichten auch Resultate chemischer Analysen verschiedener Schichten.

Dr. Gāberts und Scupin (5) schreiben über den Gips der Tuckumschen Gegend. Unter anderem beschreibt Prof. E. Kraus das Profil einer 25 m tiefen Bohrung in der ausgesprengten Grube eines alten Bruches bei der früheren Artillerie-Minen-Niederlage auf Nāvēssala, 500 m in NNW-Richtung von Lievenhof. In einer anderen Schrift (7)

erörtert er die stratigraphische Lage von Nāvessala und andere Fragen. Profile von Bohrungen auf dem Gebiete des Rigaer städtischen Grundbesitzes in den Gemeinden von Stopiņi und Salaspils, die einerseits von Berg-Ingenieur Tauman im Jahre 1927 im Auftrage der Stadtverwaltung und andererseits von mir im Jahre 1930 im Auftrage der Rigaer Zementfabrik A/G. C. Ch. Schmidt ausgeführt wurden, sowie auch Resultate chemischer Analysen einiger von Tauman gesammelter Proben hat J. Barviks seiner Schrift (8) beigelegt.

Mit umfangreichen Forschungsarbeiten an den Schichten der Gipsfundstätten begann ich im Herbst des Jahres 1929. Meine ersten Untersuchungen unternahm ich im genannten Jahre in den „Baltakmens“-Brüchen in der Gemeinde Salaspils und im Sommer 1930 auf dem Gebiete der Gemeinden Stopiņi und Salaspils um festzustellen, an welchen Stellen Gipsablagerungen und in welcher Tiefe Gipschichten anzutreffen sind. Es musste die Stärke der Gipsschicht und die Häufigkeit der Unterbrechungen durch Schichten anderer Zusammensetzung geklärt werden. Beim Bohren mussten auch Fälle von plötzlichem Versinken des Bohrers, verursacht durch Ausspülungen des durch die Gipsschicht zirkulierenden Grundwassers, beachtet werden. Wo es möglich war, habe ich auch den Grundwasserspiegel bestimmt. Im ganzen wurden 7 Bohrungen an verschiedenen Stellen ausgeführt (8). In fünf Fällen fand ich Gipsschichten, aber bei zwei Bohrungen — auf dem Weideland von Jaun- und Kalna-Sietiņi — waren keine vorhanden. Wenn ich in einer Tiefe bis 10 m mit dem Handbohrer nicht auf harte Schichten gestossen war, habe ich von tieferen Bohrungen abgesehen. Wenn ich aber schon früher auf härtere Schichten stiess, so bereitete ich mich zu einer Kernbohrung mit Spülung vor.

Tauman hat seine Proben durch Rammen erhalten. Die durch Rammen erhaltenen Gesteinsproben sind verhältnismässig dünn (Plättchenform). Die durch Bohren mit Spülung erhaltenen zylindrischen Proben von 40 mm  $\varnothing$  haben verschiedene Höhe. Bankgips, gipshaltiger Dolomit und Breccie geben, falls sie nicht oft durch dünne Gesteinsschichten anderer Zusammensetzung unterbrochen sind, verhältnismässig lange Kernzylinder. Verschiedene dünn-schichtige heterogene Gesteinsarten verschieben sich leicht und sind niemals in längeren Zylindern erhältlich. Weiches Gestein, wie Ton und erdige Schichten, wird wie Gips sand mit der Schlammbüchse ausgeschöpft.



Nachdem die Arbeit beendet war, prüfte ich zunächst die Proben makroskopisch mit Hilfe einer Lupe und untersuchte nötigenfalls verdächtige karbonathaltige Schichten mit verdünnter Salzsäure. Die mit dem Wollamitstahlbohrer erhaltenen zylindrischen Körper haben eine verhältnismässig glatte Oberfläche und sehen fast wie geschliffen aus. Um die Schichtung der Proben besser betrachten zu können, pflegte ich sie mit Wasser anzufeuchten. Auf Grund meiner im vorhergehenden Jahre und noch früher gesammelten Erfahrungen konnte ich, wenn ich mir den Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung verschiedener Gipsschichten und deren äusserem Ansehen in Erinnerung brachte, mit Leichtigkeit die Qualität des Bankgipses bestimmen. Selbstverständlich ist es schwer, die Qualität von unreinem Bankgips auf Grund makroskopischer Untersuchung genau zu bewerten. In solchen Fällen ist eine Analyse der sicherste Weg, und zwar zum grössten Teil eine volle chemische Analyse. Falls man bei anderen Bohrungen Proben findet, die solchen chemisch untersuchten Proben dem äusseren Ansehen nach ähnlich sind, so wird man selbstverständlich an diesen keine volle chemische Analyse mehr vornehmen, sondern man wird zur allgemeinen Orientierung bloss den  $\text{SO}_3$ -Gehalt bestimmen; daraus errechnet man dann den Gehalt an Gips  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; oft bestimmt man auch noch den  $\text{CO}_2$ -Gehalt und rechnet diesen auf  $\text{CaCO}_3$  (eigentlich Dolomit) um.

Auf Grund makroskopischer Betrachtungen und chemischer Analysen stellte ich 5 Bohrungsprofile zusammen. Vier Bohrungsprofile siehe (8). Als dann im Herbst 1930 die Direktion der Zementfabrik beschloss, auf Nävessala Gips zu brechen (der Gipsbruch „Baltakmens“ wurde im Herbst 1931 stillgelegt), mussten auch hier Proben von Gips und andern Schichten von verschiedenen freigelegten Stellen alter Brüche, sowie ergänzender Schürfe gesammelt und untersucht werden. Da es mir schon seit dem Jahre 1930 ermöglicht war, auch die Gipsbrüche der Zementfabrik zu überwachen, deren Proben zu prüfen und die richtige Auswahl der Gipsschichten zu bestimmen, ist es verständlich, dass sich der Umfang meiner systematischen Untersuchungen noch mehr erweiterte, weil ich sowohl die Beständigkeit als auch die Änderungen verschiedener Schichten in einer grösseren Ausdehnung beobachten konnte.

Wenn man sich dem Gipsbruch nähert, fallen gleich von weitem die Zonen von verschiedener Stärke, Farbe und verschiedenem

Glanz in die Augen. Bei näherer Betrachtung der einzelnen Zonen erhält man einen noch bunteren Eindruck, da jede dieser Zonen ihrerseits aus mehreren feineren Zonen zusammengesetzt ist. Die feinen Zonen haben verschiedene Stärke und bestehen gewöhnlich aus einer einheitlichen Schicht, öfter aber aus zwei, in Farbe, Glanz, Bruch und chemischer Zusammensetzung verschiedenen Schichten, wobei sich diese Kombination der Schichten mehrmals wiederholen kann. Die dünnen Schichten sind ausgebogen und auch unterbrochen. Stellt man einen Dünnschliff quer zu den Schichtflächen her, so sieht man im Mikroskop, dass jede der dünnen Schichten eine noch feinere Zusammensetzung, eine sogenannte „mikrozonare“ Struktur, aufweist. Die Schichten der Gipsfunde sind überhaupt sehr verschieden und unterscheiden sich selbst in einer Horizontalen auf kleinen Entfernungen von einigen cm. Es muss bemerkt werden, dass die feinen Schichten noch nicht genügend hervorgehoben und untersucht worden sind. Bohrungen oder Bruchprofile werden gewöhnlich nur in allgemeinen Zügen beschrieben, wobei die Schichten verschiedener chemischer Zusammensetzung aus mehreren Zonen vereinigt werden. Es ist verständlich, dass eine solche grobe Beurteilung falsche und überraschende Resultate ergibt und sich bei der Bewertung der Gipslager rächt. Wir sind daher in der genauen Bewertung der Gipsschichten weit entfernt von der Vollkommenheit.

Die hiesige Literatur über Gips ist nicht genügend erschöpfend; besonders wenig findet man über unreinen Bankgips, welcher weder genauer beschrieben noch gruppiert ist. Noch weniger Daten existieren über andere Gips, Dolomit und Ton enthaltende Gesteine, wenn letztere auch praktisch nicht verwertbar sind. Die vorhandenen Profile von Gipsfundstätten sind in grossen Zügen zusammengestellt und, obgleich viele Schichten garnicht untersucht worden sind, haben sie dennoch Bezeichnungen erhalten, die ihrer chemischen Zusammensetzung garnicht entsprechen. Es ist auch nichts über die eigenartigen Schichten einiger besonderer Gips-Gebiete geschrieben worden. Bisher fehlen auch vollständig mikroskopische Untersuchungen über verschiedene unserer Gipsschichten. Wir wissen nichts über ihre Struktur, wir wissen auch nicht, wie der in den Gips-Gesteinen in verschiedenen Mengen vorkommende Gips, Dolomit und Ton darin gruppiert sind: ob der Ton in den Kristall-Aggregaten des Dolomits und diese ihrerseits in den Aggregaten des Gipses

enthalten sind oder ob die Ton- und Dolomit-Kristalle selbständig in den Aggregaten der Gips-Kristalle eingeschlossen sind. Diese Fragen fallen bei der Benennung der Gesteine ins Gewicht. Die mikroskopische Untersuchung von Präparaten verschiedener Gipsgesteine gibt uns nun die Möglichkeit, über die Kristallisationsumstände und deren Reihenfolge bei den verschiedenen Gesteinen Schlüsse zu ziehen. Die chemische Zusammensetzung und die Resultate mikroskopischer Untersuchungen können als Grundlage zur Klärung der Entstehung von Gipslagern dienen. Aus oben genannten Gründen glaubte ich, dass es nicht unnütz wäre, einiges Material über die chemische Zusammensetzung verschiedener Schichten zu veröffentlichen, indem ich meine Beobachtungen aufzeichne und entsprechende Schlüsse ziehe.

Liebenswürdigerweise hat Prof. B. Popoff die mikroskopische Untersuchung der Dünnschliffe übernommen, sowie auch versprochen, über die Genesis der in meiner Arbeit erwähnten Gipslager zu schreiben.

#### Fasergips.

Die einzige Gipsschicht, in bezug auf deren Benennung keine Meinungsverschiedenheit herrscht, ist der Fasergips; nur die Arbeiter der Gipsbrüche benutzen die falsche Bezeichnung „Alabastergips“. Der Fasergips der in der Überschrift dieser Arbeit genannten Gebiete ist weiss. Über Fasergips mit gelblicher und rötlicher Farbtonung schreiben C. Grewingk und Sodoffsky. Fasergips mit Seidenglanz wird zum Teil selbständig angetroffen, meist in den weichen, bläulich-grauen Tonschichten, wo er eine maximale Stärke von 12 cm erreicht. In dünneren Schichten ist er durchscheinend. Dickere Schichten haben sich bisweilen an der einen Seite umkristallisiert und sind in den weissen, klaren Spatgips mit Perlmutterglanz übergegangen. C. Grewingk schreibt, dass die Schichten von Fasergips kleine linsenförmige „Tonschnitzen“ einschliessen; nach Ansicht von E. Kraus schliessen sie Tonmergel ein.

Der von Ton und anderen Schichten mechanisch gereinigte Fasergips zählt zu unseren in chemischer Hinsicht aller reinsten Gipsmodifikationen: wie im silikat-technol. Laboratorium der chem. Fakultät festgestellt worden ist, enthält solch ein Gips 99,0 bis 99,7%  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .



### Bankgips.

Der Fasergips ist grösstenteils in Kombination mit braun gefärbten Schichten von Spatgips anzutreffen. Die Schichten von Fasergips sind oft ausgebogen und unterbrochen. Eine solche Gipsablagerungsart nennt C. Grewingk „Bankgips“. Diese Bezeichnung wird grösstenteils, leider aber nicht immer konsequent, von der örtlichen deutschen Spezialliteratur gebraucht. So nennt z. B. E. Kraus (6) einen solchen Gips „braunen und weissen Gips“. Auch in der lettischen Spezialliteratur herrscht in bezug auf die Bezeichnung „Bankgips“ grosse Unklarheit. K. Bamberg und K. Krūmin benutzen die Bezeichnung „blīvs slāpu ģipss“ (dichter Schichtgips), Ing. Tauman — einfach „blīvs ģipss“ (dichter Gips), J. Barviks nennt aber Spatgips „dichten Gips“. Daher möchte ich meinerseits empfehlen, für den eben beschriebenen Bankgips die Bezeichnung „kārtainais ģipss“ (9) anzuwenden.

In der älteren hiesigen, wie auch in der neueren, am Anfang dieser Arbeit genannten Literatur sind wenig analytische Daten über Bankgips enthalten. C. Grewingk gibt eine Bankgips-Analyse vom Bruch Lopatowa in der Gegend von Isborsk, welche nur etwa 75%  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  aufweist; daher ist es wohl zu bezweifeln, ob es sich hier um Bankgips handelt. Analysen von Gipsproben aus verschiedenen Brüchen im Gebiete der Livländischen Aa (Gauja) weisen nach C. Grewingk einen Gehalt von 85—94%  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  auf (6). Aus den Analysen ist ausserdem noch zu ersehen, dass der Gips von Lopatowa  $\text{CaCO}_3$  und Ton, der von der Livländischen Aa — Dolomit und Ton als Beimischungen enthalten. Aus den Analysen von K. Bamberg und K. Krūmin (siehe die Analysen von den Schichten Nr. 11 und 13 von Nāvessala und Nr. 8 von Stopiņi-Zeltiņi) geht hervor, dass die Proben des Bankgipses nicht der mittleren Zusammensetzung der Bank entsprechen, da sie etwa 97%  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  aufweisen. Die Proben von Bankgips sind der Bank einer reineren Zone entnommen. Nicht alle Bankgips-Zonen sind ganz rein und enthalten 95—100%  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Beide Bankgipsbänke im „Baltakmens“ enthalten oben und unten unreinere Gipsschichten (siehe Bild 1). Auf Nāvessala liegt unter der reinen Bank des Bankgipses, der sog. „oberen Maser“, eine unreinere Bankgipschicht („piedegu kārta“). Die „untere Maser“ hat ebenfalls ihre unreine Bankgipschicht (piedegu kārta).

Wie sind diese Bezeichnungen der verschiedenen Schichten im Volksmunde entstanden? Früher waren die Arbeiten in den Gipsbrüchen auf Nāvessala auf anderer Grundlage organisiert: das Abräumen der oberen Erdschichten, das Bohren und Sprengen, das Spal-



Bild. 1.  
(Südwand des Gipsbruches in Baltakmens.)

1. Erste Stufe — obere Gipsbank und über der Bank — devonischer und Quartär-Lehm. (Abraumschicht).
  2. Zweite Stufe — unbrauchbare, mergeligen Gips enthaltende Schichten.
  3. Dritte Stufe — der obere Teil der unteren Gipsbank.
  4. Die Sohle — der untere Teil der unteren Gipsbank.
- ten von Gips und seine Stapelung, sowie das Fortschaffen unbrauchbarer Schichten, — mit einem Wort — alle Operationen im Gipsbruch wurden von einem einzelnen Arbeiter geschafft. Jetzt sind die Arbeiten in den Brüchen anders organisiert, es herrscht das Prinzip der Arbeitsteilung: jede Arbeitergruppe hat ihre bestimmte Aufgabe.

Das Bohren von Löchern mit elektrischen Bohrern und das Sprengen der Schichten liegen ganz in der Hand des Sprengtechnikers und dessen Gehilfen, somit haben jetzt die Arbeiter mit den Bohr- und Spreng-Operationen garnichts mehr zu tun. Früher, als jeder Arbeiter selbst die Löcher ins Gestein mit der Hand bohrte und mit eigenem Pulver sprengte, musste er auch, um beim Sprengen Erfolg zu haben, die Gesteinsschichten gut kennen: die Härte des Gesteins, wie stark der Bankgips mit den unbrauchbaren Gesteinsschichten verwachsen ist, wie sich diese nach dem Sprengen spalten, ob sich in den Schichten horizontale Spalten-Ausspülungen, faserigshaltige Tonschichten usw. befinden — auf all das musste er achten. Im Zusammenhang mit der Notwendigkeit, sich näher mit den Schichten bekannt zu machen, liessen die Arbeiter bei der Bezeichnung der Gesteinsschichten sich durch äussere Merkmale, Ähnlichkeit mit Käfern oder Vertretern der Pflanzenwelt leiten und gaben den Gipschichten Namen wie: „Ameisen“- (skudru), „Maser“- , „gestrichelte“ (stripaina) usw. Schicht. Jetzt, bei der Arbeitsteilung in den Gipsbrüchen, verschwindet allmählich diese Terminologie und die neu hinzukommenden Arbeiter interessieren sich nicht mehr für die früheren Bezeichnungen der Schichten. Besondere Bezeichnungen für Gips und andere Schichten gibt es auch im Munde der Arbeiter (10) von Gipsbrüchen anderer Länder. So ist z. B. die Bezeichnung „Kopf“ (galva) sehr verbreitet; diese ist wahrscheinlich aus dem Wortschatz der Arbeiter von Erzgruben übernommen. Die Arbeiter vom Bruch auf Nāvessala bezeichnen mit „Kopf“ unbrauchbares Gestein, welches nur etwa 76,9%  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  enthält, und die reine Bankgipsschicht, die sogenannte „Ameisen“- (skudru) Schicht, überlagert. Die in der Bergindustrie benutzte Bezeichnung „Schwanz“ (aste) ist bei uns unbekannt.

Im Zusammenhang mit dem Bitumengehalt (Kohle) von einigen Zehntel Prozenten der Spatgips-Schichten im Bankgips ändert sich der Farbton des dunkelbraunen Spatgipses von hell bis dunkelbraun. Augenscheinlich hängt die Farbenintensität nicht allein vom prozentualen Bitumengehalt ab, sondern auch von dem Dispersitätsgrade. Infolge des Gehalts an Bitumen ist der Spatgips weniger klar, aber immerhin noch glänzend. Bei genauerer Untersuchung der Spatgipsschichten im Bankgips fiel es mir besonders auf, dass nicht alle Spatgips-Schichten des Bankgipses gleichen Farbton und gleichen Glanz hatten. Bei der Analyse von Bankgips aus



Schichten verschiedenen Aussehens erhielt ich auch verschiedene Resultate. Es erwies sich, dass die weniger glänzenden und heller gefärbten Spatgips-Schichten im Bankgips, Dolomit- und wenig Ton-Beimengungen enthielten.

In Kombination mit reinen Fasergipsschichten ergeben die unreinen Spatgipsschichten einen höheren Gehalt von  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , als unreine Spatgipsschichten allein für sich. In Tabelle 1 habe ich Resultate voller chemischer Analysen angeführt, und zwar von der I und II Bank des Bankgipsbruches „Baltakmens“; es sind mittlere Proben, gesammelt von den reineren Mittelzonen — „reiner“ Bankgips B/tir. (siehe Anmerkung) und von drei „unreinen“ Bankgipszonen B/netir. Zur Vervollständigung führe ich auch eine Mittelprobe des unreinen Bankgipses von Nāvessala an (unreine Bankgipsschicht (piedegas kārta) von der sogenannten „oberen Maser“ N. S./netir. II).

Anmerkung: Die in „Baltakmens“ gesammelten Proben bezeichne ich fernerhin kurz mit den Buchstaben B (und der entsprechenden Vervollständigung), Nāvessala — N. S. und Bohrproben vom Stopiņi-Salaspils-Gebiet mit römischen und arabischen Zahlen.

Die unvollständige Analyse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  nach dem  $\text{SO}_3$ -Gehalt errechnet) des „unreinen“ Bankgipses aus den Brüchen von „Baltakmens“ und Nāvessala ergaben 84—93%  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und die des „reinen“ Bankgipses 96—98%  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Auf Grund der Beobachtungen und chemischen Analysen kam ich zum Schluss, dass der  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt im Bankgips abhängt:

- 1) von der Menge der Dolomit- und Ton-Verunreinigungen in den Spatgips-Schichten;
- 2) vom Verhältnis der Gesamtstärke der „unreinen“ Spatgips-Schichten zu den Fasergips-Schichten.

In Fällen, wo der unreine Bankgips aus einer unreinen Spatgipsart in Kombination mit Fasergips besteht, ist seine Bewertung einfach; jedoch wird die Aufgabe kompliziert, wenn zwei oder gar mehr Arten von unreinen Spatgipsschichten vorhanden sind. So setzt sich z. B. der unreine Bankgips (siehe Makrophotogramm Nr. 1) aus drei sich wiederholenden Schichten zusammen, und zwar, aus einer helleren und einer dunkleren Spatgipsschicht und einer Fasergipsschicht.

Tabelle 1.  
Chemische Analyse von reinem und unreinem Bankgips.

	1 B/tir.	2 B/net.	3 N. S./net. II (piedega)
In Salzsäure unlösl. Rückstand .	0,50	1,68	1,12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,10	0,28	0,16
CaO . . . . .	32,20	31,78	32,38
MgO . . . . .	0,72	nicht bestimmt	2,35
SO <sub>3</sub> . . . . .	44,94	39,87	40,50
CO <sub>2</sub> . . . . .	1,30	5,90	5,70
Kristallwasser (berechnet) . . .	20,22	17,93	18,15
Zusammen . . . . .	100,01	100,14	100,36
Nach Umrechnung der erhaltenen Resultate als chemische Verbindungen:			
In Salzsäure unlösl. Rückstand .	0,50	1,68	1,12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,10	0,28	0,16
CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O . . . . .	96,60	58,72	87,01
CaCO <sub>3</sub> . . . . .	1,31	6,96	7,16
MgCO <sub>3</sub> . . . . .	1,50	5,5	4,91
Molverhältnis:			
CaCO <sub>3</sub> :MgCO <sub>3</sub> . . . . .		1 : 0,94	1 : 0,83

Auf dem Bruch der Probe ist zu ersehen, dass die erste unreine Spatgipsschicht schwach- und die zweite mittelstarkglänzend ist.

C. Grewingk weist in seiner Beschreibung von Bankgips darauf hin, dass ausser Spat- und Fasergips auch dünne Schichten von Dolomitmergel in ihm anzutreffen sind. Ebenso schreibt N. N. Jakowleff (11), dass der Bankgips im Gebiet von Isborsk nicht ganz rein ist, da er Verunreinigungen durch dünne Schichten von Kalkstein und Ton enthalten soll. G. Sodoffsky schreibt über das Profil vom Bruch im Maz-Šaurieši-Gesinde, in der Gemeinde von Stopiņi, folgendes:

„Unter, manchmal auch über der härteren Bankgipsschicht, zuweilen den Gips in horizontalen, mehr oder weniger starken Schichten oder in ganz dünnen Lagen durchsetzend, kommen Kalksteine vor.“

Solche Behauptungen entbehren jeglicher Grundlage, da sie weder mikroskopisch noch analytisch bewiesen sind. Die mikroskopische Untersuchung von Bankgips zeigt, dass die unreinen Schichten weder aus reinem Dolomit, noch aus reinem Kalkstein bestehen, sondern dass die genannten Mineralien stets als Beimengungen des Spatgipses vorkommen (siehe Mikrophot. Nr. 2 und Nr. 3).

Mikrophot. Nr. 2: N. S./II. Mischung von Spat- und Fasergips. Die Dolomit-Einschlüsse sind fast ausschliesslich im Spatgips enthalten, während der Fasergips davon frei ist.

Mikrophot. Nr. 3: B/2a. Dasselbe wie N. S./II; nur tritt der Unterschied zwischen Faser- und Spatgips noch deutlicher hervor.

Nach meinen Beobachtungen enthält Bankgips 85—98%  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Der Bequemlichkeit halber teile ich ihn nun in folgende Sorten ein:

reiner Bankgips mit	95—99%	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(dazu gehört auch Fasergips)	Sorte I,
unreiner	90—95%	"	"	II,
unreiner	85—90%	"	"	III.

Die IV Sorte mit weniger als 85%  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , die eigentlich nicht mehr zum Bankgips gerechnet werden kann, wird mit anderen Gipssteinen unter die „unbrauchbaren“ eingereiht.

Bei der Zusammenstellung von Bohrprofilen und der Gruppierung von Bankgips im Gebiet Stopinji-Salaspils habe ich andere Bezeichnungen angewandt. Faser- und reinen Bankgips habe ich in der ersten Gruppe, welche der I Sorte entspricht, vereinigt;

die schwach dolomit- und tonhaltige Gipsgruppe	entspricht der II Sorte,			
die mässig	"	"	"	" III " und
die stark	"	"	"	" IV "
				(unbrauchbarer Gips).

Nach der Definition des amerikanischen Bureau of Standards ist als Gips jedes Gestein anzusprechen, das mehr als 64,5%  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  enthält.

Die Menge unreinen Bankgipses ist im Vergleich zur Menge des reinen nicht gross. Unreiner Bankgips wird in den Brüchen gesondert gewonnen, oder er wird nach Bedarf mit der reinen I Sorte gemischt. Bankgips wird in der Zementindustrie, zur Erzeugung gebrannten Gipses und zum Düngen von Kleefeldern benutzt. Leider bestehen noch nicht einheitliche und feste Bestimmungen über die Verwendung bestimmter Gipsarten zu bestimmten Zwecken. Zur



Düngung z. B. benutzt man gewöhnlich Gips schlechterer Qualität. Die Steine mit weniger als 85%  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  werden zu den unbrauchbaren gerechnet und nach Abtrennung des Bank- und Fasergipses als Ballast in den bereits ausgenutzten Teil der Grube geschafft. Vor dem Kriege verwendete man von den Gesteinen mit kleinem  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt aus dem Gebiet Stopiņi-Salaspils den gipshaltigen gestreiften Dolomit und Gipsgesteine mit horizontalen periodischen Schichten als Bausteine (siehe weiter).

Da die Gipslager Gesteine mit 100%  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , aber auch fast ganz  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -freie, enthalten, und zwischen diesen zwei Grenzen solche mit dem allerverschiedensten  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt liegen, so habe ich sie, um sie bequemer zu bezeichnen, in 2 Gruppen eingeteilt, wobei ich mich durch den  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt leiten liess: zu der einen Gruppe mit weniger als 50%  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  gehören die mit Gips imprägnierten Dolomite, auch mergelige Dolomite und Dolomitmergel; zur zweiten gehören Gesteine mit mehr als 50%  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : mit Gips imprägnierte Dolomite mit deutlich sichtbaren Gipskörnern, Breccien, mergelhaltige Gipse, Gipsgesteine mit horizontalen periodischen Schichten, unreiner und reiner Bankgips, sowie auch Fasergips. Obgleich diese Grenze zwischen den beiden Gruppen ganz frei gewählt worden ist, so werden wir weiter bei näherer Betrachtung der gipshaltigen Dolomite mit 40%  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sehen, dass die Wahl recht glücklich gewesen ist.

Es fragt sich nun, ob es möglich ist, allein nach äusseren Merkmalen nicht nur die Qualität des Bankgipses, sondern auch die von Gipsgesteinen überhaupt zu beurteilen, und mit welcher Genauigkeit man sie in eine der obengenannten Gruppen einreihen kann.

Bei der Zusammenstellung von Gipsbohrprofilen liess ich mich bei der Gruppierung zunächst von äusseren Merkmalen leiten. Zur Kontrolle bestimmte ich nachher den  $\text{SO}_3$ -Gehalt. Dabei erwies es sich, dass meine subjektive Beurteilungsmethode genügend befriedigend war; z. B. habe ich die Probe 12 vom Bohrprofil III in die IV Sorte eingereiht; bei der Kontrolle des  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Gehalts erwies es sich, dass sie auch da hinein gehört, da der  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt 64,28% war. Ebenso war Probe III/19 richtig der III Sorte zugezählt worden, da sie 88,56%  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  enthielt. Probe IV/31 sollte zur

III Sorte gehören, nach der Analyse aber gehört sie mit 95%  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  auf die Grenze zwischen der I und II Sorte. VI/26 war in die II Sorte eingereiht und entsprach auch dem mit seinen 92,9%  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Probe VII/25 ergab eine grössere Schwankung: sie war zur III Sorte gerechnet worden, enthielt aber viel weniger  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (72%).

Im allgemeinen habe ich bei der Beurteilung von Gips nach äusseren Merkmalen seinen  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt mit einer Genauigkeit von 5% getroffen.

Selbstverständlich muss man praktische Erfahrung haben: man muss, um den Gips nur nach seinem Äusseren mit einer genügenden Genauigkeit bewerten zu können, viele Gipsproben gesehen und deren chemische Zusammensetzung kennen gelernt haben. Bei diesen Bestimmungen muss man entweder nur mit nassen oder nur mit trockenen Proben arbeiten, denn nur solche von demselben Feuchtigkeitsgrad können miteinander verglichen werden.

Der in Lettland gebrochene Bankgips wird zum kleinen Teil von der hiesigen Zementfabrik C. Ch. Schmidt, zum grösseren aber von ausländischen, wie skandinavischen, dänischen, finnländischen und einigen englischen Zementfabriken verbraucht.

Der von den Zementfabriken zur Regulierung der Bindezeit von Zement benutzte Gips muss frei von Anhydrit sein oder nur einen ganz geringen  $\text{CaSO}_4$ -Gehalt aufweisen. Unser Lettländischer Gips des Mittel-Devons enthält bekanntlich kein Anhydrit. Ich war sehr überrascht, als zu Beginn dieses Jahres eine ausländische Portlandzementfabrik Reklamationen einsandte, mit dem Hinweis, dass unser Bankgips 11,4% Anhydrit enthalte. Es erwies sich, dass die chemischen Methoden zur Bestimmung des  $\text{CaSO}_4$  im Gips sehr unsicher sind und es daher vorkommt, dass, wie in diesem Falle, Anhydrit nachgewiesen wird, wo er garnicht vorhanden ist.

Die Methode besteht in folgendem:

- 1) 6 g fein geriebenen Gipses werden 2,5 Stunden bei einer Temperatur von 80—85°C getrocknet;
- 2) in 0,25 g der getrockneten Probe bestimmt man  $\text{SO}_3$ ;
- 3) in 1 g der getrockneten Probe bestimmt man den Gewichtsverlust beim Erhitzen auf 700° (Glühverlust) und berechnet daraus den  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt.

Wenn der nach den Punkten 2 und 3 bestimmte  $\text{SO}_3$ -Gehalt verschieden ist, so rechnet man diese  $\text{SO}_3$ -Differenz auf  $\text{CaSO}_4$  um.

Es zeigt sich, dass besonders die konventionelle Methode zur Feuchtigkeitsbestimmung im Gips sehr mangelhaft ist; ebenso ist die Bestimmung des Glühverlustes, falls der Gips nicht ganz rein ist und  $\text{CaCO}_3$ , Dolomit oder  $\text{MgCO}_3$  enthält, mit grossen Fehlern verbunden.

Darüber, dass einige Gipsarten beim Trocknen zwischen 80—85°C nicht nur ihre Feuchtigkeit, sondern auch einen Teil ihres Kristallwassers verlieren, ist viel geschrieben worden (12).

Von den Arbeiten der neueren Zeit sind die Versuche von G. Linck und H. Jung (13) zu erwähnen; ihnen ist es gelungen, Gips durch Trocknen bei 85° vollständig zu entwässern. R. Nacken und K. Fiel (14) haben nachgewiesen, dass Gips bei Atmosphärendruck in vollständig trockener Luft schon bei 20°C sein Kristallwasser allmählich verliert.

Die sichersten Schlüsse auf das Vorhandensein von Anhydrit im Gips lassen sich aus der mineral-optischen Untersuchung ziehen. Die von der ausländischen Zementfabrik eingesandte Gipspulverprobe wurde im mineralogischen Institut der Lettländischen Universität nach der Methode von Larsen untersucht, wobei kein Anhydrit festgestellt werden konnte.

Bei der Prüfung der optischen Konstanten des erwähnten Pulvers wurde eine vollständige Übereinstimmung mit den Gipskonstanten gefunden. Die eingesandte Probe bestand hauptsächlich aus Gipskörnern. Eine genauere Untersuchung zeigte, dass die Gipskristalle 2—10  $\mu$  grosse rundliche Dolomiteinschlüsse (Anhäufungen) enthielten ( $n_g - n_p = 0,17 - 0,18$ ,  $n_p$  etwa 1,5,  $n_g$  etwa 1,7). Ausserdem wurden noch Beimengungen von Tonkörnchen gefunden.

Die Methode von Larsen ist zugleich eine quantitative Methode, da, falls der Gips Anhydrit enthält, dessen Menge recht genau bestimmt werden kann. Die mineral-optische Methode und überhaupt die Untersuchung von Gips und anderen Schichten auf mikroskopischem Wege, war, wie wir weiter sehen werden, ein sehr nützliches Hilfsmittel.

### Die Anhäufung von Spatgips.

Spatgips kommt nicht nur in Kombination mit Fasergips vor, sondern auch als blättrig strahlige (Gipsrosetten) und blättrig schuppige Aggregate, sowie auch als Gipsspatknollen. Gipsrosetten und blättrig schuppige Aggregate beobachtet man auf den Schicht- und Bruchflächen von Bankgips.

Ich konnte beobachten, dass nicht alle Strahlen der Gipsrosetten gleichen Glanz und gleiche Farbe haben. In den Brüchen von Nävessala fand ich, dass einige Rosettenstrahlen matter und heller gefärbt (unreiner) waren als die übrigen. Selten konnte ich feststellen, dass die Strahlen der Gipsrosetten in der Nähe des Zentrums von einer 2—3 mm starken horizontalen Fasergipsschicht durchwachsen waren. Ebenso muss ich die Ausführungen der oben genannten Verfasser über Gipsschichten dahin ergänzen, dass Spatgips nicht nur wie gewöhnlich in dünnen Schichten, in Kombination mit Fasergips, sondern auch angehäuft bis zu 5 mm dicken Schichten vorkommen kann. Stärkere Anhäufungen von Spatgips konnte ich nur auf dem oberen Teil der Bänke von Bankgips beobachten: z. B. ist auf Nävessala die obere 10 cm starke dunkle Zone der „oberen Maser“ als Anhäufung von Spatgips mit seltenen Rosetten aufzufassen. In der Mitte der Zone ist eine unterbrochene Fasergipsschicht zu beobachten. Auch fiel mir auf, dass einige stärkere Spatgipsanhäufungen ein spätißes Aussehen hatten, doch weniger glänzend und von einer helleren Farbe waren, als die in der Nähe befindlichen Gipsrosetten. Aus einer solchen Anhäufung liess ich ein Klötzchen von etwa 30 mm Höhe aussägen und untersuchte die obere und die untere Hälfte gesondert (B/D<sub>3</sub> und B/D<sub>4</sub>). Äusserlich schienen beide Hälften einheitlich beschaffen zu sein, und zwar waren beide von hellbrauner Farbe. Die Resultate der chemischen Analyse (siehe Tabelle 2) zeigen, dass beide Proben der Spatgipsanhäufungen unrein sind: B/D<sub>3</sub> ist Dolomitmergel und B/D<sub>4</sub> mergelhaltiger Gips (auf der Grenze mit Dolomitmergel). Prof. B. Popoff fand, dass im Dünnschliff B/D<sub>4</sub> die Gipskörnchen recht gross sind und viel Dolomitanhäufungen und ausserdem Körner eines anderen, schwer zu bestimmenden Minerals mit schwacher Doppelbrechung, aber starker Lichtbrechung, enthalten. (Bei Untersuchung eines unreinen Bankgipses im mineralogischen Institut stellte Assistent O. Mellis ein fremdes grünes Mineral fest). Unter dem Mikroskop sind in der Spatgipsmasse feine, mit Fasergips-



kristallen gefüllte Spalten zu erkennen, wobei die Kristalle nach 2 Richtungen orientiert sind. An den Rändern der Spalten sind auch hin und wieder Kristalle von Dolomit und eines fremden Minerals beobachtet worden, wobei die letzteren spiessartig in den Gips der Spalten eindringen.

Im Bruch von Nävessala in ONO-Richtung, 45 m von seinem Anfang entfernt, findet man in der hellgrauen, matten, recht einheitlichen Dolomitschicht in etwa 2,5 m Tiefe, auf dem Horizonte der sog. „blauen Platte“ (zila pläte), eine ursprüngliche Vertiefung, die durch eine grünlich-graue Spatgipsmasse von mittlerem Glanz ausgefüllt ist. Nach Aussägen und Abtrennen der hellgrauen Masse N. S./L von der grünlich-grauen N. S./L<sub>ros</sub> habe ich sowohl die eine, wie auch die andere chemisch untersucht. Die Resultate der chemischen Analyse von N. S./L<sub>ros</sub> sind in Tabelle 2 und von N. S./L in Tabelle 3 angeführt. (Siehe auch Makrophot. Nr. 4 und Mikrophot. Nr. 5 von N. S./L<sub>ros</sub>).

Mikrophot. Nr. 5: N. S./L<sub>ros</sub>. In den Gipskristallen sind verhältnismässig wenig Dolomitmikrokristalle, Kohle (?) und tonige Substanz angehäuft. Die Berührungsfäche der Gipskristalle ist gezackt und bei gekreuztem Nikol ist wellenförmige Auslöschung zu bemerken.

Die Farbe von N. S./L<sub>ros</sub> ist durch die Anwesenheit grünlich-grauen devonischen Tones zu erklären. Besonders stark fällt der grosse Unterschied in der Zusammensetzung und in der scharfen, äusserlich gut erkennbaren, Übergangsgrenze der beiden Massen auf. Im selben Horizont der „blauen Platte“ habe ich etwas weiter ein zweites ähnliches Stück gefunden, nur mit dem Unterschiede, dass in der Vertiefung des hellgrauen gipshaltigen Dolomits N. S./C<sub>p</sub> (siehe Tabelle 3) eine dunkle graublau dolomithaltige Gipsmasse N. S./C<sub>z</sub> (siehe Tab. 3) eingeschlossen war. An manchen Stellen waren in der blauen Masse sowohl Spatgipsknollen, als auch kettenartige Anordnungen von Gipskonkretionen zu beobachten. Zwischen den beiden Zonen ist auch in der Farbe ein scharfer Unterschied zu bemerken. Aus den Analysen ist zu ersehen, dass N. S./L<sub>ros</sub> aus Spatgips besteht, der kleine Beimengungen von Tonmergel enthält, während N. S./C<sub>z</sub> mergeliger dolomithaltiger Gips mit 55,02%  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ist.

Tabelle 2.  
Chemische Analyse der unreinen Spatgipsanhäufung.

	4 B/D <sub>3</sub>	5 B/D <sub>4</sub>	6 N. S./L <sub>ros</sub>
In Salzsäure unlösl. Rückstand . . . . .	1,74	3,84	4,54
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,23	0,30	0,28
CaO . . . . .	31,78	31,18	31,1
MgO . . . . .	2,37	2,20	0,35
SO <sub>3</sub> . . . . .	40,47	39,60	43,70
CO <sub>2</sub> . . . . .	5,3	5,1	0,77
Kristallwasser (ber.) . . . . .	18,20	17,80	19,64
Zusammen . . . . .	100,09	100,02	100,38
Nach Umrechnung der erhaltenen Resultate als chemische Verbindungen:			
In Salzsäure unlösl. Rückstand . . . . .	1,74	3,84	4,54
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,23	0,30	0,28
CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O . . . . .	86,98	85,14	93,94
CaCO <sub>3</sub> . . . . .	6,19	6,14	0,89
MgCO <sub>3</sub> . . . . .	4,95	4,60	0,73
Molverhältnis:			
CaCO <sub>3</sub> : MgCO <sub>3</sub> . . . . .	1 : 0,95	1 : 0,89	1 : 0,97

### Einheitliche mit Gips imprägnierte Dolomite.

Die Analysen von N. S./L und N. S./C<sub>p</sub> ergeben, dass beide Proben nicht reiner Dolomit sind, sondern dass N. S./L 15,25% und N. S./C<sub>p</sub> 25,59% CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O enthalten. Auch zwischen N. S./C<sub>p</sub> und N. S./C<sub>z</sub> besteht natürlich ein recht bedeutender Unterschied in der chemischen Zusammensetzung, wenn auch kein so grosser, wie zwischen N. S./L und N. S./L<sub>ros</sub>. Die dunkle graublaue Farbe von N. S./C<sub>z</sub> erkläre ich dadurch, dass die Probe einen grösseren Gehalt an organischen Stoffen (Bitumen) aufweist als N. S./C<sub>p</sub> (siehe N. S./C Mikrophot. Nr. 6).

Mikrophot. Nr. 6: N. S./C<sub>p</sub> besteht aus kleinen mit Gips imprägnierten Dolomitkristallen. Im Dünnschliff sieht man einen scharfen Übergang zwischen dieser und der N. S./C<sub>z</sub>-Masse, die aus gipsimprägniertem Dolomit besteht, worin deutliche kristallinische Gipskörnchen zu sehen sind.

Es ist mir nicht möglich gewesen, in der Literatur Hinweise über dolomit- und tonhaltigen Spatgips und über einheitlichen, gips-

haltigen Dolomit zu finden. Selbst in den neuesten Arbeiten, z. B. von H. Adolf, N. Pulfrich und G. Linck (15), ist in der Beschreibung und Einteilung der Dolomite und Gipse der Umgegend von Jena in mehrere Gruppen nichts über die Imprägnierung der Zwischenräume durch Gips erwähnt, sondern es ist nur die Rede von Gipsknollen von 1—2 cm im Durchmesser, die im Dolomit enthalten sind. Über der Breccianschicht, die sich auf der ersten Gipsbank befindet, habe ich im „Baltakmens“ Schichten beobachtet, die dem Äusseren nach den hellgrauen matten N. S./L und den N. S./C<sub>p</sub> gipshaltigen Dolomitproben ähnlich sahen. Dabei war die hellgraue matte Schicht durch horizontale, dünne, glänzende, unreine Spatgipsschichten durchzogen. Diese feinen Schichten sind von der hellgrauen Masse schwer zu isolieren, und daher war es nicht leicht festzustellen, wieviel CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O darin enthalten ist. Die Reihenfolge der Schichten, von oben nach unten gerechnet, war folgende:

Unreine Bankgips-Zone,	
Breccianschicht,	
6 mm Fasergips C <sub>5</sub> ,	
18 mm	hellgraue, matte, stark gestreifte Schicht — C <sub>4</sub> ,
16 mm	„ „ Schicht mit 2 Streifen — C <sub>3</sub> ,
14 mm	„ „ „ ohne Streifen — C <sub>2</sub> ,
17 mm	„ „ „ mit 3 Streifen — C <sub>1</sub> .

(Siehe Makrophot. Nr. 7 von der C- und Fasergipsschicht).

Von der makroskopisch einheitlichen Probe B/C<sub>2</sub> habe ich Dünnschliffe angefertigt; den übrig gebliebenen Teil benutzte ich zur chemischen Analyse. Die Analyse der Probe B/C<sub>2</sub> (siehe Tab. 3) zeigt, dass es sich hier um gipshaltigen mergeligen Dolomit handelt. Im Dünnschliff ist zu erkennen, dass die schmalen Zwischenräume zwischen den einzelnen Körnchen des mergeligen Dolomits von Gipskristallen ausgefüllt sind. Grössere Zwischenräume sind selten zu sehen. Der gestreifte gipshaltige mergelige Dolomit ist keineswegs als ganz unbrauchbares Gestein anzusprechen. Früher wurde er im Gebiet Stopiņi-Salaspils als Baustein verwandt. Die Windmühle von Maz-Šaurieši (gebaut 1901) und viele andere Wirtschaftsgebäude im genannten Gebiet sind aus diesen Steinen erbaut. Im Jahre 1930 ist er auch zum Fundament eines zweistöckigen Steingebäudes in Riga, Bullenschestrasse Nr. 8, benutzt worden.

Auch auf Nāvessala befindet sich unter dem Bankgips der sogenannten „Ameisen“- (skudras) und „grauen“ (pelēkās) Schicht eine,

wenn auch dünne, 5 cm starke, den B/C-Proben ähnliche, hellgraue, matte Schicht „Fliese“ (pliens), welche durch dünne Schichten von unreinem Spatgips gestreift ist. Isoliert man die Schicht N. S./III zwischen zwei Streifen und analysiert sie (siehe Tab. 3), so zeigt es sich, dass es gipshaltiger Dolomitmergel ist, nur mit einem grösseren Gehalt an  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (30,41%) als in B/C<sub>2</sub>.

Tabelle 3.

Chemische Analyse von einheitlichem, gipshaltigem Dolomit, Mergdolomit und Dolomitmergel.

	7 N. S./L	8 B/C <sub>2</sub>	9 N. S./C <sub>p</sub>	10 N. S./III	11 N. S./I	12 N. S./C <sub>z</sub>
In Salzsäure unlösl.						
Rückstand . . . . .	2,92	5,54	1,56	9,44	0,42	2,74
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .	0,72	0,56			0,44	
CaO . . . . .	30,24	31,28			31,58	
MgO . . . . .	17,40	13,78			11,70	
$\text{SO}_3$ . . . . .	7,10	10,36	11,90	14,16	20,80	25,60
$\text{CO}_2$ . . . . .	38,84	33,9	34,40	28,2	26,10	19,80
Kristallwasser (ber.) . . . . .	3,19	4,65	5,35	6,35	9,31	
Zusammen . . . . .	100,40	100,11			100,35	
Nach Umrechnung der erhaltenen Resultate als chemische Verbindungen:						
In Salzsäure unlösl.						
Rückstand . . . . .	2,92	5,54	1,56	9,44	0,42	2,74
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .	0,72	0,56			0,44	
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	15,25	22,25	25,59	30,41	44,75	55,02
$\text{CaCO}_3$ . . . . .	45,12	42,9			30,30	
$\text{MgCO}_3$ . . . . .	36,40	28,9	72,85		24,48	42,24
Molverhältnis:						
$\text{CaCO}_3 : \text{MgCO}_3$ . . . . .	1 : 0,95	1 : 0,8			1 : 0,96	

Auf Nāvessala stiess ich direkt über der „Kopfschicht“ (galvas) auf eine 5—7 cm starke Schicht N. S./I, welche 44,75%  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  enthielt (siehe Tab. 3). Der gipshaltige Dolomit N. S./I ist feinkörniger Dolomitmergel mit kleinen gipsimprägnierten Zwischenräumen (siehe Mikrophot. Nr. 8). Tonbeimengungen beeinflussen, wie gewöhnlich, die Struktur des Dolomits; N. S./III ist sehr feinkörnig,



N. S./I ist feinkörnig. Dem Äusseren nach sind B/C<sub>2</sub>, N.S./III, N. S./L und N. S./C<sub>1</sub> einander so ähnlich, dass es ohne chemische oder mikroskopische Untersuchung schwer zu sagen ist, ob die genannten Proben gipshaltige Dolomite, mergelige Dolomite oder Dolomitmergel sind. Daher ist es auch erklärlich, dass die Forscher bei der Beschreibung dieser Schichten sie einfach als Dolomit oder sogar als Kalksteinschichten (G. Sodoffsky) angesehen haben. Die matten gipshaltigen mergeligen Dolomite, welche durch Spatgipsschichten von mittelstarkem Glanz gestreift sind, setzen sich aus 2 horizontalen Schichtflächen zusammen, welche sich mehrere Male periodisch wiederholen können. Die Streifen können verschiedenen Abstand haben. Wenn sie weiter voneinander entfernt sind, so kombiniert sich in diesem Falle die dickere, matte, gipshaltige mergelige Dolomitschicht mit einem dünnen Streifen unreinen Spatgipses (siehe diese Verteilung der C-Streifen, Makrophot. Nr. 7). Der ersten 6 mm starken Schicht N. S./III folgte ein 1,5 mm starker Streifen. Wenn der Unterschied in der Stärke zwischen der ersten Schicht und dem Streifen nicht gross ist, dann haben die gipshaltigen mergeligen Dolomite feinschichtiges Aussehen. (Siehe Makrophot. Nr. 7 die obere Zone C<sub>4</sub>.)

### Gipsgesteine mit horizontalen periodischen Schichten.

In den Bohrproben von Stopiņi-Salaspils und in den Brüchen von „Baltakmens“ lassen sich vielfach über und unter dem Bankgips dickere horizontale Schichten beobachten, die sich auch mehrfach periodisch wiederholen können, wobei natürlich eine Änderung in der chemischen Zusammensetzung der einzelnen Schichten nicht ausgeschlossen ist. Das Vorkommen von Fasergips ist in diesen Schichten auch nicht ausgeschlossen. Als Beispiel führe ich hier die Schichtfolge einer solchen Schichtprobe an.

Die Probe B/II im „Baltakmens“, die unter dem Bankgips entnommen ist, enthält:

- eine 15 mm hellbräunliche mittelstark glänzende Schicht mit hellgrauen weniger glänzenden Zwischenschichten und einer 2 mm starken Fasergipsschicht, die an
- eine 15 mm hellgraue, etwas glänzende Schicht grenzt; dann folgt wieder

eine 10 mm hellbräunliche, mittelstark glänzende Schicht, jedoch mit hellgrauen Zwischenschichten; zuletzt wiederholt sich

eine 12 mm hellgraue etwas glänzende Schicht (Probe B/II<sub>c</sub>).

Zwischen den einzelnen Schichten beider Gruppen gibt es wiederum inbezug auf Glanz mehrere Abstufungen; Unterschiede bestehen in der chemischen Zusammensetzung.

Probe B/IV, daselbst unter der zweiten unreinen Bankgipschicht entnommen, besteht makroskopisch aus folgenden Schichten (siehe Makrophot. Nr. 9):

24 mm unreiner Bankgips (B/B),

12 mm hellgraue Schicht mit unebener Bruchfläche (B/IV<sub>c</sub>),

12 mm bräunliche, mittelstark glänzende Schicht von spätigem Aussehen (B/IV<sub>b</sub>),

30 mm dunkelgraue, etwas glänzende Schicht (Probe B/IV<sub>a</sub>).

Die isolierte B/II<sub>a</sub>-Schicht ergab 46,68%  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , das Übrige war mergeliger Dolomit; B/IV<sub>a</sub> — 56,05%  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , das Übrige — Dolomitmergel. Auf Nāvessala fand ich unter der sogenannten „unteren Maser“ Schichten, die B/II und B/IV ähnlich waren. Hier bezeichnet man diese Schicht mit „apakšējā māzera piedega“ (unreine Bankgipsschicht der „unteren Maser“).

Einige Gipsgesteine mit horizontalen periodischen Schichten haben ein feinschichtiges Aussehen; beispielsweise zeigt die sogenannte „dünne Schicht“ (plānā kārtā), welche sich zwischen der Gipsschicht der sogenannten II. Güte (otrā labuma) und der „unteren Maser“ befindet, solch eine feinschichtige Zone (siehe Makrophot. Nr. 10). Die B/II<sub>a</sub>-Schicht enthält im Vergleich zu B/IV<sub>a</sub> weniger Gips und hat weniger Glanz. Der geringe Tongehalt der Probe B/II<sub>a</sub> beeinflusst auch die Farbe: B/II<sub>a</sub> ist hellgrau, B/IV<sub>a</sub> ist dunkelgrau. Die bräunlichen, mittelstark glänzenden Schichten enthalten mehr  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  als die grauen, daher ist es auch klar, dass die Gesamtanalyse von B/II und B/IV einen grösseren Gehalt an  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ergibt, als die einzelnen ärmeren  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -haltigen grauen Schichten. Der mittlere Gipsgehalt der Schichten B/II ist 73,73%  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , der Schichten B/IV — 83%  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (siehe Tab. 4).

Es war mir schon früher aufgefallen, dass die aus dem Gestein isolierten Schichten B/II<sub>a</sub> mit 46,68% und B/IV<sub>a</sub> mit 56,05% CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O einen unebenen und etwas glänzenden Bruch aufwiesen. Später stiess ich in Nāvessala auf die Schicht N. S./I, welche 44,75% CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O enthielt (siehe Tab. 3) und auch etwas glänzend war. Die gipshaltigen Dolomitproben N. S./L, B/C<sub>z</sub>, N. S./C<sub>p</sub> und N. S./III mit einem Gehalt von 15,25—30,41% CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O waren noch matt, wogegen die Proben N. S./I, B/II<sub>a</sub>, N. S./C<sub>z</sub> (Grundmasse) und B/IV<sub>a</sub> mit 44,75—56,05% CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O schon etwas glänzend waren.

Der chemischen Zusammensetzung nach gehören N. S./I zu den gipshaltigen Dolomiten und B/II<sub>a</sub> zu den gipshaltigen, mergeligen Dolomiten; beide sind jedoch der unebenen und etwas glänzenden Bruchfläche nach zu den Gesteinen mit Gipscharakter zu zählen.

In den gipshaltigen gestreiften mergeligen Dolomiten habe ich keinen Fasergips beobachten können, wohl aber auf der Grenze mit Spatgips als Zwischenschicht. In den eben genannten horizontalen, sich periodisch wiederholenden Schichten kommt auch Fasergips

Tabelle 4.

	13 B/II <sub>a</sub>	14 B/IV <sub>a</sub>	15 B/II	16 B/IV
In Salzsäure unlösl. Rückstand . . . . .	4,16	5,80	1,00	1,06
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,00	0,76	0,44	0,32
CaO . . . . .	30,04	29,72	31,82	32,04
MgO . . . . .	10,54	8,20	5,36	3,36
SO <sub>3</sub> . . . . .	21,74	26,10	34,32	38,60
CO <sub>2</sub> . . . . .	23,15	17,95	11,97	7,58
Kristallwasser (ber.) . . . . .	9,75	11,70	15,40	17,35
Zusammen . . . . .	100,37	100,23	100,31	100,31
Nach Umrechn. der erhaltenen Resultate als chemische Verbindungen:				
In Salzsäure unlösl. Rückstand . . . . .	4,16	5,80	1,00	1,06
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,00	0,76	0,44	0,32
CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O . . . . .	46,68	56,05	73,74	83,10
CaCO <sub>3</sub> . . . . .	26,49	20,47	13,92	8,92
MgCO <sub>3</sub> . . . . .	22,04	17,15	11,21	7,02
Molverhältnis:				
CaCO <sub>3</sub> : MgCO <sub>3</sub> . . . . .	1 : 0,99	1 : 0,99	1 : 0,96	1 : 0,93

vor, aber nur dann, wenn eine von diesen Schichten genügend  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  enthält und eine ebene, mittelglänzende Bruchfläche besitzt. In den harten Schichten habe ich Fasergips überhaupt nur in Aderform und zwar in den Spalten der Schichten, in unbestimmten Richtungen angetroffen.

### Mergelhaltige Gipse.

Mergelbeimengungen verleihen dem Gips eine andere grau-grünliche Farbe. Wenn der Mergelgehalt im Gips verhältnismässig gross ist (siehe Tab. 5; B/pl. m z. B. enthält etwa 52% Mergel mit 54% Ton), so erweicht er leicht in Wasser. Mergelhaltige Gipse haben auch blättrige Schichtung. B/pl. m ist zusammengesetzt aus Streifen von dunkleren, mattern, dickeren Schichten und von dünnen, glänzenderen, helleren Streifen. Die in Wasser erweich-

Tabelle 5.

#### Chemische Analyse mergelhaltigen Gipses.

	17 B/pl. m. Über der unteren Gipsbank	18 B/m F <sub>1</sub>	19 B/m F <sub>2</sub>	20 M. S./m
In Salzsäure unlösl. Rückstand . . . . .	28,58	4,62	11,00	16,77
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .		0,38	1,00	1,34
$\text{CaO}$ . . . . .		30,80	28,16	26,40
$\text{MgO}$ . . . . .		2,96	5,53	3,31
$\text{SO}_3$ . . . . .	21,96	37,50	28,68	30,48
$\text{CO}_2$ . . . . .	8,2	6,80	12,4	6,6
Kristallwasser (ber.) . . . . .	9,85	16,85	12,88	13,70
Zusammen . . . . .		99,90	99,65	99,60
Nach Umrechn. der erhaltenen Resultate als chemische Verbindungen:				
In Salzsäure unlösl. Rückstand . . . . .	28,58	4,26	9,50	14,98
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .		0,38	1,00	1,34
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	47,19	80,61	61,64	65,50
$\text{CaCO}_3$ . . . . .		8,10	14,43	9,08
$\text{MgCO}_3$ . . . . .		6,19	11,57	6,92
Molverhältnis:				
$\text{CaCO}_3 : \text{MgCO}_3$ . . . . .	1 : 0,91	1 : 0,91	1 : 0,95	1 : 0,91



ten B/pl. m-Proben spalten sich leicht in Richtung der unreinen Spatgips-Streifen (siehe Makrophot. Nr. 11). Zum Teil sondert er sich schon beim Brechen ab, aber noch mehr im Ballasthaufen, wo das Gestein den Witterungseinflüssen ausgesetzt ist. So ein 47,19% Gips enthaltender Mergel erinnert an die echten gipsfreien gegen atmosphärische Einflüsse unbeständigen „Platten-Mergel“.

Mit Ausnahme der im „Baltakmens“ über der unteren Gipsbank entnommenen Probe B/pl.m mit grossem Mergelgehalt, welcher an den typischen Platten-Mergel erinnert, hatte ich die Möglichkeit, im Gebiet Stopiņi-Salaspils einschl. „Baltakmens“ zwei mergelhaltige Gipsproben zu erhalten: M. S./m aus der Grube des ehemaligen Maz-Šaurieši-Bruches (unter Wasser) und die zweite B/F im „Baltakmens“. Die Schichten beider Proben, die sich periodisch wiederholen, unterscheiden sich voneinander in der Stärke weniger als im Falle B/pl. m. Im Glanz und in der Farbe sind wieder die Unterschiede zwischen beiden Schichten auffälliger, als in der Probe B/pl. m. Die Gesamtanalyse der Schicht M. S./m (siehe Tab. 5) zeigt, dass sie viel weniger Mergel enthält (30,98%) als B/pl. m und somit auch, dass die Probe B/F mit einem noch kleineren Mergelgehalt beständiger gegen die Atmosphärien ist (weniger auffallende blättrige Schichtung). Es gelang mir, zwei sich äusserlich sehr wenig unterscheidende Schichten zu isolieren und sie einzeln zu analysieren: eine glänzendere — B/mF<sub>1</sub> und eine weniger glänzende — B/mF<sub>2</sub>. Inbezug auf Gehalt von  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  unterscheiden sich die beiden Schichten recht merklich: B/mF<sub>1</sub> enthielt 80,61%, B/mF<sub>2</sub> — 61,64% (siehe Tab. 5).



Skizze B/mF.

Skizze: B/mF. Feinkörniger, schichtiger Dolomit, durch Gips zementiert. Die Dolomitmörnchen sind zu mehreren, in horizontalen Stäbchen aneinander gereiht. Die Zwischenräume sind schmal und mit Gips imprägniert. Durch den Dolomit gehen Gipschichten hindurch, welche lange Gipskristalle enthalten. In diesen finden sich viele Dolomitanhäufungen. Ausserdem sind im Dolomit grössere mit Gipskristallen gefüllte Hohlräume. Tonige Substanz ist nur in den Dolomit-Aggregaten vertreten.

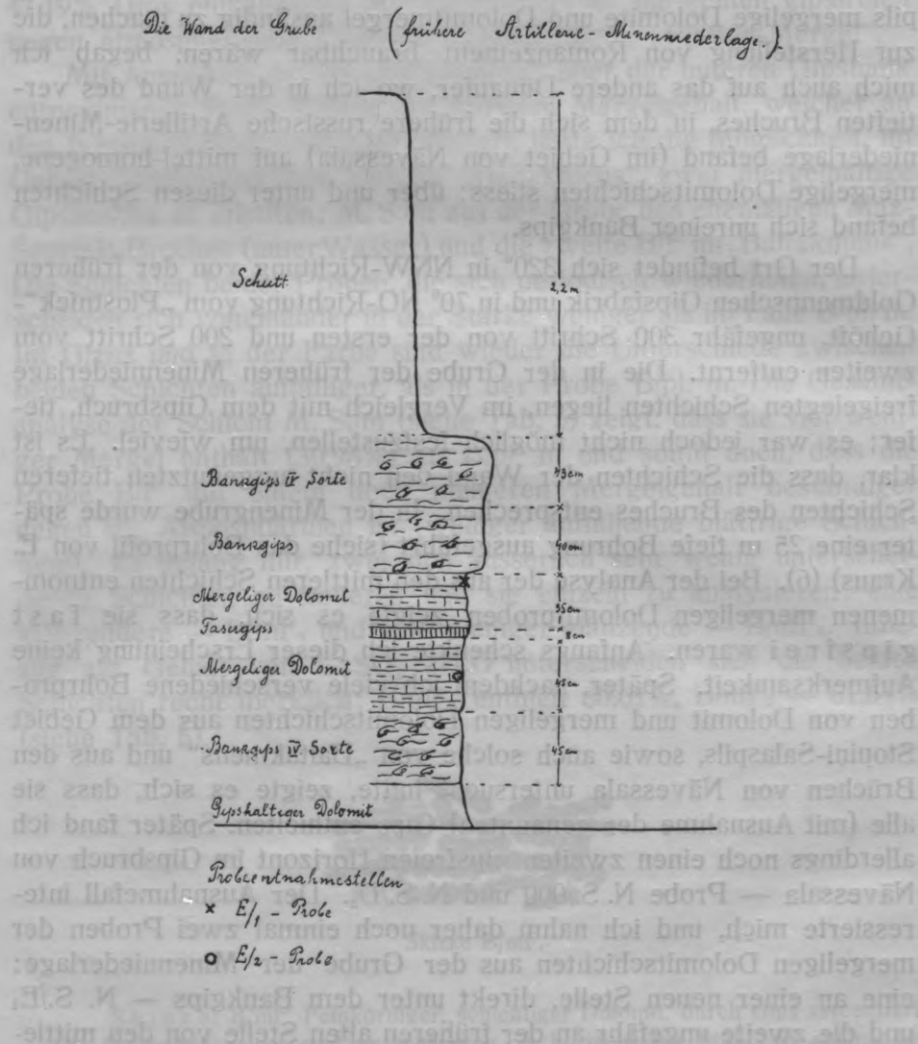
### Gipsfreie feste Dolomite von lokalem Charakter und Dolomitasche.

Als ich im Sommer 1929 von der Zementfabrik C. Ch. Schmidt beauftragt wurde, im Gebiet der Kalkbrennerei von Lipsche in Salaspils mergelige Dolomite und Dolomitmergel ausfindig zu machen, die zur Herstellung von Romanzement brauchbar wären, begab ich mich auch auf das andere Dünaufer, wo ich in der Wand des vertieften Bruches, in dem sich die frühere russische Artillerie-Minenniederlage befand (im Gebiet von Nāvessala) auf mittel-homogene, mergelige Dolomitschichten stieß; über und unter diesen Schichten befand sich unreiner Bankgips.

Der Ort befindet sich  $320^\circ$  in NNW-Richtung von der früheren Goldmannschen Gipsfabrik und in  $70^\circ$  NO-Richtung vom „Plostnik“-Gehöft, ungefähr 300 Schritt von der ersten und 200 Schritt vom zweiten entfernt. Die in der Grube der früheren Minenniederlage freigelegten Schichten liegen, im Vergleich mit dem Gipsbruch, tiefer; es war jedoch nicht möglich festzustellen, um wieviel. Es ist klar, dass die Schichten der Wand den nicht ausgenutzten tieferen Schichten des Bruches entsprechen. In der Minengrube wurde später eine 25 m tiefe Bohrung ausgeführt (siehe das Bohrprofil von E. Kraus) (6). Bei der Analyse der aus den mittleren Schichten entnommenen mergeligen Dolomitproben zeigte es sich, dass sie fast gipsfrei waren. Anfangs schenkte ich dieser Erscheinung keine Aufmerksamkeit. Später, nachdem ich viele verschiedene Bohrproben von Dolomit und mergeligen Dolomitschichten aus dem Gebiet Stopiji-Salaspils, sowie auch solche von „Baltakmens“ und aus den Brüchen von Nāvessala untersucht hatte, zeigte es sich, dass sie alle (mit Ausnahme der genannten) Gips enthielten. Später fand ich allerdings noch einen zweiten gipsfreien Horizont im Gipsbruch von Nāvessala — Probe N. S./000 und N. S./D<sub>2</sub>. Der Ausnahmefall interessierte mich, und ich nahm daher noch einmal zwei Proben der mergeligen Dolomitschichten aus der Grube der Minenniederlage: eine an einer neuen Stelle, direkt unter dem Bankgips — N. S./E<sub>1</sub> und die zweite ungefähr an der früheren alten Stelle von den mittleren mergeligen Dolomitschichten N. S./E<sub>2</sub> (siehe das Profil der Grube und die Stelle, an der die Proben entnommen sind).

Die zweite Untersuchung von N. S./E<sub>2</sub> ergab dieselben Resultate: N. S./E<sub>2</sub> ist fast gipsfreier mergeliger Dolomit und befindet sich auf

der Grenze zwischen Dolomit und mergeligem Dolomit (siehe Tab. 6). Direkt unter der Gipsbank enthält der mergelige Dolomit N. S./E<sub>1</sub> 9,61% CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O (siehe Tab. 6), was durch Gipsinfiltration erklärt



werden könnte. Der gipsfreie Dolomithorizont am Anfang des Bruches von Nāvessala liegt in einer Tiefe von etwa 1,5 m: von hier stammt die Probe N. S./000; in 110 m Entfernung von Anfang des Bruches, in ONO-Richtung, demselben Horizont, in einer Tiefe von

2,45 m, ist die zweite Probe N. S./D<sub>2</sub> entnommen. Die Dolomitprobe N. S./000 enthält 0,15% und N. S./D<sub>2</sub>—0,13% CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (siehe Tab. 6); somit sind beide als gipsfrei aufzufassen. Gipsfreien Dolomiten zwischen Gipsschichten (charakteristisch für dieses Gebiet) bin ich einzig und allein auf Nāvessala begegnet. Es ist

Tabelle 6.

## Chemische Analyse gipsfreier Dolomite.

	21 N. S./E <sub>2</sub>	22 N. S./E <sub>1</sub>	23 N. S./B <sub>a</sub>	24 N. S./D <sub>1</sub>	25 N. S./000	26 N. S./D <sub>2</sub>
In Salzsäure unlösl.						
Rückstand . . . . .	4,18	5,92	3,60	3,08	4,46	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,30	0,96	1,08	0,56		
CaO . . . . .	29,32	29,08	30,20	31,96		
MgO . . . . .	20,36	17,84	19,17	18,65		
SO <sub>3</sub> . . . . .	0,34	4,46	0,10	0,15	0,15	0,13
CO <sub>2</sub> . . . . .	44,72	39,86	45,15	45,37	44,7	
Kristallwasser (ber.) . . . . .	0,15	2,02	0,04	0,06		
Zusammen . . . . .	100,37	100,14	99,87	99,83		
Nach Umrechnung der erhaltenen Resultate als chemische Verbindungen:						
In Salzsäure unlösl.						
Rückstand . . . . .	4,18	5,92	3,60	3,08	4,46	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,30	0,96	1,08	0,56		
CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O . . . . .	0,73	9,61	0,21	0,31	0,31	0,27
CaCO <sub>3</sub> . . . . .	51,88	46,33	53,78	56,86		
MgCO <sub>3</sub> . . . . .	42,28	37,32	41,20	39,02		
Molverhältnis:						
CaCO <sub>3</sub> :MgCO <sub>3</sub> . . . . .	1:0,96	1:0,95	1:0,91	1:0,81		

auffällig, dass der gipsfreie Dolomit auf Nāvessala eine Stärke von 30—40 cm besitzt; in der Wand der früheren Minenniederlage — etwa 45 cm. Die früher betrachteten gipshaltigen gestreiften Dolomite haben eine solche Stärke nicht erreicht.

Die „Dolomitasche“, welche nach den Behauptungen der Geologen einstmalig Kochsalz enthalten haben soll, das nachher ausgespült worden sei, erwies sich ebenfalls als CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O-frei. Die Dolomitasche der Gebiete Stopiñi-Salaspils und Nāvessala befindet sich



immer oberhalb der Gipsschichten, ist daher wahrscheinlich auch  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -frei, und erscheint immer in 10—25 cm starken Schichten unter dem bläulich-grauen devonischen Ton. Im „Baltakmens“ befindet sich Dolomitasche nicht unmittelbar unter der Tonschicht, sondern beide werden voneinander durch heterogenen Platten-Dolomitmergel getrennt: B/1<sub>a</sub> und B/1<sub>b</sub> mit 15 cm Gesamtstärke. B/1<sub>a</sub> enthält 23,4% Ton und 0,2%  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , B/1<sub>b</sub> dagegen — 13% Ton und 0,2%  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , das Übrige war Dolomit. Die Dolomitasche B/2<sub>a</sub>, unmittelbar unter der B/1<sub>b</sub> — Dolomitmergelschicht, enthielt 6,42% Ton (tatsächlich mergelige Dolomitasche), B/2<sub>b</sub> — aus der Mitte — 4,97% (Dolomitasche) und von unten — B/2<sub>c</sub> — 8% Ton (ebenfalls mergelige Dolomitasche). Am Anfang des Bruches von Nāvessala ist unter dem devonischen Ton keine Dolomitasche zu beobachten, dagegen aber findet man sogleich eine 30 cm starke ausgespülte Bankgipsschicht (sogen. „Schalengips“ — „čaula“). In ONO-Richtung, 45 m vom Anfang des Bruches entfernt, befindet sich unter dem devonischen Ton eine 10 cm starke Schicht Dolomitasche N. S./B<sub>a</sub> und unter dieser eine „Schalengipsschicht“. In 110 m Entfernung vom Anfang, in derselben Richtung, ist aus der 15 cm starken Schicht über dem devonischen Ton und unmittelbar unter der 140 cm starken hellbraunen Moräntondecke die Dolomitaschen-Probe N. S./D<sub>1</sub> entnommen. Die Dolomitaschen-Probe N. S./B<sub>a</sub> und N. S./D<sub>1</sub> enthalten wenig Gips- und Ton-Beimengungen — sie sind rein: N. S./B<sub>a</sub> 0,21%  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und 3,60% Ton, N. S./D<sub>1</sub> — 0,31%  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und 3,08% Ton (siehe Tab. 6). Dolomitasche ist auch in den tieferen Schichten unter den mächtigen Gipsablagerungen vorhanden, wie das aus dem 25 m tiefen Bohrprofil (siehe E. Kraus) (6) zu ersehen ist. E. Kraus unterscheidet hier sogar kreidige Kalkasche von der kreidigen Rauhwaacke, wobei er als Reagenz einfach verdünnte Salzsäure anwendet und sagt, dass die eine Probe stärker aufbraust als die andere, doch ist wohl diese Frage ohne eine chemische Analyse der Proben nicht zu entscheiden.

— Auch auf dem linken Ufer der Insel Dahlen liegt in verhältnismässig kleiner Tiefe von 1 m unter der Moräne eine etwa 0,75 m starke Schicht von 90-prozentiger Dolomitasche.

Diese Asche könnte zur Bereitung der Masse für ordinäre Fayence für Ofenkacheln mit weisser undurchsichtiger Glasur benutzt werden, wenn man sie mit dem Bändertone aus der Mitauschen (Jelgavas) Tiefebene, welcher etwa 15% kohlen-sauren Kalk und

Magnesia enthält, einschlänmen würde. Es fragt sich nur, wie vorteilhaft die Exploitation der verhältnismässig dünnen Schicht der Dolomitasche wäre.

### Die Folgen der Wasser-, hauptsächlich der Grundwasser-Einwirkung.

Mit Ausnahme der Dolomitasche aus den Gebieten Stopiņi, Salaspils und Nāvessala fand ich oft bei Stopiņi-Salaspils, wo die Gipslager noch heutigen Tages den Grundwasser-Einflüssen ausgesetzt sind, erdigen Gips, sogenannten „Gipssand“. Der Gipssand besteht aus verschiedenen grossen Körnchen. Reibt man ihn zwischen den Fingern, so spürt man die Anwesenheit von gröberem Körnern — Plättchen. Der „Sand“ hat sogar plastische Eigenschaften: er lässt sich formen, was auf reichliche Anwesenheit von Ton hinweist.

Bei der Analyse einer solchen, mit der Schlammbüchse der Bohrung entnommenen Gipssand-Probe Stop. III/22 (11) stellte sich heraus, dass es sehr unreiner Gips war, da er nur 69,19% Gips enthielt; das Übrige war Mergel (siehe Tab. 7). Das führt zum Schluss, dass

Tabelle 7.

#### Chemische Analyse verschiedener charakteristischer Schichten.

	27 Stop. III/41 (26)	28 Salasp. VI/14 (6)	29 Salasp. VI/32 (16)	30 Stop. III/22 (11)
In Salzsäure unlösl. Rückstand	0,38	1,46	11,57	13,86
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,60	0,32	3,18	0,20
CaO . . . . .	31,96	31,18	26,22	27,38
MgO . . . . .	7,25	10,05	11,48	3,16
SO <sub>3</sub> . . . . .	29,10	24,00	14,50	32,18
CO <sub>2</sub> . . . . .	16,94	22,25	25,14	7,25
Kristallwasser (berechnet) . .	13,10	10,78	6,51	14,47
Zusammen . .	100,33	100,04	98,60	98,50
Nach Umrechnung der erhaltenen Resultate als chemische Verbindungen:				
In Salzsäure unlösl. Rückstand	0,38	1,46	9,94	12,20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,60	0,32	3,18	0,20
CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O . . . . .	62,58	51,58	31,17	69,19
CaCO <sub>3</sub> . . . . .	20,62	25,66	28,66	8,64
MgCO <sub>3</sub> . . . . .	15,15	21,02	24,02	6,61
Molverhältnis:				
CaCO <sub>3</sub> : MgCO <sub>3</sub> . . . . .	1 : 0,89	1 : 0,97	1 : 0,99	1 : 0,91

der Gipssand aus mergelhaltigem Gips, am wahrscheinlichsten aus Plattenmergel, entstanden ist. Es ist möglich, dass das Gestein ursprünglich reicher an Gips gewesen ist; doch könnte sich unter dem Einflusse des Grundwassers ein Teil des Gipses gelöst haben, wodurch sich das Gestein an Ton angereichert hat.

Kehren wir wieder zur Einwirkung des Grundwassers zurück. In den Brüchen von „Baltakmens“ sieht man gefurchte Bankgips-Oberflächen, wobei die Deckschicht an diesen Stellen Einsenkungen aufweist. In den Wänden des Bruches findet man auch in den Gips-schichten ausgespülte Höhlen und neben dem Bruch auf der Erdoberfläche — Einsturztrichter. Die Brüche von Nāvessala sind trocken, und der Grundwassereinfluss ist hier nicht zu spüren. Einzig beim Bohren in der Grube der früheren Minenniederlage schoss aus einer Tiefe von 16 m ein 5 m hoher Wasserstrahl hervor und sickerte später als Quelle weiter. Im Sommer 1932 hatten Hüterjungen diese Quelle verstopft. In den Brüchen von Nāvessala sind ebenfalls starke Gipsausspülungserscheinungen in Form sog. „geologischer Orgeln“ anzutreffen. Solange die Schichten auf Nāvessala nicht entblösst sind, ist nichts davon zu bemerken, dass in den Gips-ablagerungen durch alle Gipsbänke und Zwischenschichten tiefe und breite Ausspülungen — „Orgeln“ vorhanden sind. Erdeinstürze sind hier nicht vorhanden; diese sind von oben durch die in der alt-alluvialen Zeit mit dem Dünawasser aufgetragene „obere Sand“-Schicht geebnet worden. Die „Orgeln“ sind mit Ton und Sand gefüllt und ihre Reinigung vor dem Brechen des Gipses erfordert unnütze Ausgaben.

Die Entstehung der „Orgeln“ bringt E. Kraus (6) hauptsächlich mit dem höheren Wasserspiegel der Düna und der stärkeren Zirkulationstätigkeit des Wassers in früherer Zeit in Zusammenhang. Er schätzt das Alter der Orgeln auf 5—10.000 Jahre und rechnet sie zur altalluvialen Zeit.

Auch jetzt noch sickert während der grossen Frühjahrsüberschwemmungen das Dünawasser durch Spalten in den näher zum Dünaufer gelegenen Teil des Bruches, wo es die „untere Maser“ und andere tiefer gelegene Schichten überschwemmt. Dabei vollzieht sich die Ausspülung der Gipsschichten und das Nachsinken der oberen Schichten. Die periodische Einwirkung des Flusswassers auf die Gipsschichten ist im Frühjahr auch auf dem rechten Dünaufer, gegenüber dem Bruch auf „Nāvessala“, beim „Stilbes“-Gehöft, be-

quem zu beobachten. Der Fasergips löst sich schneller im Wasser, wodurch die freigelegten Bankgipsblöcke gezackt sind und gezähnte Kanten aufweisen. Die hervorstehenden Stellen bestehen aus schwerer löslichem Spatgips (reinem oder unreinem). Ebenso haben auch die hervorstehenden Stellen der Brüche von Nāvessala, wohin jetzt das Dünawasser allerdings nicht mehr hinaufreicht, in früherer Zeit gelitten, und daher sind auf der Grenze zwischen den geologischen Orgeln und dem Bankgips ebenfalls gezackte Bankgips-Kanten sichtbar. Es scheint auch, als ob der Spatgips mit der Zeit aus den unreinen Spatgips-Schichten herausgespült würde; das Gestein verwittert unter Bildung einer tonigen Substanz.

Das Grundwasser in den Brüchen von Stopiņi-Zeltiņi und von „Baltakmens“ ist sehr hart: 94° Gesamthärte bei einer Alkalinität von 14,9° (siehe Tab. 8). Wie man sieht, ist das Wasser vollständig mit Gips gesättigt. Die Richtung des Grundwasserstromes im genannten Gebiet ist nicht bekannt: man weiss nicht, ob es in der Richtung Kleiner Jägel — Düna (mazā Jugla — Daugava) oder in umgekehrter Richtung fliesst. Die Grundwasserströmung ist sehr stark. Als Beispiel der Grundwasserhältnisse im genannten Gebiet will ich bemerken, dass im Jahre 1931 zum Absaugen des Wassers eines 2 ha grossen und 7 m tiefen Bruches 2 Zentrifugalpumpen aufgestellt waren:

- eine grosse — 60 PS — 10" Ø mit 10.000 l Leistung p. Min.,
- eine kleine — 15 PS — 6" Ø mit 3.000 l Leistung p. Min.

Die tägliche Arbeitszeit der Pumpen in den verschiedenen Monaten betrug:

	Grosse Pumpe	Kleine Pumpe
Mai . . . . .	24 h	—
Juni . . . . .	2 h	24 h
Juli . . . . .	—	24 h
August . . . . .	—	24 h
September . . . . .	2 h	24 h
Oktober . . . . .	4 h	24 h

Gleichzeitig arbeiteten auch in 1 km Entfernung die Pumpen vom Gipsbruch Stopiņi-Zeltiņi, was auch den Zufluss des Grundwassers verringerte.





Bankgips, aus dem an einzelnen Stellen der Fasergips ausgespült ist; daher hat wohl auch der „Schalen“-Gips seinen Namen erhalten. Der an flachen Stellen anzutreffende Dolomit ist auch stellenweise ausgespült und weist Hohlräume auf.

An den Fasergipsschichten freigelegter, nicht ausgebrochener oder zum Teil ausgebrochener Schichten alter Gipsbrüche (im Jahre 1904 zum letzten Mal gebrochen), die den Einflüssen von Niederschlägen ausgesetzt sind, kann man folgende Erscheinungen beobachten: die untere Zone einer von der Deckschicht vollständig freigelegten Fasergipsschicht ist feinfaserig und recht dicht; von der Seite betrachtet ist sie trübe und weiss. Die übrige obere Schicht hat sich in Spatgips verwandelt und ist klar. Wenn der Fasergips oben verdeckt ist und mit seinem unteren Teil auf einer blauen undurchlässigen Tonschicht ruht, wobei aber Wasser durch seitliche Spalten über dem Fasergips eindringen kann, so ist das Bild umgekehrt: die trübe Schicht ist oben und die klare ist unten (siehe Makrophot. Nr. 12).

Die klare Schicht ist durch stufenweises Auflösen und Umkristallisieren des Fasergipses entstanden.

### Breccien.

Breccien sind in den Gipslagern recht verbreitet: man findet sie sowohl unter den Bohrproben des Gebietes Stopiņi-Salaspils, z. B. IV/19 und VI/32(16), VII/24(10), als auch in „Baltakmens“ und Nāvessala. Die eckigen Trümmer, die aus Dolomit oder tonhaltigem Dolomit bestehen, sind bald durch Faser-, bald durch Spatgips zementiert, selten jedoch durch beide. Die Breccie VI/32(16) wurde sowohl chemisch, als auch mikroskopisch untersucht (siehe Mikrophot. Nr. 14). Nach der chemischen Analyse zu urteilen (siehe Tab. 7) enthält sie verhältnismässig wenig  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (nur 31,17%). Der Spatgips ist in dieser Breccie sehr ungleichmässig verteilt: wäre z. B. das Stück, welches zur Anfertigung des Dünnschliffes ausgesägt worden war, analysiert worden, so hätte man mehr  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  gefunden.

Mikrophot. Nr. 14: VI/32(16). In der feinkörnigen mit Gips imprägnierten Dolomit-Grundmasse befinden sich grosse Anhäufungen von Gipskristallen. Sie sind nicht rein, sondern poikilytisch mit vielen rundlichen Dolomitkristallen durchwachsen, welche 3—4 mal grösser als die Dolomit-Kristalle der

Grundmasse sind. Längs den Kanten der Anhäufungen von Gipskristallen findet man opake Körnchen (Kohle?), die oft in Zonen aneinandergereiht sind. Diese Körnchen sind auch in den Gipskristallen selbst anzutreffen, gewöhnlich als Kristallkerne von Dolomit.

Eine zweite Breccienprobe VII/24(10) wurde nur mikroskopisch untersucht (siehe Makrophot. Nr. 15 und Mikrophot. Nr. 16).

Mikrophot. Nr. 16: VII/24(10) Breccienartige Struktur. Feinkörniger, tonhaltiger, fast gipsfreier Dolomit in eckigen Trümmern allseits in Gips eingeschlossen. Der Gips enthält viele, stellenweise wellenartig angehäufte Dolomitkristalle. Stellenweise ist in wellenartiger Anhäufung in langen Zonen ein opakes Mineral (Kohle?) zu sehen.

Von allen beschriebenen Präparaten konnte die poikilytische Struktur des Gipses einzig und allein beim Dünnschliff VI/32(16) festgestellt werden.

#### **Mit Gips imprägnierter Dolomit mit deutlich sichtbaren grösseren Gipskörnern.**

Mit Gips imprägnierten Dolomit, in dem man mit unbewaffnetem Auge grössere glänzende Gipskörner erkennen konnte, fand ich zum ersten Male in der Bohrprobe Stopiņi III/41(26) in einer Tiefe von 9 m und in der Probe Salaspils VI/14(6) in etwa 3 m Tiefe. Später habe ich in anderen Gebieten nie mehr solche Proben finden können, somit haben diese lokalen Charakter. Mikroskopisch ist die Probe N. S./C<sub>z</sub> den eben genannten wohl ähnlich, äusserlich fällt jedoch diese Ähnlichkeit, vielleicht der bläulich grauen Farbe wegen, nicht auf. Die beiden ersten Bohrproben sind hellgrau gefärbt. Die Resultate der chemischen Analyse (siehe Tabelle 7) zeigen, dass der CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O-Gehalt in III/41(26) grösser ist — 62,58% als in VI/14(6) — 51,58%; das Übrige ist Dolomit. N. S./C<sub>z</sub> enthält 55,02% CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O; das Übrige ist mergeliger Dolomit. Mikroskopisch unterscheiden sich III/41(26) (siehe Mikrophot. Nr. 17) und VI/14(6) dadurch, dass im Dünnschliff der ersten Probe die Zahl der Körnchen grösser ist, als der zweiten, wobei jedoch im letzten Falle die Körnchen kleiner sind.

#### **Devonischer Ton und Mergel.**

In allen Gipsfundstätten der untersuchten Gebiete ist auch bläulich grauer devonischer Ton zu finden, welcher meist gleich unter dem Moränenlehm vorkommt. In „Baltakmens“ war die Tonschicht

recht mächtig: 1,2 bis 1,4 m; in der Mitte war sie durch eine 2 cm starke Dolomitmergelschicht geteilt. Auf Nāvessala war die Schichtstärke des devonischen Tones nur etwa 35 cm und wurde am Ende des Bruches (110 m vom Anfang entfernt) oben und unten von 2 Fasergipsschichten eingeschlossen. In „Baltakmens“ enthielt der Ton im oberen Teile 1,1%  $\text{CO}_2$  (als  $\text{CaCO}_3$  umgerechnet — 2,5%), eigentlich Dolomit; der untere Teil enthielt 0,63%  $\text{CO}_2$  oder 1,43%  $\text{CaCO}_3$ . Die Probe IV/12 und ebenfalls Probe VI/31 erwiesen sich als Mergel. Bei der Analyse von Ton oder Mergel muss man dieselben Konzentrationen der Salzsäure benutzen, wie für Gipsanalysen, und zwar 1:3; stärkere Salzsäurekonzentrationen wie 1:2 und konzentriertere Salzsäure, welche sich auch bei längerem Eindampfen bildet, schliesst zum Teil die Bestandteile des Tons (Hydro-Alumo-Silikate und Hydrosilikate) auf, und man erhält dann falsche Resultate: mehr in Salzsäure lösliche  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Um den Einfluss der Konzentration der Salzsäure auf die Resultate der chemischen Analyse von devonischem Ton IV/3 zu zeigen, führe ich folgendes an:

	Salzsäure 1 : 3	Salzsäure 1 : 2	Salzsäure konz.
In Salzsäure unlösl. Rückstand . .	78,49 %	73,60 %	67,62 %
„ „ lösl. $\text{SiO}_2$ . . . .	1,76 %	3,50 %	nicht bestimmt
„ „ „ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . .	2,52 %	3,86 %	} 13,96 %
„ „ „ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . .	1,28 %	2,39 %	
„ „ „ $\text{CaO}$ . . . .	nicht bestimmt	2,50 %	2,42 %
„ „ „ $\text{MgO}$ . . . .	„ „	2,94 %	3,41 %
„ „ „ $\text{SO}_3$ . . . .	2,24% (4,81% als $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	nicht bestimmt	2,24 %
Zusammensetzung des nicht lösl. Rückstandes			wurde nicht analysiert
$\text{SiO}_2$ . . . .	51,56 %	50,00 %	
$\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . .	14,13 %	12,97 %	
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . .	4,47 %	3,43 %	
$\text{CaO}$ . . . .	Spuren	Spuren	
$\text{MgO}$ . . . .	2,52 %	1,82 %	

Der Mergel IV/12 enthält 53,4% (in Salzsäure unlösl. Rückstand) — Ton, 1,55%  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , das Übrige (45%) ist Dolomit;

Der Mergel VI/31 enthält 40,0% (in Salzsäure unlösl. Rückstand) — Ton, 9,10%  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , das Übrige (51%) ist Dolomit.



Bei Stopini-Zeltini findet man Mergelschichten zwischen dem Gipsbruch und den Arbeiterbaracken. Hier in den Lehmgruben enthält der hellgrüne Mergel mit 40% Dolomit auch Mergelstücke. Schlämmt man den Mergel auf und lässt ihn durch ein Sieb mit 64 Maschen/cm<sup>2</sup>, so bleiben 4% Rückstände auf dem Siebe. Der hellgraue Mergel von Dahlenholm (die örtlichen Einwohner nennen ihn „baltie mäli“), der mit 57% Dolomit und in Schichten von 0,75—1 m Stärke unter der Dolomitasche vorkommt, ist ganz fein, enthält keine Mergelstückchen und geht durch ein 64-Maschensieb ohne Rückstand hindurch. Wenn der Gipsgehalt es gestattet (ein Teil des als Knollen enthaltenen Gipses kann abgeschlämmt werden), so könnte man den Mergel zur Herstellung ordinärer Fayencemasse verwenden.

#### **Einige Gedanken über die Entstehung von Gipsablagerungen.**

Wenn man von den verschiedenen Schichten der Gipsablagerungen spricht, so muss man immer wieder unterstreichen, dass die Schichten stark differenziert sind, hauptsächlich in vertikaler, weniger jedoch in horizontaler Richtung. Der chemischen und petrographischen Zusammensetzung nach sind die äusserlich verschiedenen Schicht-Streifen (svitras) bisweilen nur einige mm stark, daher sind sie schwer zu isolieren und als einheitliche Schichten zu analysieren. Um sichere Resultate zu erlangen, ist es überzeugender, eine mikroskopische Untersuchung, verbunden mit Zählen der einzelnen Mineralien (nur das Zählen der Tonbestandteile kann grössere Schwierigkeiten machen) anzustellen. Wenn man sich Dünnschliffe vertikal zu den Schichtflächen herstellt, so kann man unter dem Mikroskop die verschiedenen einzelnen Schichten, besonders die feinen, besser unterscheiden und gleich mehrere davon untersuchen.

Die starke Differenzierung in den Schichten deutet auf sehr schwankende Verhältnisse im Meere des Devonzeitalters hin: es änderten sich die klimatischen Verhältnisse, verbunden mit Temperaturschwankungen, Salz-Konzentrationsänderungen und Einspülung mechanischer Beimengungen.

Ohne auf die Einzelheiten der Entstehungsverhältnisse der in dieser Arbeit erwähnten Gesteine einzugehen, können doch einige allgemeine Schlüsse gezogen und ein gewisses Licht in das Dunkel dieser Vorgänge gebracht werden, wenn man sich auf die in letzter

Zeit gemachten Beobachtungen stützt, die sich auf Lagunen und Salzseen beziehen, welche mit dem Meere eine unmittelbare, doch gestörte Verbindung aufweisen.

Wenn das Salzwasser der Lagunen, Limane und Meeresbecken an verschiedenen Stellen  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  enthält, mit  $\text{MgSO}_4$  gesättigt ist und wenn ausserdem der Boden als Ablagerung  $\text{CaCO}_3$  enthält, so reagiert letzteres mit dem  $\text{MgSO}_4$  nach der Gleichung von A. Morlot (16):



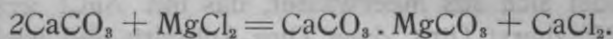
Somit scheidet sich bei zunehmender Konzentration des Meerwassers kein  $\text{MgSO}_4$  aus, sondern es entsteht durch Metamorphose von  $\text{CaCO}_3$  Dolomit und Kalziumsulfat. Nach den Untersuchungen von Niggli scheidet sich aus Meerwasser, das mit  $\text{NaCl}$  gesättigt ist, selbst bei  $25^\circ$  zuerst Gips, dann Gips-Anhydrit und nachher  $\text{NaCl}$  aus. Auch A. Verigo (17) hat seinerzeit beobachtet, dass durch Einwirkung von  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung im Überschuss auf Salzwasser der Odessaer Limane Dolomit und Gips entstehen. Somit vollzieht sich bei bestimmten Bedingungen eine  $\text{MgSO}_4$ -Verringerung.

Die SSSR hat in letzter Zeit der Salzseeforschung grosse Aufmerksamkeit geschenkt. Sehr genaue Untersuchungen sind mit dem Schlamm des Sakasees auf der Krim angestellt worden (18, 19). Der See ist vom Meer durch eine Aufschüttung getrennt und das Meerwasser sickert durch die Aufschüttungsschicht hindurch. Es besteht ein Unterschied in der Zusammensetzung und der Konzentration des See- und Meerwassers. N. S. Kurnakoff beweist an Hand des sog. „Metamorphisationskoeffizienten“  $K = \text{MgSO}_4/\text{MgCl}_2$ , dass die Dolomitisierung von  $\text{CaCO}_3$  mit der Verringerung von  $K$  in Zusammenhang steht. Im Schwarzen Meere ist in der Nähe vom Sakasee  $K = 0,65$ , aber im See selbst  $0,50$ . Im Seeschlamm ist ein Dolomitisationsprozess beobachtet worden. Die Kristallisation von Gips erfolgt dann, wenn die Seewasserkonzentration  $18^\circ$  Bé übersteigt. Der Seeschlamm ist gebändert: die helleren Schichten enthalten hauptsächlich Gips (36%—43%) und Sand, die dunkleren, schwarzen jedoch Ton (mechanische Ablagerungen) mit  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$  und Dolomitaggregaten (diagenetischer Charakter) und ausserdem Reste organischer Stoffe. Die schwarzen Schichten enthalten 3—4 mal weniger  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , als die helleren. Dagegen enthalten wieder die schwarzen Schichten mehr Schwefeleisen, woher auch die schwarze Farbe des Schlammes herrührt. Sowohl die helleren als

auch die schwarzen Schichten bestehen aus einer ganzen Serie noch feinerer Streifen, B. Perfiljef nennt sie „Mikrozonen“. Seiner Meinung nach sind die Schlammschichten als Jahresschichten (ähnlich unserem Bändertone) aufzufassen: die helleren sind nach ihm Sommer-schichten, und die schwarzen — Frühjahrsschichten.

In analoger Weise könnte man in groben Zügen die Entstehung der Sedimente unseres gipshaltigen Dolomits, dolomithaltigen Gipses und mergelhaltigen Gipses erklären.

Wenn die  $MgCl_2$ -Konzentration des Wassers bis zum Sättigungsgrade anwächst, und es ausserdem noch  $Ca(HCO_3)_2$  in Lösung enthält, dann reagiert das als Niederschlag vorhandene  $CaCO_3$  mit dem  $MgCl_2$  nach der Gleichung von Marignac:



Auch in diesem Falle sieht man, dass aus dem gesättigten Wasser kein  $MgCl_2$  ausfällt (unter gewöhnlichen Umständen bildet sich Karnallit), sondern es entsteht Dolomit, und  $CaCl_2$  bleibt in Lösung.

Die Reaktion von Marignac könnte wieder zur Erklärung der Entstehung des in den Brüchen von Nāvessala gefundenen gipsfreien Dolomitsediments dienen.

Die Reaktion von Morlot, sowie die von Marignac, sind umkehrbar und verlaufen von links nach rechts nur dann bis zum Ende, wenn die Lösung mit  $MgSO_4$  oder  $MgCl_2$  gesättigt ist. In den Odesaer Limanen ist nachgewiesen worden, dass unter Umständen die Reaktionen von Morlot und Marignac auch in umgekehrter Richtung verlaufen können (20). Beispielsweise entsteht im Sommer in der trockenen Zeit  $CaCl_2$ , aber im Herbst, nach dem Regen, wenn das Salzwasser verdünnter ist, verschwindet  $CaCl_2$  und an dessen Stelle erscheint  $MgCl_2$ .

Da die Reaktionen von Morlot und Marignac eine grosse praktische Bedeutung haben, so betont B. Krotow (20) sehr richtig, dass die beiden Reaktionen unbedingt vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus erforscht werden müssten.

Da die Ausscheidung von Gips und Gips-Anhydrit aus dem Meerwasser periodisch verläuft, so kann man auf diese Art die Entstehung des Bankgipses aus dem Sediment erklären: aus  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  kristallisiert der Spatgips, aus Anhydrit durch Aufnahme von Wasser und unter Vergrösserung seines Volumens der Fasergips. Dass es tatsächlich so vor sich gehen könnte, beweist der Umstand,

dass der Fasergips an vielen Stellen ausgebogen ist und selbst Spatgipsschichten angebrochen hat. Die Reinheit des Fasergipses spricht auch dafür, dass er sekundär, durch Hydratisierung und Umkristallisierung aus Anhydrit, entstanden ist.

Eine gemeinsame Kristallisation von unreinem Spatgips, Dolomit oder tonhaltigem Dolomit und Gips ist auch möglich. Es wäre wohl wünschenswert, diese Fragen fernerhin genauer zu untersuchen und bald Klarheit zu schaffen.

#### Zusammenfassung.

1. Dolomiteinschlüsse in Gips sind nur im Spatgips zu beobachten, Fasergips ist frei davon. Diese Erscheinung ist sowohl im unreinen Spatgips in selbständigen Anhäufungen, z. B. B/D<sub>4</sub>, als auch in Spatgipsschichten des unreinen Bankgipses, z. B. N. S./II und B/2<sub>3</sub> und in Gipsgesteinen mit horizontalen periodischen Schichten zu beobachten; hier sind überall Dolomitanhäufungen nur im Spatgips anzutreffen.
2. Wenn Spatgips ausser Dolomit auch Ton enthält, so ist die tonige Substanz nur in den Dolomit-Aggregaten zu beobachten.
3. Bitumen (Kohleteilchen) beobachtet man in den im Gips befindlichen Dolomitkristallen und in der Grundmasse.
4. Bei Verringerung des CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O-Gehalts und Vergrößerung des Dolomitgehaltes in den Gipsgesteinen, fallen die Proben IV/14 (6) mit 55,58%, N. S./C<sub>2</sub> — 55,02% und III/41 (26) — 62,58% CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O äusserlich durch die deutlich sichtbaren grösseren Gipskörnchen auf. Unter dem Mikroskop sieht man in Dünnschliffen gipsimprägnierten Dolomit, welcher verhältnismässig reine Gipskristalle enthält.
5. Die CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O-haltigen Dolomite (N. S./L, N. S./C<sub>p</sub> und N. S./I), der mergelige Dolomit B/C<sub>2</sub> und Dolomitmergel N. S./III mit 15,25 bis 44,75% CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O sind so einheitlich, dass es schwer ist ohne chemische oder mikroskopische Analyse zu entscheiden, ob die genannten Proben gipshaltige Dolomite, mergelige Dolomite usw. sind, oder nicht. Diese Gesteine mit weniger als 45% CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O zeigen im Dünnschliff, dass sie aus Kristallen von feinkörnigem Dolomit, mergeligem Dolomit usw., deren Zwischenräume mit Gips imprägniert sind, bestehen.



6. Zu den  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -freien Gesteinen gehören einerseits die über den Gipsschichten liegenden, wie z. B. devonischer Ton, Dolomitasche und Dolomitmergel; andererseits gehören zu ihnen als Ausnahmen zwei Dolomitproben N. S./000 und S. S./D<sub>2</sub>, sowie eine mergelige Dolomitprobe N. S./E<sub>2</sub>, die sich zwischen Gipsschichten befanden; beide Dolomitproben waren demselben Horizont entnommen. Alle drei stammten aus den Brüchen von Nāvessala.
7. Eine systematische Erforschung der Reaktionen von Morlot und Marignac vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus würde uns ermöglichen, die Frage der Entstehung von Gipsablagerung erfolgreicher zu lösen.

Am Schlusse meiner Arbeit halte ich es für meine besondere Pflicht, Herrn Prof. B. Popoff für die von ihm persönlich ausgeführten Untersuchungen der Dünnschliffe, und meinem Assistenten, Herrn Ing.-chem. J. Eiduk, für die chemischen Analysen meinen tiefempfundenen Dank auszusprechen.

Der Fakultät vorgelegt den 28. Mai 1932.

## Kārtu raksturojums un grupējums ģipsa atradnēs Stopiņu-Salaspils un Nāvessalas apvidū.

*E. Rozenšteins.*

### Kopsavilkums.

1. Ķīmiskā sastāva, resp.  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  saturs ziņā aprakstītos iežus iedalīju 2 grupās: vienā grupā, ar augstāku par 50%  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  saturu, ietilpst ar ģipsu impregnēts dolomīts, kam skaidri saredzami prāvāki ģipsa graudi, brekčijas, ģipsu saturoši merģeļi, ģipsu ieži ar horizontālām period. kārtām, netīrais un tīrais kārtainais ģipss, kā arī šķiedru ģipss; otrā — ar ģipsu impregnēti dolomīti, arī merģ. dolomīti un dolomītu merģeļi ar zemāku par 50%  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  saturu.

2. Noguluma kārtas ģipsa atradnēs ir stipri diferencētas kā vertikālā, tā arī horizontālā izplatībā. Ķīmiskā un petrografiskā sastāva ziņā ārēji atšķirīgās kārtiņas, svītras ir tikai dažu mm biezumā.

3. No mūsu ģipsa lautzuvēs izmantojamām ģipsa modifikācijām vistīrākais un vērtīgākais ir šķiedru ģipss ar 99,0—99,7%  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Šķiedru ģipsu, salīdzinot ar kārtaino, iegūst daudz mazāk.

4. Špata ģipss sastopams patstāvīgi gan starveidīgi, kā ģipsa rozetes, gan zvīņveidīgi rombiskās kopijnās, gan arī bumbulos. Špata ģipss ir arī kopots biežākās, līdz 5 mm, kārtās (sk. makrof. Nr. 4). Dažu desmitdaļu % bitūmena resp. ogles piemaisījumu dēļ, špata ģipss pieņem brūnu krāsu. Špata ģipss, kas ir cēlies šķiedru ģipsam pārkristalizējoties, ir balts, dzidrs. Bez bitūmena špata ģipsa kopojuums satur dažreiz arī mālu saturošu dolomītu, piem., špata ģipsa kopojuums B/D<sub>3</sub> un B/D<sub>4</sub>; un mālu merģeļa piemaisījumus, špata ģipsa rozetu kopojuums N. S./L<sub>roz</sub>.

5. Špata ģipss ir sastopams biežāk kombinējumā ar šķiedru ģipsu, ar nosaukumu kārtainais ģipss. Kārtainā ģipsā špata ģipsa un šķiedru ģipsa kārtas periodiski atkārtojas. Bet tamdēļ, ka šķiedru ģipsa kārtas ir bieži pārtrauktas, dažās, parasti ne sevišķi

biezās kārtās, reizēm šādu kombinējumu nav, bet ir tikai špata ģipss. Šķiedru ģipsa kārtiņas ir arī stipri izliektas.

Saskaņā ar kārtainā ģipsa izlietāšanas un pieņemšanas prasībām, kārtaino ģipsu sadalīju šādās šķirās. Tīro kārtaino ģipsu ar 95—99%  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  saturu iedalu I. šķirā. Netīro kārtaino ģipsu ar dolomīta vai mālu saturošu dolomītu piemaisījumiem špata ģipsam — sadalu šādi: netīro kārt. ģipsu ar 90—95%  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  iedalu II. šķirā un ar 85—90% — III. šķirā. IV. šķirā ar mazāku par 85%  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  saturu patiesībā jau neietilpst vairs kārtainais ģipss, bet citi ģipsu ieži, un tos ierindoju nederigos.

Netīrais špata ģipss kārtainā ģipsā ārēji no tīrā špata ģipsa atšķiras ar to, ka ir mazāk spīdīgs un gaišākas krāsas toņos. Netīrā kārtainā ģipsā atgadās, ka pat divas vai vairāk dažāda sastāva un izskata netīra kārtaina špata ģipsa kārtas ir kombinējumā ar šķiedru ģipsu (sk. makrof. Nr. 1).

C. Grewingk'a un citu autoru apgalvojumi, ka kārtainais ģipss saturot dolomīta, kaļķakmeņu vai mālu kārtas, neatbilst īstenībai, kā to pierāda mikroskopiski plānslīpējumu pētījumi. Plānslīpējumā (sk. mikrof. Nr. 2 un Nr. 3) dolomītu kristallu kopojuumi atrodas špata ģipsā, bet šķiedru ģipss no tiem ir tīrs.

Ja špata ģipss, izņemot dolomītu, satur arī mālus, tad māli, kā tas mikroskopiski ir pierādāms, atrodas dolomītā, bet ne ģipsā, un ar pilnu tiesību var runāt nevis par dolomītu ar mālus saturošu ģipsu, bet gan par merģelaino dolomītu, dolomīta merģeli, merģeli un mālu merģeli saturošu ģipsu.

Prof. B. Popovs dolomītmerģeli saturošā špata ģipsa kopojumā B/D<sub>4</sub> atrada kādu nepazīstamu, vāji dubultlaužošu un stipri gaismu laužošu minerālu. Asistents O. Mellis netīrā kārtainā ģipsā konstatēja kādu nezināmu zaļu minerālu. Abi šie minerāli nav vēl sīkāk izpētīti.

Anhidrits —  $\text{CaSO}_4$  — ne kārtainā ģipsā, ne arī citos ģipsu iežos Latvijā nav pierādīts, lietojot minerāloptiskas izmeklēšanas metodes.

6. Ģipsu ieži ar divām biežākām (sk. makrof. Nr. 9), vai plānām horizontālām kārtiņām (sīkkārtains, sk. makrof. Nr. 10), kas periodiski var atkārtoties kombinējumā vairāk reizes, sastādās no ārēji (spīdīguma, lūzuma un krāsas ziņā) atšķirīgām kārtām. Arī abu kārtu ķīmiskais sastāvs ir manāmi dažāds. Starp vienas serijas kārtām novērojama maza atšķirība. Ģipsu iežos ar horizontālām period. kārtām

nav izslēgtas arī šķiedru ģipsa kārtiņas. Minētos iežus Latvijā rūpniecībā nelieto, bet gan pa daļai būvniecībā.  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  saturs izmeklētos iežos B/II, B/IV un „plānas kārtas sikkārtainā joslā“ svārstījās no 73,7 līdz 83,1%.

7. Merģeli saturošs ģipss ir divējāda tipa. Viens tips — piem. B/pl. m., kas sastādās no biežākām un blāvākām tumšākām kārtām un plānām spīdīgākām gaišākām svītrām (sk. Makrof. Nr. 11), — satur daudz, ap 52% merģeļa, viegli izmirkst ūdenī un kārtojas, atgādina mums īstos, no ģipsa brīvos, „plātņu merģeļus“.

Otrs tips — M. S./m un B/F kombinējas no apmēram divām vienāda biezuma, ķīmiskā sastāva ziņā mazāk atšķirīgām (sk. 5. tab.) netīra špata ģipsa kārtām, satur mazāk merģeļa un ir izturīgāks pret atmosfēriliņām, nekārtojas tik viegli. Merģeli saturošam ģipsam ir īpatnēja mikrostruktūra (sk. B/F mikrostrukt. skicējumu).

8. Arī brekčijas ir diezgan izplatītas ģipsa atradnēs. Brekčiju stūrainie, dolomītu vai mālu saturoša dolomīta gabali ir cementēti gan ar šķiedru, gan ar špata ģipsu, reti kad abiem. Vienā brekčijas (VI/32(16), plānslīpējuma (sk. mikrof. Nr. 14) nācās konstatēt poikilitisku struktūru, otrā — VII/24(10) — dolomīta kristallu viļņainu sakopojumu špata ģipsā (sk. mikrof. Nr. 16).

9. Ar ģipsu impregnētu dolomītu, kam skaidri saredzami prāvāki ģipsa graudi. — sastapu tikai 2 urbumu paraugos: Stopiņu III/41(26) un Salaspils VI/14(6). Pirmais paraugs saturēja 62,58%, bet otrais 51,58%  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  — pārējais bija dolomīts. N. S./C<sub>z</sub> paraugs līdzīgs abiem minētajiem un saturēja 55%  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Mikroskopā redz, ka ar ģipsu impregnēts dolomīts ieslēdz lielus, samērā tīrus ģipsa kristallus (sk. mikrof. Nr. 17 un Nr. 6 (N. S./C<sub>z</sub>)).

10. Ģipsu saturošie, (ar ģipsu) impreguētie viendabīgie dolomīti: N. S./L, N. S./C<sub>p</sub> un N. S./I, merģelainais dolomīts — B/C<sub>2</sub> un dolomīta merģelis N. S./III satur no 15,25—44,75%  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (sk. 3. tab.). Ārējā blāvā izskata un lūzuma virsmas ziņā ar ģipsu impregnētie dolomīti ir tik viendabīgi, ka bez ķīmiskas vai mikroskopiskas analīzes ir grūti pateikt, ka minētie paraugi ir ģipsu saturoši dolomīti, merģelainie dolomīti, vai dolomīta merģeļi. Salīdzinot šo grupu ar iepriekšējo, nācu pie slēdziena, ka  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  saturam dolomītā, vai mālu saturošā dolomītā samazinoties zem 45%, pēdējie ir tikai impregnēti ar ģipsu, bet



prāvāki graudi tanīs nav saskatāmi (piem. sk. mikrof. Nr. 8 un Nr. 6 (N. S./C<sub>p</sub>)).

11. Kā no CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O brīvi ieži ģipsa atradnēs ir uzskatāmi:

- a) tie devona formācijas pelēki-zilganie māli, kas lielāko tiesu sastopami tūlīt zem kvartera segas. „Baltakmeņos“ šāda devona māla kārtā bija diezgan spēcīga, no 1,2—1,4 m.
- b) Sairis dolomīts (Dolomitasche), kas seklākās kārtās lielāko tiesu sastopams tieši zem devona māla, ir uzskatāms praktiski kā no CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O brīvs, jo to paraugi B/2<sub>a</sub>, N. S./B<sub>a</sub> un N. S./D<sub>1</sub> satur tikai dažas desmitdaļas % CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (sairušu dolomītu zem ģipsa kārtām no Nāvessalas 25 m dziļā urbuma, par ko runā E. Krauss, neesmu redzējis, nedz arī analizējis).
- c) Arī citāda sastāva kārtas, piem. dolomīta merģelis B/1<sub>a</sub> un B/1<sub>b</sub> virs sairusā dolomīta „Baltakmeņos“ saturēja tikai 0,2% CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O.

12. Visas pārējās iežu kārtas, kā cietās, tā ir denās starp ģipsa kārtām, izņemot 2 dolomīta paraugus N. S./000 un N. S./D<sub>2</sub>, kas ievākti 2 vietās vienā horizontā, un vienu merģelaina dolomīta paraugu N. S./E<sub>2</sub>, — kas izrādījās gandrīz no ģipsa brīvi (sk. 6. tab.), ir ģipsu saturošas. Tā, piem., ar ģipsu impregnēti dolomīti satur, kā jau minēju, no 15,25—44,75% CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, devona māli IV/3 — 2,24%, merģeli IV/12 — 1,55% un VI/31 pat 9,1% CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. Ģipss mālos un merģelos ir bumbuļu veidā. Mālu kārtas, kas ietver šķiedru ģipsu, un arī mālu ieslēgumi šķiedru ģipsā (Schmitzen) satur arī CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O.

13. Stopiņu-Salaspils rajonā ģipsa atradnes ir pakļautas stiprai gruntsūdeņu iedarbībai, uz ko norāda izskalojumi ģipsa kārtās un ģipsa smilšu saštapšana.

Izskalojumus Nāvessalas ģipsa lauztuvēs („ģeoloģiskas ērģeles“) izskaidro ar Daugavas ūdeņa iedarbību priekš 5—10.000 g. Viena lauztuves daļa (tuvāk Daugavas krastam) arī tagad vēl pavasaros lielu plūdu laikā cieš no Daugavas ūdens.

Runājot par mikstu (upes un nokrišņu) ūdeņu iedarbību uz ģipsu, jāatzīmē, ka šķiedru ģipsam, salīdzinot ar plātņu ģipsu, ir lielāka šķīšana, ko labi var novērot atsegtās kārtainā ģipsa kārtās Daugavas krastā pie „Stilbu“ mājām un vecu lauztuvju sienās. Dažādu ģipsa

modifikāciju šķīšanas sekas ir kārtainā ģipsa izrobotās, zobainās malas.

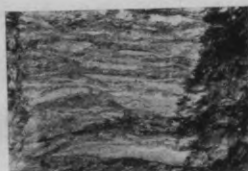
Gaisā, nokrišņu ūdenim iedarbojoties, šķiedru ģipss savas kapilārītātes dēļ uzsūc ūdeni un pamazām izšķīst. Kad rodas ar ģipsu pārsātināti šķīdumi, daļai ūdens zināmos sausākos periodos iztvaikojoties, tad sākas kristalizācija un pamazām šķiedru ģipss pārveidojas prāvos špata ģipsa kristallos (sk. makrof. Nr. 12 un Nr. 13).

14. Izsakot dažas domas par ģipsa atradņu izcelšanās apstākļiem un pasvītrojot zināmu analogiju ar parādībām dažos Krimas sāls ezeros, jautājums būtu daudz vieglāk atrisināms, ja Morlot'a un Margnac'a reakcijas būtu pilnīgi noskaidrotas no fizikāli-ķīmiska viedokļa.

## Erläuterungen zu den Makro- und Mikrophotogrammen.

- Nr. 1. Makrophot. N.S./net. II. Die helleren und dunkleren Schichten sind unreiner Spatgips, welcher mit vertikal gestreiften Fasergips-schichten kombiniert ist.
- Nr. 2. Mikrophot. N.S./net. II. Die dunklen, bunten Stellen sind Dolomitanhäufungen im Gips, die hellen — Fasergips. (3 mal vergr.)
- Nr. 3. Mikrophot. B/2<sup>a</sup>. Feine Körnchen — Dolomitkristalle im Spatgips; im Fasergips sind Dolomitkristalle selten. Gekreuzte Nicols, 60 mal vergrössert.
- Nr. 4. Makrophot. N.S./L<sub>ros</sub>. Im oberen Teil eine deutlich erkennbare Gipsrosette.
- Nr. 5. Mikrophot. N.S./L<sub>ros</sub>. Eine Hälfte der Gipsrosette zwischen gekreuzten Nicols (6 mal vergrössert). Gut erkennbare Orientierung der Gipskristalle nach dem Zentrum der Rosette hin, welches oben, etwas ausserhalb der Photographie liegt.
- Nr. 6. Mikrophot. Die dunklere, obere N.S./C<sub>p</sub>-Zone ist gipsimprägnierter Dolomit (die weissen Flächen sind Gips). Die hellere, untere N.S./C<sub>z</sub>-Zone ist gipsimprägnierter Dolomit, in welchem grössere Gipskristalle eingeschlossen sind (weisse Flächen).
- Nr. 7. Makrophot. B/C. Die Schichten von oben gerechnet: C<sub>5</sub> Fasergips, hellgraue matte gipshaltige Dolomitschichten mit Streifen unreinen Spatgipses (C<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>).
- Nr. 8. Mikrophot. N.S./I. Feinkörniger Dolomit mit kleinen gipsimprägnierten Zwischenräumen (weisse Stellen).
- Nr. 9. Makrophot. Gipsgestein mit horizontalen periodischen Schichten B/IV<sub>c</sub>, B/IV<sub>b</sub>, B/IV<sub>a</sub> und unreiner Bankgips B/B (oben).
- Nr. 10. Makrophot. „Dünne Schicht“. Feinschichtiges Gipsgestein, mit horizontalen periodischen Schichten im unteren Teile; oben unreiner Bankgips.
- Nr. 11. Makrophot. B/pl. m. Deutlich sichtbare Schichtung und leichte Absonderung.
- Nr. 12. Makrophot. In Spatgips umkristallisierter Fasergips unten (grau), darüber Fasergips (weiss).
- Nr. 13. Makrophot. Lösungs- und Umkristallisierungsoberfläche von Fasergips (die Fasern sind senkrecht zur Zeichenebene).
- Nr. 14. Mikrophot. VI/32(16). Dolomitkristalle sind im Gips poikilytisch eingeschlossen. In den Dolomitkristallen sind Kohleteilchen sichtbar (schwarze Punkte). 60 mal vergrössert.
- Nr. 15. Makrophot. VII/24(10). Breccienstruktur. Helle Stücke — tonhaltiger Dolomit, mit unreinem Spatgips zementiert (dunkel grau).
- Nr. 16. Mikrophot. VII/24(10). Breccienstruktur im Gips. Die dunklen eckigen Stücke — tonhaltiger Dolomit mit unreinem Spatgips zementiert (hell). 3 mal vergrössert.
- Nr. 17. Mikrophot. III/41(26). Gipsimprägnierter Dolomit mit grossen Gipskörnern (die grösseren weissen und schwarzen Flächen). Gekreuzte Nicols. 16 mal vergrössert.

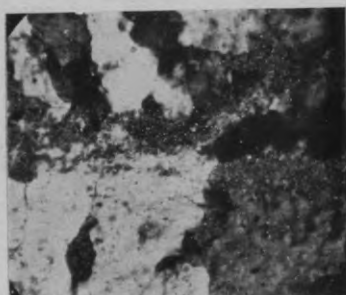
Mikro- und Makrophotogramme.



№ 1.



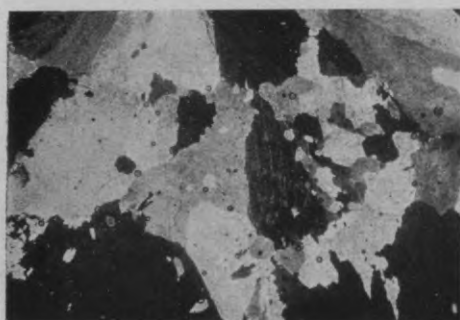
№ 2.



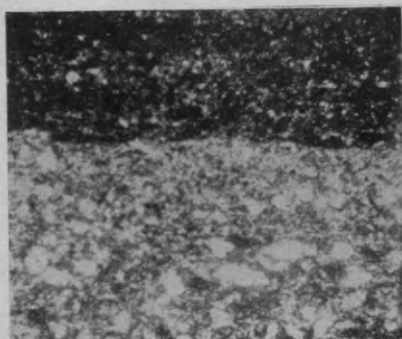
№ 3.



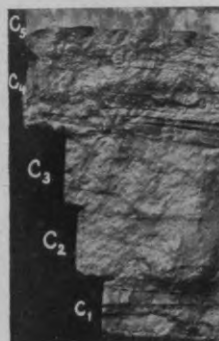
№ 4.



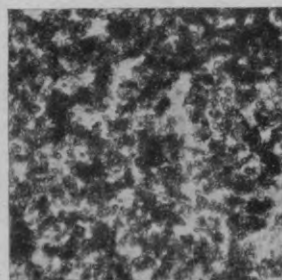
№ 5.



№ 6.



№ 7.



№ 8.





№ 9.



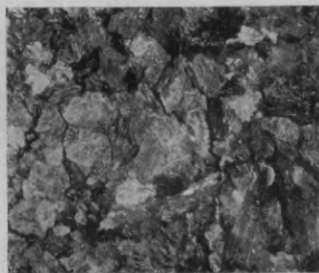
№ 10.



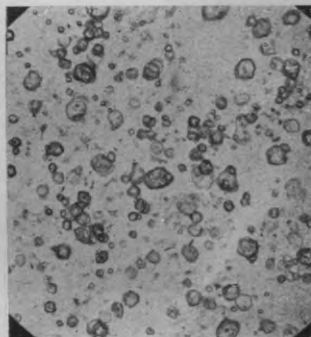
№ 11.



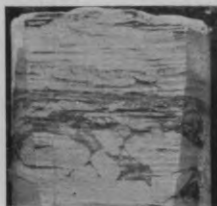
№ 12.



№ 13.



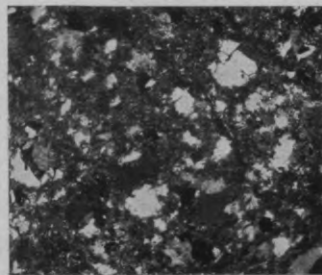
№ 14.



№ 15.



№ 16.



№ 17.

## Literatur.

1. C. Grewingk, Geol. von Liv- und Kurland, Archiv f. d. Naturkunde Liv-, Est- und Kurlands; I Serie, Bd. II, 1861, S. 738, 739 etc.
2. G. Sodoffsky, Aus der Gypsproduktion Livlands, Riga 1891, 2. Auflage.
3. G. Sodoffsky, Die Gypslager in den Gouvernements Livland und Pleskau, Z. f. prakt. Geologie 1904, Dec. Heft.
4. K. Bambergers un K. Krūmiņš, Ģipsa iegulumi Latvijā, Dabā 1927, Nr. 2.
5. Dr. C. Gäbert und Dr. Scupin, Bodenschätze im Ostbalticum, Berlin 1928, S. 90.
6. E. Kraus, Die Geschichte des Devons in Lettland, Latv. Universit. r. 1930. Naturwissenschaftl. Fakultät Serie I, 6.
7. E. Kraus, Der mitteldevonische Gips von Nāvēssala usw. Latv. Universit. r. 1931, Mathem. und Naturwissenschaftl. Fakultät Serie I, 11, S. 270—290.
8. J. Barviks, Rīgas zemes un viņu bagātības, Rakstu krājums Latvijas Republikas 10 g. pastāvēšanas atcerei. Rīga kā Latvijas galvas pilsēta, lpp. 281—316.
9. E. Rozenšteins, Par terminoloģijas saskaņošanu ģeoloģijā un silikātu tehnoloģijā, Izgl. Min. Mēnešr. 1932. g. Nr. 5.
10. Б. В. Кротов, О месторожд. гипса Татарской АССР, Труды минералогического музея Академии Наук СССР, IV. том, стр. 11—17.
11. Н. Н. Яковлев, Гипсы Курл., Лифл. и Псковской губ., Естеств. произв. силы России, Т. IV, 35а гипс.
12. П. П. Будников, К изследов. гипса, изд. Акад. Наук СССР, 1930.
13. G. Linck und H. Jung, Z. anorg. u. allg. Chem. 1924. 137, 407.
14. R. Nacken und K. Fiel, T. Z. 1931 Nr. Nr. 61, 62, 63, 73, 76 u. 86.
15. G. Adolf, M. Pulfrich u. G. Linck, Über die Darstellung des Dolomits etc. Z. f. Mineralogie, Geol. u. Pal. 1921. S. 545—558.
16. A. von Morlot, Über Dolomit und seine künstliche Darstellung aus Kalkstein. Naturwissenschaftliche Abhandlungen, herausgeg. durch W. Haidinger, I. Bd. 306—315. Wien 1847.
17. Н. М. Федоровский, Генезис. минералов, Курс минералогии, часть I, стр. 150, Москва 1923 г.
18. С. А. Шукарев, С. К. Косман и О. М. Косман, Изследование сакского грязевого отложения, Изв. Инстит. Физ.-хим. анализа, Том IV, в. 2 — стр. 163—196.
19. П. Т. Иванов, Опыт химич. и петрограф. изследов. сакской леч. грязи по слоям, dorts. Seite 197—206.
20. Б. П. Кротов, О необходимости, в качестве первоочередной задачи, изучить физико-химич. реакции между магниевыми солями рапы и углекальц. солью в рапе и осадке на дне озера. (Протоколы заседаний всесоюзного совещания по изучению соляных озер и отложений 26—30 апр. 1928. г.) Известия Инстит. Физико-хим. анализа. Том IV, 62, стр. 453—455.

Ortsnamenverzeichnis.

Die offiziellen lettischen Namen: Die ehemals gebrauchten deutschen Namen:

- |                    |                  |
|--------------------|------------------|
| Stopiņu pagasts.   | Gem. Stopiushof. |
| Salaspils pagasts. | Gem. Kirchholm.  |
| Nāvessala.         | Dünhof.          |
| Vizlas muiža.      | Friedrichshof.   |
| Palsmaņa pagasts.  | Gem. Palzmar.    |
| Lives muiža.       | Lievenhof.       |

Par jōdometriskām metodēm  
piena cukura noteikšanai pienā un piena prēparātos.

*J. Robežnieks.*

1.

Cukuru analizē jōdometriskām metodēm ir sevišķi liela nozīme. Bez tām priekšrocībām, kas jau vispār piemīt šīm metodēm, šeit svarīga loma ir vēl tam apstāklim, ka, jōdometriski noteicot cukurus, vara oksidula nogulsnes nav jāfiltrē. Nogulšņu filtrēšana un mazgāšana pastāvīgi saistīta ar zaudējumiem un kļūdām, starp kuŗām vara oksidula oksidēšanās spēlē ievērojamu lomu. Šā apstākļa dēļ nav iespējams svara ceļā noteikt cukura daudzumus, mazākus par 50 mg, nedz pārstrādāt parastās svara metodes mikro- un psmikrometodēs. Psmikrometodes, sevišķi titrometriskās, jau iekarojušas ievērojamu vietu praktiskajā analizē, jo, neprasot nekādus citus speciālus aparātus, kā tikai biretes, kas iedalītas  $\frac{1}{50}$  cm<sup>3</sup>, dod ārkārtīgu ietaupījumu laika un reaktīvu daudzuma ziņā, pie tam nebūt ne uz precizitātes rēķina.

Tādēļ piena un sevišķi tā dažādu skābu prēparātu analizē piemērotas jōdometriskās metodes trūkums stipri sajūtams. Lielākas rokas grāmatas uztura vielu analizē titrēšanas metodes piena cukura noteikšanai pienā vai nu nemaz nemin, uzskatot tās par pārāk neapmierinošām (Elsner-Plücker's, Abderhalden-Tillmans's), vai aizrāda tikai uz Bruhns'a metodi, ko Weiss un Bleyer's<sup>1)</sup> piemērojuši piena analizei. Bruhns'a<sup>2)</sup> metode cukuru noteikšanai savā 15 g. pastāvēšanas laikā ieguvusi daudzus piekritējus, bet vēl vairāk pretinieku, un periodiskajā literātūrā bieži sastopama asa šās metodes kritika. Daudzās rokas grāmatās praktiskai analizei šo metodi ieteic par ļoti eksaktu, ērtu un vienkāršu,

<sup>1)</sup> Weiss und Bleyer, Milchwirtsch. Forschungen 2 (1925) 108.

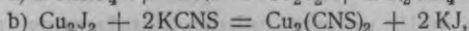
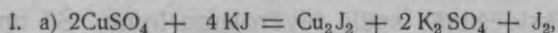
<sup>2)</sup> Bruhns, Zentralbl. Zuckerind. 1917., 732; Chemiker Ztg. 42, 301 (1918); 45, 486 (1921); Zeitschr. f. analyt. Chem. 59, 337 (1920); Deutsche Zuckerind. 1929., 1237, 1316, 1337; 1930., 120, 422, 486.



bet diemžēl nekur neuzsver un nepaskaidro tuvāk metodes daudzos kļūdu iemeslus. Tie, kas mēģina strādāt pēc šās metodes, piedzīvo lielu vilšanos un pēc dažiem nesekmīgiem mēģinājumiem parasti atmet to. Tādēļ pakavēšos pie šās metodes mazliet ilgāk, jo metodei, neskatoties uz tās daudzajām negatīvajām īpašībām, ir ievērojamas priekšrocības, un zināmos apstākļos tā dod ļoti labus rezultātus.

Metode, kā zināms, ir šāda: 20 cm<sup>3</sup> piena seruma, ko Weiss un Bleyer's iegūst, nogulsnējot kazeīnu ar alumīnija sulfāta un nātrija sārma šķīdumiem, vāra 6 minūtes ar 20 cm<sup>3</sup> Fēlinga šķīduma uz stiepuļa sieta, kas aplāts ar asbesta plātni, kurai ir apaļš 60 mm caurmēra izgriezums. Viršanas rēgulēšanai pieliek naža galu talka. Redūcēšanu pārtrauc, pielejot 50 cm<sup>3</sup> auksta ūdens. Šķīdumu pilnīgi atdesē ūdensvada strūklā, aplājot kolbas kaklu ar vārglāzi un turot kolbu stāvus. Atdzisušajam šķīdumam pielej 5 cm<sup>3</sup> šķīduma, kas satur 0,1 g kalija jodīda un 0,65 g kalija rodanīda, 10 cm<sup>3</sup> 6,5 n sērskābes un šķīdumu steidzīgi titrē ar 0,1 n tiosulfātu. Fēlinga šķīduma titru noteic tāpat, kā tikko aprakstīts, ar piena serumu, tikai aukstumā, nevārot.

Reakcijas norit šādi<sup>3)</sup>:



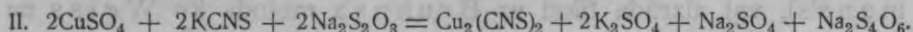
(puse no KJ iegūta atpakaļ),



(otrā puse no KJ iegūta atpakaļ).

Reakcija starp kuprojodīdu un kalija rodanīdu nav apgriezeniska, jo kupro-rodanīds šķīst apm. 10 reiz mazāk nekā kuprojodīds. Tādēļ reakciju viegli novest vēlamojā virzienā, kas ar kalija jodīdu vien izdodas tikai tad, ja to ņem ļoti lielā pārpilnībā (strādājot pēc Schowalter<sup>4)</sup>, jāņem 5 g kalija jodīda!). Bruhns'a metodē kalija jodīda vajaga tikai tik daudz, lai pēdējos kupriņonus pārvērstu kuprojodīdā un tādā veidā, izdalot brīvu jodu, parādītu reakcijas beigas. Kalija jodīds šai gadījumā ir tikai indikators, tāpat kā ciete.

Bez iepriekš minētajām reakcijām te norit vēl viena blakus reakcija: tiosulfāts un rodanīds redūcē divvērtīgo vara arī bez kalija jodīda. Tiosulfāts pie tam oksidējas par tetracionātu, tāpat kā jodometrijā, arī skābā vidē:



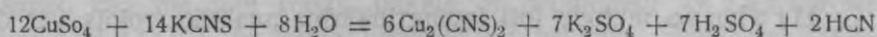
Kā pirmā, tā arī otrā reakcijā uz 2CuSO<sub>4</sub> rodas 1Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub>O<sub>6</sub>; tā tad ir viena alga, kuŗa no abām reakcijām norit. Ļoti atšķaidītā vidē reakcija diemžēl pārāk palēninās, jo rodas vara rodanīda pārsātināts šķīdums. To var novērst, pieliekot vara rodanīda nogulsnes no iepriekšējām titrēšanām, labi izmazgājot tās ar ūdeni. Savā pēdējā publicējumā Bruhns's<sup>5)</sup> vara rodanīda nogulšņu pielikšanu aiz tehniskiem iemesliem atmet, bet palielina skābes daudzumu.

<sup>3)</sup> Bruhns, Zeitschr. f. analyt. Ch. 59, 337 (1920).

<sup>4)</sup> Schowalter, Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungsmittel 36 (1918) 180.

<sup>5)</sup> Bruhns, Deutsche Zuckerind. 55, 486 (1930).

Reakcija norit lēni, tādēļ titrējot zilā jōdcietes krāsa parādās vienmēr no jauna, un titrēšanas gala punkts pat piedzīvojušam analītiķim nebūt nav tik viegli novērojams, kā to apgalvo metodes autors. Bez tam te notiek arī stipri traucējoša blakus reakcija: kalija rodanids, reducējot varu, oksidējas par cianūdeņradi un sērskābi.



Šī nevēlamā vara reducēšanās sevišķi jūtama, ja pēc rodanida pielikšanas nepasteidzas tūlīt titrēt. Pēc Bruhn's'a, no tā var izvairīties, „wenn man nicht unnütz Zeit vor oder bei der Messung verstreichen lässt.“ Ka tāds priekšraksts ir pārāk nenoteikts, pierādīja jau Auerbachs un Bodländer's<sup>6)</sup>. Rezultāti atkarājas pat no titrēšanas ātruma; kā katrs praksē būs novērojis, starpība titrēšanā sasniedz pat vairākus cm<sup>3</sup> tiosulfāta. Tikai stipri lielāki kalija jōdida daudzumi spēj anulēt šo negātīvo ietekmi, bet Bruhn's's uzskata par savas metodes priekšrocību taisni mazus kalija jōdida daudzumus un noteikti uzstājas pret kalija jōdida daudzuma palielināšanu. Tomēr, arī palielinot kalija jōdida daudzumu, lielāka tā daļa būs aizvietota ar kalija rodanidu; jōda koncentrācija būs daudz mazāka nekā tīri jōdometriskās metodēs, un traucējošo blakus vielu jōda absorbēšana niecīga, ņemot vērā skābo vidi. Uztura vielu analizē nav attaisnojušās metodes, kur strādā ar lielām jōda koncentrācijām, jo pilnīga traucējošo blakus vielu atdalīšana reti kad izdodas. Bez tam, palielinot kalija jōdida daudzumu, titrēšanas gala punkts daudz asāks un daudz labāk novērojams.

Arī vara oksidula vieglā oksidēšanās skābā vidē novērsama ar lielākiem kalija jōdida daudzumiem. Vara oksidula vieglās oksidēšanās dēļ nepieciešams kalija jōdīdu pielikt pirms paskābināšanas. Kolthoff's un Schoorl's<sup>7)</sup> ieteic jōdīda un rodanīda šķīdumus pieliet atsevišķi: jōdīdu priekš, bet rodanīdu pēc paskābināšanas. Kā skābes, tā arī rodanīda pieliešana jāizdara steigšus. Palielinot kalija jōdīda daudzumu, atkristu arī steigas nepieciešamība.

Vēl jāņem vērā, ka vara oksiduls viegli oksidējas no gaisa skābekļa. Lai to aizkavētu, Bruhn's's liek pēc reducēšanas šķīdrumu atdzēsēt, turot kolbu stāvus un raugoties, lai šķīdums pastāvīgi apsegtu nogulsnes. Jāievēro arī, lai ūdens, ko pielej reducēšanas pār-

<sup>6)</sup> Auerbach und Bodländer, Zeitschr. f. angew. Ch. 35, 631 (1922).

<sup>7)</sup> Schoorl und Kolthoff, Pharm. weekbl. 54, 949; 55, 1338. Kolthoff, Massanalyse II. 421 (1928).

traukšanai, būtu atbrīvots no gaisa, uzvārot un pēc tam atdzesējot gaisa prombūtnē. Sprotams arī Bruhns's paredzēja, ka šis noteikums praksē netiks izpildīts; tādēļ viņš reducēšanas pārtraukšanai lieto ūdeni, kas atrodas līdzsvarā ar ārējo gaisu. To sasniedz, tecinot ūdeni traukā caur gaisu.

Bruhns'a metode ļoti ievingrinājušos analitiķu rokās var dot apmierinošus rezultātus; tās līdzšinējā veidā to tomēr nevar ieteikt.

No citām pazīstamākām metodēm cukuru noteikšanai tīri jōdometriskās metodes (de Haën'a<sup>8)</sup>, Rupp'a un Lehmann'a<sup>9)</sup>, Schowalter'a<sup>10)</sup>, Schoorl'a<sup>11)</sup> u. c. modifikācijās nav ieviesušās dārguma dēļ, jo šeit jāstrādā ar lieliem kalija jōdīda daudzumiem. Šīs metodes arī dod sliktus rezultātus, noteicot ļoti mazus daudzumus cukura. Bez tam, kā jau minēju, nevēlama ir lielāka jōda koncentrācija, kas šais metodēs nepieciešama. Svaigu pienu izmeklējot, rezultāti ir labi; turpretim skābu pienu un tā prēparātus izmeklējot, piena cukura šķelproduktu ietekme jau jūtama. Sevišķi tas sakāms par metodēm, kur strādā ar jōdu sārmainā vidē; tādēļ arī pazīstamā Willstädtēra un Schudēl'a<sup>12)</sup> metode uztura vielu ķīmijā nav attaisnojusies<sup>13)</sup>. Hipojōdīts pārāk jūtīgs pret visām traucējošām blakus vielām, ko pilnīgi atdalīt reti kad izdodas. To ievērojot, daži autori centušies pamazināt hidroksila iōnu koncentrāciju šķīdumā. Tā Romijn's<sup>14)</sup>, kas šo principu pirmais pielietojis, strādāja boraka vidē; Auerbach's un Bodlānder's<sup>15)</sup> pazeminājuši hidroksila iōnu koncentrāciju līdz  $p_{\text{H}} = 10,1 - 10,2$ , lietojot sārma vietā natrija karbonāta un bikarbonāta maisījumu. Tomēr, neskatoties uz pārļabojumiem, šīs metodes uztura vielu analizē nav attaisnojušās. Pie tam vainojams arī tas apstāklis, ka optimālie jōda un sārma dau-

<sup>8)</sup> de Haën, Ann. d. Chem. **91**, 237 (1854).

<sup>9)</sup> Rupp und Lehmann, Arch. d. Pharm. **247**, 516. 1909. Apoth.-Ztg. **24**, № 8 (1909). Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungsmittel **37**, 162 (1919).

<sup>10)</sup> Schowalter, Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungsmittel **36**, 180 (1918). **38**, 221 (1919).

<sup>11)</sup> Schoorl, Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungsmittel **39**, 180 (1920).

<sup>12)</sup> Willstädtē u. Schudēl, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **51**, 780 (1918). Sk. arī Kolthoff, Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungsmittel **45**, 131 (1923). Auerbach u. Borries, Zeitschr. f. analyt. Chem. **75**, 309 (1928).

<sup>13)</sup> Bruhns, Chem. Ztg. 1923., 333, 358. Auerbach u. Bodlānder, Zeitschr. f. angew. Chem. **35**, 631 (1922).

<sup>14)</sup> Romijn, Zeitschr. f. analyt. Chem. **36**, 349 (1897).

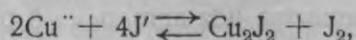
<sup>15)</sup> Auerbach u. Bodlānder, Zeitschr. f. angew. Chem. **36**, 602 (1923).

dzumi mainās līdz ar izmeklējamā šķīduma sastāvu; tādēļ katrai noteikšanai nepieciešami vairāki priekšmēģinājumi.

Neapstāšos šeit pie metodēm, kas vara oksidula daudzuma noteikšanai izmanto de Haën - Low'a<sup>16)</sup> principu. Pēc šīm metodēm vara oksidula nogulsnes nofiltrē un izšķīdina slāpekļskābē. Slāpekļa oksidus, kas pie tam rodas, oksidē ar brēmūdeni (Kaack's un Eichstädt's<sup>17)</sup>), ar kalija brēmāta un brēmida maisījumu (Demont's<sup>18)</sup>), vai ūrīnvielu (Intonti)<sup>19)</sup>. Šķīdumā pēc tam noteic divvērtīgā vara daudzumu jōdometriski. Salīdzinot ar svara metodi, šī metode nekādas priekšrocības neuzrāda nedz precizitātes ziņā, nedz laika un darba ietaupījuma ziņā.

Hagedorn'a - Jensen'a mikrometodi glikōses noteikšanai ūrīnā Gohr's<sup>20)</sup> piemērojis piena analīzei kā makrometodi. Cukuru oksidē karstumā ar noteiktu daudzumu kalija ferricianida un ferricianida pārpilnību noteic jōdometriski. Kometiani<sup>21)</sup>, pārbaudot Gohr'a metodi, konstatē, ka, izmeklējot svaigu pienu, rezultāti vēl kaut cik apmierina, bet piena cukura noteikšanai skābā pienā un tā prēparātos (kefirā, jogurtā u. c.) metode nav piemērota.

Interesantas ir dažas metodes, kas noteic vara oksidulu tieši, nenofiltrējot to. Pazīstamo jōdometrisko reakciju:



pēc Kolthoff'a<sup>22)</sup> var piespiest noritēt pretējā virzienā, ja divvērtīgā vara koncentrāciju pamazina, saistot to kompleksā ar citrāta, oksalāta vai tartrāta palīdzību. Scale's<sup>23)</sup> oksidē vara oksidulu ar titrētu jōda šķīdumu etiķskābes vidē, citrāta klātbūtnē; jōda pārpilnību notitrē ar tiosulfātu. Fēlinga šķīduma vietā Scales's lieto vara-citrāta-karbonāta šķīdumu. Blanchetiēre<sup>24)</sup> izved vara oksidula oksidēšanu oksalskābes vidē. Cukura oksidēšanai Blan-

<sup>16)</sup> Low, Technical Methods of Ore Analysis 1905., 77. Treadwell, Analyt. Chem. II. 581 (1923).

<sup>17)</sup> Kaack u. Eichstädt, Milchwirtsch. Forschungen 6, 62 (1928).

<sup>18)</sup> Demont, Mitteilungen Lebensmitteluntersuch. 22, 48 (1931).

<sup>19)</sup> Intonti, Zeitschr. f. analyt. Chem. 90, 382 (1932).

<sup>20)</sup> Gohr, Zeitschr. f. Untersuch. d. Lebensmittel 59, 90 (1930).

<sup>21)</sup> Kometiani, Zeitschr. f. Untersuch. d. Lebensmittel 63, 194 (1932).

<sup>22)</sup> Kolthoff, Massanalyse II., 415 (1928).

<sup>23)</sup> Scales, Journ. Ind. Eng. Chem. 11, 747 (1919). Zeitschr. f. analyt. Chem. 75, 304 (1928).

<sup>24)</sup> Blanchetiēre, Bull. Soc. chim. Biol. 6, 504 (1924).



chetière lieto pārāk koncentrētu vara sulfāta šķīdumu (125 g litrā), tādēļ Kometiani<sup>25)</sup> pārveido metodi, lietojot daudz vājāko Bertrand'a šķīdumu.

Kometiani noteic piena cukuru pienā šādi: 20 cm<sup>3</sup> piena seruma, kas satur 30—90 mg piena cukura, vāra ar 20 cm<sup>3</sup> Bertrand'a 1. šķīduma (40 g vara sulfāta litrā) un 20 cm<sup>3</sup> Bertrand'a 2. šķīduma (200 g Seignette's sāls un 150 g natrija sārma litrā) 6 min. uz asbesta sietiņa. Viršanas rēgulēšanai pieliek naža galu talka. Pēc pilnīgas atdzesēšanas šķīdumam pielej 40 cm<sup>3</sup> aukstumā piesātināta oksalskābes šķīduma un steigšus (lai aizkavētu vara oksidula oksidēšanas skābā vidē) 20—25 cm<sup>3</sup> 0,1 n jōda šķīduma. Pēc 2—3 minūtēm, kad nogulsnes pilnīgi izšķīdušas, jōda pārpilnību notitrē ar 0,1 n tiosulfātu. Jōda titru noteic tukšā mēģinājumā, bez piena seruma. Cukura daudzumu aprēķina pēc Meissl'a tabulām (1 cm<sup>3</sup> 0,1 n jōda šķīduma = 6,36 mg Cu). Jōda šķīdumu jāņem noteikšanai divreiz vairāk par teorētiski aprēķināto daudzumu.

Blanchetière'a un Kometiani'a metodē ievērojams kļūdu iemesls ir vara oksidula iespēja oksidēties skābā vidē. Šī iespēja pamazināta Scales'a modifikācijā, kuŗu arī Schoorl's<sup>26)</sup> izlieto, noteicot cukurus ar Luff'a šķīdumu. No vara oksidula oksidēšanas minētie autori izvairās, pielejot jōda šķīdumu priekš paskābināšanas. Lai nebūtu jōda šķīdumu jāpielej sārmainai videi, padarot to tādā veidā sevišķi jūtīgu pret cukura oksidēšanas produktiem, tad šķīduma sārmainību pamazina līdz apm.  $p_H = 8$ , pielejot noteiktu daudzumu etiķskābes. Pēc tam pielej jōda šķīdumu un pietiekošu daudzumu sālsskābes, lai izšķīdinātu vara oksidulu.

Schoorl's cukuru noteikšanai vāra 25 cm<sup>3</sup> cukura šķīduma 10 minūtes ar 25 cm<sup>3</sup> Luff'a šķīduma<sup>27)</sup>. Atdzisušajam šķīdumam pielej 50 cm<sup>3</sup> 0,4 n etiķskābes un samaisa, tad 25 cm<sup>3</sup> 0,1 n jōda šķīduma, samaisa no jauna un uzmanīgi, gar kolbas malu, pielej 55 cm<sup>3</sup> 0,75 n sālsskābes. Šķīdumu maisa, kamēr viss vara oksiduls izšķīdis; pēc tam jōda pārpilnību notitrē ar 0,1 n tiosulfāta šķīdumu, lietojot cieti par indikatoru. Jōda šķīduma titru noteic tāpat, tikai bez cukura šķīduma. Etiķskābi un sālsskābi pielej ar mērstobru, jōda šķīdumu ar pipeti.

Šo metodi Schoorl's uzskata par vienu no prēcizākiem cukura titrēšanas veidiem. Sevišķi, noteicot ļoti mazus cukura daudzumus, tiešā vara oksidula titrēšana dod pareizākus rezultātus nekā netiešās metodes, kas noteic divvērtīgā vara pārpalikumu. Diemžēl šo tiešo metožu lietošana uztura vielu ķīmijā būs aprobežota, jo prasa

<sup>25)</sup> Kometiani, l. c.

<sup>26)</sup> Schoorl, Zeitschr. f. Untersuch. d. Lebensmittel 57, 566 (1929).

<sup>27)</sup> Ar Fēlinga šķīdumu šī metode nav izvedama. Par cukuru noteikšanu ar Luff'a šķīdumu sk. tālāk.

rūpīgu jōdu absorbējošo blakus vielu atdališanu, kas ne vienmēr izdodas. Neērtību sagādā arī lielle daudzumi dažādo reaktīvu, kas šais metodēs nepieciešami.

Plašas lietošanas izredzes ir daudz vairāk otram titrēšanas veidam, ko *Schoorl's* arī ieteic savā plašajā darbā par cukuru titrēšanu<sup>28)</sup>. Metode dibināta uz *Bruhns'a* principu; *Fēlinga* šķīduma vietā arī šeit lieto *Luff'a* šķīdumu. Šo titrēšanas veidu arī es lietoju piena cukura noteikšanai pienā.

## 2.

Pirms pāreju uz *Lufa-Šorla* metodes aprakstu, apstāšos īsumā pie tiem iemesliem, kas piespiež atnest *Fēlinga* šķīdumu un meklēt vairāk piemērotu. Šī nepieciešamība sevišķi sajūtama, analizējot divu un vairāku cukuru maisījumus. Cukuru maisījumu analīze ir vispāri viens no grūtākajiem analītiskajiem uzdevumiem, sevišķi, ja traucējošo blakusvielu atdališana ir apgrūtināta. Strādājot šai virzienā, bija jāmeklē vairāk piemērots šķīdums nekā *Fēlinga* šķīdums. Šie darbi mūsu laborātorijā vēl tiek turpināti, bet iegūtos praktiskos novērojumus izlietoju piena cukura noteikšanai.

Te nebūtu varbūt lieki isā pārskatā sakopot *Fēlinga* šķīduma raksturīgās īpašības, taisni tādēļ, ka gandrīz nekur praktiķis-analitiķis tā negrēko, kā noteicot cukurus ar *Fēlinga* šķīdumu. Ir vesela rinda apstākļu, kas ietekmē cukura noteikšanas rezultātus; diemžēl mums nav neviena pilnīgi apmierinoša priekšraksta, kas ievērotu visus šos apstākļus. Ļoti plaša literatūra par *Fēlinga* šķīdumu nav atradusi dzirdīgas ausis, un daudzas kļūdas atrodamas pat pazīstamās un kompetentās rokas grāmatās. Kaut gan metodi lieto jau 83 gadus (*Fēlings to* publicējis 1849. gadā)<sup>29)</sup> un daudzi kļūdu cēloņi aizrādīti jau pagājušajā gadu simtenī, vēl tagad valda zināma neskaidrība kā par metodes eksaktību, tā arī par metodes dažādo modifikāciju nozīmi, kā tas redzams no viena otra vēl tagad publicēta darba. Gandrīz katrai laborātorijai ir savs cukuru noteikšanas paņēmieni.

Ir zināms, ka *Fēlinga* šķīduma reducēšanās neseke stechiometriskiem likumiem, jo *Fēlinga* šķīdums cukurus ne tikai oksidē, bet arī šķel lielākā vai mazākā mērā, atkarībā no cukuru īpatnības un *Fēlinga* šķīduma sārmainības. Reakcijas, kas neseke stechiometriskajiem likumiem, iespējams lietot kvantitatīvām noteikšanām tikai

<sup>28)</sup> *Schoorl*, l. c.

<sup>29)</sup> *Fehling*, *Ann. d. Chem.* 72, 106 (1849).

tad, ja darba noteikumi, kas ietekmē rezultātu, izpētīti visos sikumos un tiek stingri ieturēti. Kā zināms, reducēšanas lielums atkarīgs no cukura šķīduma koncentrācijas, no Fēlinga šķīduma koncentrācijas un sevišķi tā alkalitātes, no karsēšanas veida un ilguma, kā arī no blakusvielu un cukuru šķel produktu klātbūtnes. Izdalījies vara oksidula daudzums nav prōporciōnāls cukura daudzumam, un katram noteikšanas veidam vajadzīgas attiecīgi pieskaņotas tabulas cukura daudzuma aprēķināšanai. Vācijā pieņemtās Meissl'a tabulas pieskaņotas cukura koncentrācijai no 0,5—1,0% un šādaī Fēlinga šķīduma koncentrācijai: I. 69,4 g vara sulfāta litrā; II. 346 g Seignette's sāls un 100 g natrija sārma litrā. Fēlinga 2. šķīdumam jāsatū 100 g, bet ne 120 g natrija sārma, kā tas dažās grāmatās vēl sastopams. Fēlinga šķīduma alkalitāte ir pareiza, ja titrējot 10 cm<sup>3</sup> Fēlinga 2. šķīduma ar fenolftaleīnu par indikātoru, izlieto 23,6—24,0 cm<sup>3</sup> 1 n skābes<sup>30)</sup>.

No daudziem darbiem, kuŗos pētīti kļūdu iemesli cukurus ar Fēlinga šķīdumu noteicot, minēšu šeit sevišķi Fellenberga<sup>31)</sup> 1913. gadā publicēto plašo pārskatu par apstākļiem, kas ietekmē cukuru noteikšanas rezultātus. Autors min ne tikai sildīšanas veidu un ātruma, trauku formas un lieluma, bet pat trauka stikla biezuma ietekmi. Literātūrā diskutēja jautājumu pat par to, vai, vārot Fēlinga šķīdumu uz stiepuļu sietiņa un asbesta plātnes ar apaļu izgriezumū, stiepuļu sietiņš jāliek virs<sup>32)</sup> vai zem asbesta plātnes. Bez šaubām dažas no minētām varbūtējām kļūdām ir necīgas; nav gan jāaizmirst, ka noteicot cukurus, parasti strādā ļoti lielos atšķaidījumos. Aprēķinot analīzi, kļūda pavairojas vairākas simt, izmeklējot saldus vīnus, pat tūkstoš reizes. To parasti aizmirst un minētiem „sīkumiem“ nepiegriež vērības. Bruhns's<sup>33)</sup> vēl 1930. gadā spiests sevišķi uzsvērt, ka Fēlinga šķīdumu nedrīkst vārit uz asbesta cauraustā sietiņa, kā to pārāk daudzi analītiķi dara.

Ja arī viena otra no minētajām kļūdu iespējām jūtami neietekmē rezultātu, ir tomēr daudz kļūdu, kuŗu ietekme stipri jūtama. Kā piemēru minēšu maisīšanu reducēšanas laikā. Pēc Ofnera<sup>34)</sup> datiem,

<sup>30)</sup> Bruhns, Deutsche Zuckerind. 54, 1337 (1929).

<sup>31)</sup> Fellenberg, Mitteilungen Lebensmitteluntersuch. 4, 239 (1913).

<sup>32)</sup> Tā strādā Čehoslovākijas analītiķi.

<sup>33)</sup> Bruhns, Deutsche Zuckerind. 55, 486 (1930).

<sup>34)</sup> Ofner, Zeitschr. Zuckerind. Böhmens 49, 279 (1924). Chem. Zentralbl. I, 777 (1925).

ja Fēlinga šķīdumu nemaz nemaisa, vārot to ar kādas noteiktas koncentrācijas cukura šķīdumu, — dabū 36,8 mg vara, bet intēnsīvi maisot 26,7 mg. Kļūda 27,5%! Tomēr gandrīz nevienā rokas grāmatā nav uzsvērts, ka maisīt nedrīkst. No vienas puses būtu jau pats par sevi saprotams, ka jāizvairās no visām operācijām, kas sekmē vara oksidula oksidēšanos, bet no otras puses ir dabiski, ka tādu šķīdumu, kas tik nevienmērīgi un grūdienos vārās, kā Fēlinga šķīdums, pa vārīšanas laiku reizēm pamaisa. Bruhns<sup>35)</sup> konstatēja, ka parastā Fēlinga šķīduma viršanas temperatūra 103,5° bieži vien, šķīdumam pārkarsējoties, tiek pārsniegta, sasniedzot 106,3° temperatūru, kas saprotams izsauca Fēlinga šķīduma pastiprinātu autoredukciju. Lai šķīdums nepārkarsētos, Bruhns lieto viršanas rēgulēšanai talku, bet Schorr's pumika graudiņus. Svara metodēs viršanas rēgulētājus saprotams nevar lietot, ja vara oksidulu sver kā tādu, metode, kas pēdējā laikā ļoti ieviesusies kā ļoti ērta, kaut gan rezultāti parasti mazliet paaugstināti (ap 0,3—0,4%), jo vara oksiduls adsorbē organiskās vielas. Analitiķi, kas vara oksidulu pārvērš vara oksidā vai metalliskā varā, dažkārt lieto viršanas rēgulēšanai koka ogli. Ir aizrādīts, ka asbestu stipri karsējot, lai sadedzinātu ogli, var rasties vara silikāts. Asbests arī jūtami šķīst slāpekļskābē; tādēļ nepareizs ir paņēmieni, kur nofiltrētās nogulsnes šķīdina slāpekļskābē, šķīdumu ietvaicē, karsē un atlikumu sver kā vara oksidu.

Kā otru gadījumu, kur netiek ievēroti literatūras aizrādījumi, minēšu Fēlinga šķīduma vārīšanu porcelāna bļodiņās. Vienīgi Soxhlet'a titrēšanas metode, kas kā tāda gandrīz pilnīgi atmesta un tiek lietota dažkārt Eynon'a un Lane's<sup>36)</sup> modifikācijā (titrēšanas gala punkta konstatēšanai lietojot metilenzilumu), izved redūcēšanu porcelāna bļodiņās. Šeit saprotams lieto arī attiecīgi pieskaņotu aprēķināšanas veidu. Par trauku formas un ar to saistītā šķīduma virsmas lieluma ietekmi raksta jau 1896. gadā Kjeldahl's<sup>37)</sup>, uzsverot, ka vara oksidula oksidēšanās norit intēnsīvāk pa vārīšanas laiku nekā nogulsnes filtrējot. Oksidēšanās lielums pie tam pieaug līdz ar brīvas virsmas lielumu. Sevišķi tas sajūtams vārot Fēlinga šķīdumu vaļējās bļodiņās. Bruhns's<sup>38)</sup> 1898. gadā konstatēja, ka virsmas lieluma ietekme niecīgāka, izvedot redūcēšanu Erlenmeiera

<sup>35)</sup> Bruhns, Zentralbl. f. Zuckerind. 52 (1922).

<sup>36)</sup> Eynon u. Lane, Journ. Soc. Chem. Ind. 42, 32 (1923).

<sup>37)</sup> Kjeldahl, Zeitschr. f. analyt. Chem. 35, 344 (1896).

<sup>38)</sup> Bruhns, Zeitschr. f. analyt. Chem. 38, 73 (1899).



kolbā, jo attistijušies ūdens tvaiki aizkavē vara oksidula oksidēšanos no gaisa skābekļa. Tagad vispār pieņemtās Meissl'a un Allihn'a noteikšanas veidos reducēšanu izved 300 cm<sup>3</sup> Jēnas Erlenmeiera kolbās. Tam pieskaņotas arī Meissl'a tabulas cukura aprēķināšanai. Tomēr vēl 1932. gadā periodiskajā literatūrā sastopami darbi, kuŗu autori, noteicot cukurus svara ceļā, izved reducēšanu porcelāna bļodiņās, bet cukura daudzumu aprēķina pēc Meissl'a tabulām. Pat A b d e r h a l d e n a bioloģisko darba metožu rokas grāmatā medus izmeklēšanai S p a e t h's min blakus parastajam Meissl'a noteikšanas veidam arī F i e h e s'a un S t e g m ũ l l e r'a modifikāciju, kur Fēlinga šķidrumu reducē porcelāna bļodiņās. Abu noteikšanas veidu rezultātus šeit aprēķina pēc vienas un tās pašas Meissl'a tabulas. Par to, ka abas metodes bez šaubām nedos vienādus rezultātus, nav minēts ne vārds. Tādēļ arī neliekas pārspilēts B e h r e's<sup>39)</sup> apgalvojums, ka dažādu analitiku rezultātu starpība būs ievērojama, izmeklējot vienu un to pašu vielu.

Ja arī no līdz šim minētām kļūdu iespējām varam izvairīties, rūpīgi pieturoties pie zināma, izstrādāta noteikšanas veida, tomēr ir vēl vesela rinda kļūdu cēloņu, kam par pamatu ir Fēlinga šķidrumam īpatnējas negatīvās īpašības. Viena no tādām ir Fēlinga šķidruma īpatnība reducēties ilgi priekš šķidrums viršanas sākuma, apm. 70°—75° temperatūrā. Jāņem vērā, ka oksidēšanas lielums pa parasto viršanas laiku (2—6 minūtes) ir tikai posms no cukuru oksidēšanas liknes, un pagarinot laiku palielinās arī oksidēšanas lielums. Tādēļ jāievēro arī laiks, kas notek no reducēšanas sākuma līdz šķidrums viršanai. Praksē tas nekad netiek darīts. Vislabākajā gadījumā tiek aizrādīts, ka šķidrums jāuzvāra ne vairāk kā 3,5—4 minūtēs. Viegli pārlicināties, ka no reducēšanas sākuma līdz viršanai pāiet 1/2—1 1/2 minūtes, arī ieturot aizrādīto uzsildīšanas laiku. Ņemot vēl vērā, ka arī viršanas sākumu gandrīz katrs analitīķis uztver dažādi, starpība top vēl lielāka. Pie tam cukuru noteikšanu izved divās variācijās: pēc pirmās, Meissl'a variācijas, Fēlinga šķidrumu samaisa ar cukura šķidrumu un kopīgi uzvāra, pēc otras, Allihn'a, cukura šķidrumu pielej verdošam Fēlinga šķidrumam. Skaidri, ka pēc pēdējās modifikācijas pamazinās kā sārma negatīvā ietekme cukuros, tā arī vara oksidula oksidēšanās iespēja uzsildīšanas laikā.

Grūti izvairīties arī no kļūdas, kas rodas, aprēķinot reducējošus

<sup>39)</sup> B e h r e, Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungsmittel 43, 26 1922.

cukurus invertcukurā. Kā zināms, fruktose redūcē Fēlinga šķīdumu mazāk nekā glikose, jo ir jūtīgāka pret sārma ietekmi un ātrāk šķeļas. Noteicot redūcējošos cukurus un aprēķinot tos invertcukurā, rezultāti būs pareizi tikai tādā gadījumā, ja glikose un fruktose atrodas šķīdumā vienādos daudzumos, noteikums, kas reti kad izpildīts. Vīnos, kas pēc rūgšanas satur vēl cukuru, sastopama galvenām kārtām fruktose, jo glikose izrūgst pirmā. Medū glikoses un fruktoses daudzumu attiecība ir kā 1:0,96—1,27; mākslīgā invertcukurā pat 1:0,53—0,83<sup>40)</sup>. Mākslīgo invertcukuru pagatavojot, t. i. vārot koncentrētu cukura šķīdumu ar nelieliem daudzumiem skābes, rodas fruktoses kondensācijas produkti, levulozīns u. c. Turpretim invertējot atšķaidītu biešu cukura šķīdumu ar lielāku daudzumu skābes, fruktose šķeļas. Pat vissaudzīgākā kārtā invertējot biešu cukuru (arī pēc Clerget), tomēr novērojama fruktoses šķelšanās. Tādēļ Bruhns's arī apgalvo, ka tie 1—3% biešu cukura, ko parasti atrod medū, ir tikai cukuru noteikšanas kļūda.

Ka biešu cukurs arī redūcē Fēlinga šķīdumu, to pierādīja Bruhns's<sup>41)</sup> jau 1899. g. Viņš konstatēja, ka biešu cukurs redūcē Fēlinga šķīdumu ne prōporciōnāli savam daudzumam, bet lielāki daudzumi biešu cukura redūcē prōporciōnāli mazāk nekā mazi. Pēc Bruhns's<sup>42)</sup>

10 g biešu cukura . . . . .	37,6 mg Cu
12,5 " " " . . . . .	40,7 " "
15 " " " . . . . .	40,7 " "
17,5 " " " . . . . .	35,2 " "
20 " " " . . . . .	35,2 " "

Bruhns's to izskaidro ar to, ka vārot Fēlinga šķīdumu ar lielākiem daudzumiem biešu cukura, lielāka daļa sārma tiek saistīta natrija saccharāta veidā, bet pāri palikušo hidroksila iōnu koncentrācija ir par vāju, lai iedarbotos uz cukuru. Bruhns's un arī Meissl's tādēļ izstrādājuši dažādiem cukura daudzumiem atbilstošas tabulas, kur biešu cukura ietekme ņemta vērā. Bruhns's gan konstatēja, ka dažādas rafinādes dažādi redūcē Fēlinga šķīdumu.

Ja kļūdu, ko rada biešu cukurs, iespējams novērst, zinot saccharōses daudzumu un ņemot to vērā, tad, dekstrīniem klātesot, nav

<sup>40)</sup> Behre, l. c.

<sup>41)</sup> Bruhns, Zeitschr. f. analyt. Chem. 38, 83 (1899).

<sup>42)</sup> Bruhns, Deutsche Zuckerind. 54, 1237 (1929).

iespējams ievest šādu korrektūru. Dekstrīnu daudzumi stipri svārstīgi, un to reducēšanas spēja ļoti dažāda. Sacukurojot cieti, rodas vairāki dažādi dekstrīni ar dažādu reducēšanas spēju. Ja šķīdumā atrodas vēl biešu cukurs un invertcukurs, tad skaidrs, ka pilnīgi lieki izstrādāt noteikšanas metodi cukura maisījumiem ar Fēlinga šķīdumu, un jāmeklē šķīdums, kas netiek tik lielā mērā ietekmēts.

## 3.

Fēlinga šķīduma vietā ieteikti daudz un dažādi šķīdumi, gan ne katru reizi ar pietiekošu pamatojumu. Šais šķīdumos galvenām kārtām pamazināta hidroksila ionu koncentrācija, sārma vietā ņemot karbonāta un bikarbonāta maisījumus. Tādā veidā tie mazāk jūtīgi pret traucējošām vielām un vairāk saudzē cukurus. Arī vara sulfāta daudzumu pamazina, vai arī vara sulfātu vietā ņem dzīvsudraba un sudraba savienojumus. Šiem šķīdumiem, kuŗiem pa lielākai daļai ir tikai šaurs lietošanas lauks, nav vēl izdevies izspiest Fēlinga šķīdumu no tā pozīcijām. No lielā daudzuma, starp kuŗiem vairāk pazīstami ir Ost'a<sup>43)</sup>, Soldaini<sup>44)</sup>, Craisy<sup>45)</sup>, Fellenberg'a<sup>46)</sup>, Sachse's<sup>47)</sup> u. c. autoru šķīdumi, liekas, visvairāk izredzes tikt plaši lietotam ir Luff'a - Schoorl'a šķīdumam.

Luff's<sup>48)</sup> savu šķīdumu publicējis jau 1898. gadā; 1911. gadā Stanley-Benedict's<sup>49)</sup> to lieto ūrīnas analizē. Schoorl's<sup>50)</sup>. 1912. gadā tuvāk pētījot šo šķīdumu, aizrāda, ka tas ir specifiskāks cukura oksidēšanas līdzeklis nekā Fēlinga šķīdums, jo to nereducē aldehīdi — necukuri. Luff'a šķīduma dažu negatīvu īpašību dēļ Schoorl's to praksē vēl nelietoja un tikai 1929. gadā nāca klajā ar plašu darbu par cukuru noteikšanu ar Luff'a šķīdumu, to noteikti ieteicot Fēlinga šķīduma vietā<sup>51)</sup>.

Par Lufa-Šorla šķīduma negatīvo īpašību jāuzskata tā mazliet

<sup>43)</sup> Ost, Zeitschr. f. analyt. Chem. **36**, 400.

<sup>44)</sup> Soldaini, Ber. Chem. Ges. **9**, 1126.

<sup>45)</sup> Craisy, Zeitschr. f. Zuckerind. 1921., II, 123.

<sup>46)</sup> Fellenberg, Mitteilungen Lebensmittelunters. **11**, 129 (1920).

<sup>47)</sup> Sachse, Ann. d. Chem. **154**, 252.

<sup>48)</sup> Luff, Zeitschr. ges. Brauw. **21**, 319 (1898).

<sup>49)</sup> Stanley R. Benedict, Journ. of Biol. Chem. **9**, 57.

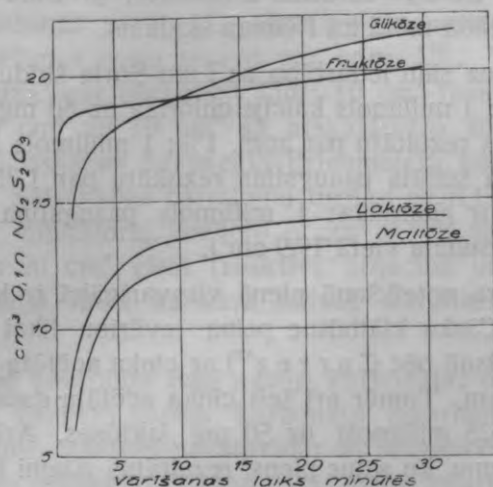
<sup>50)</sup> Schoorl, Chem. Weekbl. **9**, 706 (1912). Schoorl u. Mylius, Rec. trav. chim. **36**, 352 (1916).

<sup>51)</sup> Schoorl, Zeitschr. f. Lebensmitteluntersuch. **57**, 566 (1929).

komplīcētais pagatavošanas veids. Lufa-Šorla šķīdumā Seignette's sāls aizvietots ar citronskābi, bet nātrija sārms ar kristallisko nātrija karbonātu. Kā citronskābes, tā arī nātrija karbonāta kristalli parasti stipri izžuvuši, tādēļ to šķīdumu koncentrācija jāpārbauda titrējot.

Otra negatīvā īpašība ir tā, ka vārīšanas laiks pagarināts līdz 10 minūtēm, un tas vēl rūpīgāk jāietur, nekā Fēlinga šķīdumu 2 minūtes vārot. Ar Fēlinga šķīdumu strādājot, 100—150 cm<sup>3</sup> šķīduma 2—6 minūtes vārot, ietvaicēšanās ietekme mazāk jūtama. Turpretim ar Lufa-Šorla šķīdumu cukurus noteicot, 50 cm<sup>3</sup> šķīduma 10 minūtes vārot, tilpuma maiņa jau stipri jūtama. Lai šķīdums, vārot to kolbā, neietvaicētos, jālieto dzesinātājs.

Šos divus negatīvos apstākļus atsvēr vesela rinda ievērojamu priekšrocību. Lufa-Šorla šķīdumu uzglabā ne divos atsevišķos šķīdumos, kā Fēlinga šķīdumu, bet gan vienā; tas ārkārtīgi stabils un ilgus mēnešus uzglabājas, titru nemainot, neuzrāda arī nekādu autoredukciju. Turpretim Fēlinga šķīdums, pat neilgu laiku to uzglabājot, uzrāda pastiprinātu autoredukciju<sup>52)</sup>



Reducēšanas līknes Lufa-Šorla šķīdumam<sup>53)</sup> (cukuru daudzums 50 mg).

No diagrammas<sup>53)</sup> redzams, ka cukuru oksidēšanās lielums no sākuma pieaug līdz ar vārīšanas laiku ļoti strauji; pēc 10 minūtēm

<sup>52)</sup> Pēc Soxhlet'a, Fēlinga 2. šķīdumu nedrīkst uzglabāt ilgāk par 24 stundām.

<sup>53)</sup> Schoorl, l. c.



pieaugums vairs nav tik liels, un maza starpība vārīšanas laikā lielu kļūdu vairs nerada. Glikōsei, laktōsei un maltōsei, vārīšanas laiku pagarinot no 10 uz 11 minūtēm, rezultātu relatīva kļūda ir 1%, bet fruktōsei tikai 0,25%. 10 minūtes vārīšanas laikam ir arī tā ievērojamā priekšrocība, ka šai laikā glikōses un fruktōses (tā tad arī invertcukura) oksidēšanās lielums ir vienāds.

Lufa-Šorla šķīduma ievērojamām priekšrocībām jāpieskaita arī tas apstāklis, ka šķīduma reducēšanās sākums gandrīz sakrīt ar vārīšanas punktu. Starpība ir tikai 2—3 sekundes. Vienīgi fruktōse reducē mazliet agrāk, bet arī šai gadījumā mazo starpību uzsildīšanas laikā izlīdzina 10 min. ilgais vārīšanas laiks. Ja Šorls arī ieteic uzsildīt šķīdumu divās minūtēs, tomēr uzsildīšanas laikam šeit nav tāda nozīme, kā pie Fēlinga šķīduma.

Kā Fēlinga, tā arī Lufa-Šorla šķīduma cukuru oksidēšanas spēja pieaug maltōses, laktōses, fruktōses un glikōses kārtībā. Cukurus oksidējot ar Lufa-Šorla šķīdumu 10 minūtes, vara oksidula izdalās vairāk nekā pie Fēlinga šķīduma 2 minūtēs, jo Lufa-Šorla šķīdums nešķel cukurus tādā mērā kā Fēlinga šķīdums.

Attiecoties uz sāļu iedarbību uz Lufa-Šorla šķīdumu, Šorls konstatēja sekojošo: 1 millimols kalcija chlōrida uz 50 mg glikōses pazemina noteikšanas rezultātu par apm. 1%; 1 millimols ammōnija chlōrida vai magnija sulfāta paaugstina rezultātu par 1,25—1,5%. Cinka sulfāta ietekme ir jūtamāka: 1 millimols paaugstina rezultātu par 4,5% (19 cm<sup>3</sup> tiosulfāta vietā 19,9 cm<sup>3</sup>).

Piena cukura noteikšanā pienā vissvarīgākā ir kalcija savienojumu ietekme. Cinka klātbūtne pelna ievēribu tikai tad, ja piena proteīnvielas gulsnē pēc Carrez<sup>54)</sup> ar cinka acētāta un kalija ferrocianida šķīdumiem. Tomēr arī šeit cinka acētāta daudzums šķīdumā nepārsniedz 0,025 millimola uz 50 mg laktōses. Arī tas daudzums kalcija savienojumu, ko satur piens, rezultātus jūtami ietekmēt nevar. Piens satur kopsummā 0,18% CaO; cukuru noteikšanai uz 50 mg laktōses iznāk tikai 0,03 millimola. Turpretim Fēlinga šķīdumu šie daudzumi jau stipri ietekmē, un piena cukura noteikšanai kalcija sāļi jāizgulsnē<sup>55)</sup>.

<sup>54)</sup> Carrez, Annales chim. analyt. 14, 187 (1909).

<sup>55)</sup> Scheibe, Zeitschr. f. analyt. Chem. 40, 1 (1909). Eynon u. Lane, Journ. Soc. chem. Ind. 42, 143 (1923).

Lufa-Šorla šķīduma pagatavošana<sup>50)</sup>.

Pagatavošanai vajadzīgi šādi reaktīvi:

25 g vara sulfāta ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ),

50 g citronskābes ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ),

388 g kristalliskā nātrija karbonāta ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ).

Vara sulfātu, kas nedrīkst saturēt dzelzi, izšķīdina apm. 100 cm<sup>3</sup> ūdens, citronskābi izšķīdina 50 cm<sup>3</sup> ūdens un nātrija karbonātu 300—400 cm<sup>3</sup> remdena ūdens. Citronskābes un nātrija karbonāta šķīdumus ieteicams pārbaudīt titrējot, jo šie reaktīvi parasti stipri izžuvuši. Citronskābes šķīdumu pielej nātrija karbonāta šķīdumam; maisījumam pielej vara sulfāta šķīdumu, atdzesē un uzpilda ar ūdeni līdz 1 litram. Šķīdumam jābūt pilnīgi dzidram; tādēļ to nofiltrē. Ieteicamāk to pēc dažām dienām noliet no nogulsnēm vai nosifonēt.

50 g citronskābes saista 102 g nātrija karbonāta; nesaistīti paliek 286 g (kas līdzinās 2 g-ēkvivalentiem), ja neieskaita vara saistīšanu kompleksā. Pareizai alkalitātei ļoti liela nozīme, jo no tās atkarīga reaktīva oksidēšanas spēja. Ja alkalitāti paaugstina par 5%, tad glikoses reducēšanas spēja pieaug par apm. 1%. Vai reaktīva alkalitāte ir pareiza, var pārbaudīt šādi: 10 cm<sup>3</sup> reaktīva atšķaida ar ūdeni līdz 100 cm<sup>3</sup> un 10 cm<sup>3</sup> šā atšķaidījuma silda 1 stundu ar 25 cm<sup>3</sup> 0,1 n sālsskābes neapsegta Erlenmeiera kolbā uz verdošās ūdens vannas. Sālsskābes pārpilnību titrējot ar 0,1 n sārnu, ar fenoltaleīnu par indikatoru, jāizlieto 6 cm<sup>3</sup> 0,1 n sārma. Saistīti ir 19 cm<sup>3</sup> skābes 20 cm<sup>3</sup> vietā (reaktīvs attiecībā uz nātrija karbonātu ir 2-normāls), tādēļ, ka vara sulfāts, saistoties kompleksā, atbrīvo sērskābi.

Citronskābe neutralizē daļu nātrija karbonāta; ogļskābe, kas pie tam atbrīvojas, pārvērš nātrija karbonātu bikarbonātā. Iespējamie ogļskābes zudumi, reaktīvu pagatavojot un uzglabājot, neietekmē cukuru notiekšanas rezultātus. Cukura šķīdumam iedarbojoties uz reaktīvu, kas vārot iepriekš atbrīvots no bikarbonātiem, rezultāti ir tādi paši, kā cukuram iedarbojoties uz nesildītu reaktīvu.

Lufa-Šorla šķīdumu uzglabājot, tas nemaina titru un nedullkojas; tas neuzrāda arī autoredukciju kā uzglabājot, tā arī vārot. Tā titrs ir vienāds, vai reaktīvu 10 minūtes vāra, vai ne.

<sup>50)</sup> Schoorl, l. c.

Reaktīva titrs attiecībā pret tiosulfāta šķīdumu mazliet mainās līdz ar temperatūras maiņu, kas gan jāņem vērā tikai noteikšanā, kas prasa ļoti lielu precīzītāti. Šī maiņa nav liela: temperatūras starpība no 10 līdz 20° izsauc titra lieluma paaugstināšanos par 0,2%; tā tad 25 cm<sup>3</sup> vietā tiks notitrēti 24,95 cm<sup>3</sup>. Ieteicams Lufa-Šorla šķīdumu un tiosulfātu turēt vienādā temperatūrā, uzglabājot tos blakus.

#### Piena cukura noteikšana pienā.

Piena seruma iegūšanai izmēģināju Ritthausen'a<sup>57)</sup>, Scheibe's<sup>58)</sup>, Weiss'a un Bleyer'a<sup>59)</sup> un Hill'a<sup>60)</sup> paņēmienus. Ritthausen's gulsnē piena proteīnvielas ar vara sulfātu neutrālā vai vāji skābā vidē; Scheibe šo metodi papildina, gulsnējot vēl kalcija savienojumus ar kalija fluorīda šķīdumu. Hill's gulsnēšanai lieto kolloidālo dzelzs šķīdumu (Liq. Ferri dialysati), bet Weiss's un Bleyer's alumīnija sulfāta un nātrija sārma šķīdumus. 1. tabulā redzams, ka dažādi iegūti serumi neietekmē analīzes rezultātus.

#### 1. tabula.

Piena cukura noteikšana dažādi iegūtos piena serumos.

	S e r u m s , i e g ū t s			
	pēc Ritthausen'a	pēc Scheibe's	pēc Hill'a	pēc Weiss'a un Bleyer'a
	Piena cukura g 100 cm <sup>3</sup>			
Piens . . . . .	4,90	4,88	4,92	4,92
" . . . . .	4,76	4,77	4,79	4,76
Kefirs . . . . .	3,69	3,72	—	3,72
Jogurts . . . . .	4,34	4,30	—	4,32

Ritthausen'a un Scheibe's metodei piemīt tā neērtība, ka filtrāts parasti satur vara sulfātu. Lietojot cukura noteikšanai jōdometrisku metodi, kur noteic divvērtīgā vara daudzumu, vara sulfāta daudzums filtrātā jānoteic atsevišķi. Scheibe's variācija vispār atmetama, jo kalija fluorīds ārkārtīgi bojā traukus. Tā kā kal-

<sup>57)</sup> Ritthausen, Zt. f. analyt. Chem. 1878. 241.

<sup>58)</sup> Scheibe, Zt. f. analyt. Chem. 40, 1 (1909).

<sup>59)</sup> Weiss und Bleyer, Milchwirtsch. Forschungen 2, 108 (1925).

<sup>60)</sup> Hill, Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungsmittel 42, 318 (1921).

cija savienojumu ietekme uz Lufa-Šorla šķidumu ir niecīga, tad atkrit arī tā izgulsnēšanas nepieciešamība.

Strādājot pēc Hill'a, iegūt dzidru serumu izdodas bez sarežģījumiem tikai no svaiga piena. Skābā pienā un tā prēparātos proteīnvielu gulsnēšanai vajadzīgais daudzums kolloidālā dzelzs šķiduma stipri svārstīgs.

Pieturējos tādēļ pie ļoti ērtās Weiss-Bleyer'a metodes. Gulsnējot piena proteīnvielas ar alumīnija sulfāta un natrija sārma šķidumiem, filtrēšana norit ātri; filtrāts visos gadījumos pilnīgi dzidrs. Šim papēmienam ir vēl tā priekšrocība, ka filtrātā var noņemt arī chlōra daudzumu.

Filtrātā piena cukuru noteicu pēc Šorla-Brūnsa, sekojot Šorla aizrādījumam, ka metodi varētu lietot arī kā mikrometodi.

Noteikšanai ņemu 5 cm<sup>3</sup> Lufa-Šorla šķiduma un 5 cm<sup>3</sup> seruma. Abus šķidumus var nomērīt ar pipetēm, vai bīretēm, kas iedalītas 1/100 cm<sup>3</sup>. Ja Lufa-Šorla šķidumu nomēri ar pipeti, tad jālieto vienmēr viena un tā pati pipete un jāievēro viens un tas pats iztecēšanas ātrums. Redūcēšanu un titrēšanu izvedu 100 cm<sup>3</sup> Jēnas Erlenmeiera kolbiņās. Ja titrē pēc Šorla 50 cm<sup>3</sup> šķiduma 300 cm<sup>3</sup> kolbā, tad paskābinot bieži gadās, ka šķidrums spēji putojot pārplūst pāri kolbas malai. Tādēļ izvēlējos samērā lielāku kolbiņu, kur arī ātri pielejot visu vajadzīgo skābes daudzumu putošana neērtības nerada. Lai šķidrumu vārot tā slānis nebūtu pārāk plāns, kolbiņu dibenus izpūtu apaļus.

Noteikšanas gaita: 10 cm<sup>3</sup> piena (skābu pienu un tā prēparātus šķidrīna, pielejot natrija sārma) 200 cm<sup>3</sup> mērkolbā atšķaida ar apm. 150 cm<sup>3</sup> ūdens, tad pielej 5 cm<sup>3</sup> 20% alumīnija sulfāta šķiduma un attiecīgu daudzumu apm. 2 n natrija sārma. Sārma vajadzīgais daudzums atkarājas no alumīnija sulfāta aciditātes. Atsevišķā mēģinājumā jāuzzina tas daudzums sārma, kas vajadzīgs 5 cm<sup>3</sup> alumīnija sulfāta šķiduma neitrālizēšanai; par indikātoru lieto azolitmina papīru.

Pēc tam kolbu piepilda ar ūdeni līdz atzīmei, sakrata un šķidrumu filtrē. 5 cm<sup>3</sup> dzidra filtrāta iemēri 100 cm<sup>3</sup> Jēnas Erlenmeiera kolbā ar apaļi izpūstu dibenu, pielej 5 cm<sup>3</sup> Lufa-Šorla šķiduma un pieber dažus graudiņus pumika. Kolbiņu uzliek uz stiepuļu sietiņa un asbesta šķīvīša (kādu lieto Reichert-Meissl'a skaitļa noteikšanai taukos) ar 45 mm caurmēra apaļu izgriezumu, raugoties, lai kolbiņas dibens būtu cieši iespiests izgriezumā. Deglis jau iepriekš norēgulēts tā, lai uz-



vārīts šķidrums lēni vārītos. Kolbiņu savieno ar stāvu dzesinātāju un šķidrumu 2 minūtēs uzvāra, ņemot palīgā vēl vienu stiprāku degli. Šķidrums lēni vāra 10 minūtes, skaitot no vārīšanas sākuma. Redūcēšanās sākums gandrīz sakrīt ar viršanas punktu; starpība ir tik maza, ka redūcēšanās sākumu var atzīmēt par viršanas sākumu, neizdarot jūtamu kļūdu.

Taisni pēc 10 minūtēm redūcēšanu pārtrauc, kolbiņu ātri ieliekot jau iepriekš sagatavotā vārglāzē ar aukstu ūdeni. Šķidrums pilnīgi atdzesē ūdensvada strūklā, kolbiņu turot stāvus un raugoties, lai šķidrums pastāvīgi apsegtu nogulsnes. Pilnīgi atdzisušam šķidrumam pieliek 0,1 g kalija jodida; tad uzmanīgi (stipri puto!) un tomēr ātri pielej 4 cm<sup>3</sup> 25% sāļsskābes un pēc tam 2 cm<sup>3</sup> 20% kalija rodanida šķidruma. Šķidrums intensīvi maisa, kamēr putošana apstājas; tad to titrē ar 0,1 n tiosulfāta šķidrumu, 1 cm<sup>3</sup> 1% cietes šķidruma par indikatoru. Lufa-Šorla šķidruma titru noteic tāpat, tikai nevārot. Pēc starpības nolasa piena cukura daudzumu 5. tabulā.

Tiosulfāta šķidrumam lieto bireti, kas iedalīta 1/100 cm<sup>3</sup>. Biretes galiņu mazliet ietauko, lai piliena lielums nepārsniegtu 0,02 cm<sup>3</sup>.

Krāsu pāreja titrēšanas gala punktā asa un viegli novērojama; cietes daudzumu pamazinot, mazinās arī krāsu pārejas asums.

Salīdzinot ar Bruhns'a oriģinālmetodi, kalija jodida daudzums attiecīgi pavairots; tādēļ atkrīt steigas nepieciešamība, kā titrēšanā, tā reaktīvus pielejot. Tā kā titrēšanu izved ogļskābes atmosfērā, tad nav jābīstas arī vara oksidula oksidēšanās no gaisa skābekļa.

Lufa-Šorla šķidruma titru noteic aukstumā, ar un bez piena seruma. Nevienā gadījumā neesmu novērojusi seruma ietekmi uz titra lielumu, t. i. seruma joda patēriņš noteikšanas apstākļos nav jūtams. Tā tad atkrīt nepieciešamība katrai noteikšanai izdarīt tukšu mēģinājumu ar piena serumu aukstumā.

2. tabula.

Lufa-Sorla šķidruma titrs aukstumā ar un bez piena seruma.

	Piens 20,2° SH	Piens 35,5° SH	Kefirs 39,6° SH	Jogurts 54,1° SH	Kondensēts piens
Ar serumu . . . . .	4,76	4,76	4,75	4,76	4,76
Bez seruma . . . . .	4,77	4,76	4,76	4,76	4,76

Noteicot piena cukuru pēc minētās metodes, salīdzināšanai līdztekus izdarīju cukura noteikšanu arī svara ceļā ar Fēlinga šķidrumu. Rezultāti sakopoti 3. tabulā.

3. tabula.

	Skābes grads SH°	Piena cukurs g 100 cm <sup>3</sup>		Starpība
		Jodo- metriski	Svara ceļā	
Piens . . . . .	6,0	4,90	4,93	— 0,03
" . . . . .	—	4,89	4,87	+ 0,02
" . . . . .	6,4	4,64	4,61	+ 0,03
" . . . . .	14,8	4,51	4,57	— 0,06
" . . . . .	20,2	4,60	4,66	— 0,06
" . . . . .	35,5	0,68	0,59	+ 0,09
Kefīrs . . . . .	39,6	3,73	3,78	— 0,05
" . . . . .	40,4	3,72	3,80	— 0,08
" . . . . .	48,1	4,16	4,19	— 0,03
Jogurts . . . . .	54,1	4,27	4,34	— 0,07
" . . . . .	56,8	4,04	4,03	+ 0,01
Madzuns . . . . .	30,4	4,19	4,23	— 0,04
" . . . . .	31,0	4,41	4,46	— 0,05
Kondensēts piens . . . . .	—	9,76	9,80	— 0,04
" . . . . .	—	9,54	9,43	+ 0,11

Piena cukura daudzums, noteicot to svara ceļā pēc Allih'n'a ar Fēlinga šķīdumu, gandrīz visos šais paraugos ir mazliet augstāks, nekā noteicot to jodometriski. Mūsu laboratorijā pieņemts paņēmiens svērt vara oksidulu kā tādu, nogulsnes nofiltrējot caur Jēnas Guča tīģeli. Arī 3. tabulā dotie skaitļi ir aprēķināti pēc nosvērtā vara oksidula daudzuma. Tā kā vara oksiduls, kā zināms, nedaudz adsorbē organiskās vielas, jāsapaida, ka skābāko pienu serumos, kas satur piena cukura šķel produktus un baktēriju vielu maiņas produktus, organisko vielu adsorpcija notiks lielākā mērā. Tādēļ pārbaudīju

4. tabula

Piena cukura daudzums, noteikts pēc Cu<sub>2</sub>O un CuO daudzumiem.

	Skābes gradus SH°	Cu daudzums mg noteikts		Starpība mg	Piena cukurs g 100 cm <sup>3</sup>	
		pēc Cu <sub>2</sub> O	pēc CuO		pēc Cu <sub>2</sub> O	pēc CuO
Piens . . . . .	5,9	295,2	293,9	1,3	4,41	4,39
Kondens. piens . . . . .	—	216,7	215,3	1,4	9,80	9,73
Madzuns . . . . .	30,4	284,2	281,6	2,6	4,23	4,19
" . . . . .	31,0	298,6	296,7	1,9	4,46	4,43
Jogurts . . . . .	54,1	290,7	288,0	2,7	4,34	4,29
Kefīrs . . . . .	48,1	281,6	279,0	2,6	4,19	4,15

vara oksidula daudzumu, pārvēršot to par vara oksidu. Nogulsnes karsēju Allina stobriņos, sūcot gaisu cauri. Cukura daudzums, aprēķināts pēc vara oksidula daudzuma, izrādījās skābākos paraugos apm. 0,9% par augstu (4. tabula).

Lai atvieglinātu piena cukura daudzuma aprēķināšanu, sniedzu šeit tabulu, kuŗu aprēķināju pēc Š o r l a tabulas, attiecinot to uz 5 cm<sup>3</sup> Lufa-Šorla šķiduma.

5. tabula

Piena cukura daudzuma aprēķināšana.  
(5 cm<sup>3</sup> Lufa-Šorla šķiduma; vārīšanas laiks 10 min.)

cm <sup>3</sup> 0,1 n Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Piena cukurs		cm <sup>3</sup> 0,1 n Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Piena cukurs		cm <sup>3</sup> 0,1 n Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Piena cukurs		cm <sup>3</sup> 0,1 n Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Piena cukurs	
	mg	Δ		mg	Δ		mg	Δ		mg	Δ
0,1	0,36		1,2	4,42		2,3	8,54		3,5	13,15	
		0,36			0,37			0,38			0,39
0,2	0,72		1,3	4,79		2,4	8,92		3,6	13,54	
		0,37			0,37			0,38			0,40
0,3	1,09		1,4	5,16		2,5	9,30		3,7	13,94	
		0,37			0,37			0,38			0,40
0,4	1,46		1,5	5,53		2,6	9,68		3,8	14,34	
		0,37			0,37			0,38			0,40
0,5	1,83		1,6	5,90		2,7	10,06		3,9	14,74	
		0,37			0,37			0,38			0,40
0,6	2,20		1,7	6,27		2,8	10,44		4,0	15,14	
		0,37			0,37			0,38			0,41
0,7	2,57		1,8	6,64		2,9	10,82		4,1	15,55	
		0,37			0,38			0,38			0,41
0,8	2,94		1,9	7,02		3,0	11,20		4,2	15,96	
		0,37			0,38			0,39			0,41
0,9	3,31		2,0	7,40		3,1	11,59		4,3	16,37	
		0,37			0,38			0,39			0,41
1,0	3,68		2,1	7,78		3,2	11,98		4,4	16,78	
		0,37			0,38			0,39			0,41
1,1	4,05		2,2	8,16		3,3	12,37		4,5	17,19	
		0,37			0,38			0,39			0,41
						3,4	12,76		4,6	17,60	

L. Ū. Uztura vielu ķīmijas laborātōrija.

Iesniegts fakultātei 1933. g. 30. janvārī.

## Zur jodometrischen Laktose-Bestimmung in Milch und Milcherzeugnissen.

*J. Robežnieks.*

(Aus dem Laboratorium der Chemie der Lebensmittel.)

### Zusammenfassung.

Die bisher bekannten jodometrischen Methoden zur Bestimmung der Laktose in Milch und Milcherzeugnissen entsprechen nicht allen Anforderungen und bedürfen daher einer Vervollkommnung.

Die Bestimmungsweisen sind mit einer Reihe Mängel behaftet, welche die Anwendbarkeit dieser Methoden nur auf frische Milch beschränken. In sauren Milcherzeugnissen (Kefir, Joghurt, Madsun), wo der Einfluss der Spaltungsprodukte des Milchzuckers und anderer Molkenbestandteile ein bedeutender ist, bewähren sich nur Methoden, wo kleine Jodkonzentrationen angewandt werden. Diesen Vorteil hat die *Br u h n s'sche* Methode, in welcher der grösste Teil des Kaliumjodids mit Kaliumrhodanid ersetzt wird.

Die Methode von *Br u h n s* hat in ihrer bisherigen Ausführungsweise einige Nachteile, weshalb sie nur bei ständiger Anwendung und grosser Übung zufriedenstellende Ergebnisse liefert. Es wird gezeigt, dass dasselbe Prinzip in der *S c h o o r l'schen* Ausführungsweise, wobei durch entsprechende Vergrösserung der Kaliumjodidmenge die Notwendigkeit des rasch aufeinander folgenden Zusatzes der Reagenzien beseitigt wird, völlig zufriedenstellende Ergebnisse liefert. Die Bestimmung wird in Kohlensäure-Atmosphäre ausgeführt und somit die Gefahr der Oxydation des Cuprooxyds durch den Luftsauerstoff ausgeschaltet. Anstatt der *Fehling'schen* Lösung wird die *Luff'sche* angewandt, da diese bedeutende Vorzüge gegenüber der ersten aufweist.

Es wird eine Übersicht gegeben über die bekannten und doch wenig beachteten Fehlerquellen bei der Benutzung der *Fehling'schen* Lösung und auf eine Reihe fehlerhafter Vorstellungen und Angaben hingewiesen, die sogar in bekannten Lehrbüchern vorkommen. Es



werden auch die Gründe angegeben, welche die Ersetzung der Fehling'schen Lösung mit einer anderen erfordern.

Die Luff-Schoorl'sche<sup>61)</sup> Methode wird mit gutem Erfolg als Halbmikromethode zur Laktose-Bestimmung in Milch und Milcherzeugnissen angewandt. Die Bestimmungen wurden gleichzeitig jodometrisch nach S c h o o r l und gravimetrisch nach A l l i h n ausgeführt. Die Ergebnisse nach A l l i h n sind durchweg ein wenig erhöht, da die Wägung der Kupfermenge als Cuprooxyd erfolgte. Aufeinanderfolgende Wägungen des Niederschlags als Cupro- und Cuprioxyd zeigten, dass in sauren Milchsera infolge erhöhter Eiweiss-Adsorption die Bestimmungsweise der Kupfermenge als Cuprooxyd relativ 0,9 p. H. zu hohe Ergebnisse liefert.

Vergleichende Versuche mit Milchsera, die nach den Methoden von R i t t h a u s e n, S c h e i b e, W e i s s - B l e y e r und H i l l erhalten wurden, weisen völlig übereinstimmende Ergebnisse auf. Die Methode R i t t h a u s e n - S c h e i b e ist bei jodometrischer Kupferresttitration schon deshalb nicht zu empfehlen, weil das Filtrat gewöhnlich ein wenig Kupfersulfat enthält, welches somit eine gesonderte Bestimmung erfordert. Die Ausfällung des Milchproteins nach H i l l mit kolloidaler Eisenlösung hat den Nachteil, dass in sauren Milcherzeugnissen die Menge der zur Fällung benötigten Eisenlösung eine schwankende ist und es nicht immer glückt, ein klares und proteinfreies Filtrat zu erhalten. Die W e i s s - B l e y e r'sche Methode hat die Vorzüge einer schnellen Filtration, wobei das Filtrat stets völlig klar und proteinfrei ist. Dieser Eigenschaft wegen wurde die letzte Methode bevorzugt.

Der Jodtiter der Milchsera wurde im Blindversuch in den angegebenen Verhältnissen praktisch gleich Null gefunden.

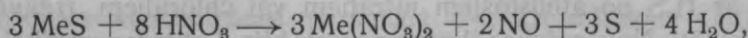
<sup>61)</sup> S c h o o r l, Zeitschr. f. Lebensmitteluntersuch. 57, 566 (1929).

## Slāpekļskābes iedarbība uz sērūdeņradi un dažiem sulfidiem, hidrazīnam klātesot.

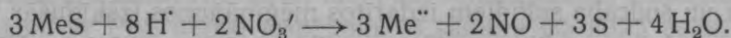
A. Kešāns.

Kādā agrākā rakstā man<sup>1)</sup> bija izdevība rādīt, ka slāpekļskābe, ja tai pielikts mazā daudzumā hidrazīns, neiedarbojas uz metalliem, kas cēlāki par ūdeņradi, parastā autokatalitiskā reakcijā, bet tai vietā norit kāda cita reakcija ļoti lēnā gaitā. Bija sagaidāms, ka, hidrazīnam klātesot, slāpekļskābe tāpat izturēsies arī pret citiem reducētājiem. Tādēļ tagad es izsekoju slāpekļskābes iedarbībai ar un bez hidrazīna uz sērūdeņradi un I. un II. analitiskās grupas sulfidiem, izņemot nešķīstošo HgS.

Šo sulfidu šķīšana karstā atšķaidītā slāpekļskābē parasti norit autokatalitiski: sākumā sulfīds it kā nešķīst, bet tad pēc kāda laika pēkšņi iesākas strauja oksidēšanas-reducēšanas reakcija, kuŗas sākuma un beigu stāvokļus mēdz attēlot sekojošā nolīdzinājumā, apzīmējot ar Me kādu divvērtīgu metallu:



jeb iōnu nolīdzinājumā



Darbīgā reducējošā sastāvdaļa visos sulfīdos ir S<sup>-</sup> iōns, kas skābā šķīdumā pārvēršas par H<sub>2</sub>S. Tādēļ sulfīdi iedarbojas ar slāpekļskābi tāpat kā H<sub>2</sub>S gāze. Zināmu dažādību pie atsevišķiem sulfīdiem reakcijas gaitā ienes dotā sulfīda šķīstamība skābē, kā arī sulfīdā saistītā metalla īpatnības.

---

<sup>1)</sup> L. Ū. R. Ķīm. II, 145 (1931).

$H_2S$  gāzes iedarbību uz slāpekļskābi jo plaši izpētījis H. B. D u n n i c l i f f s<sup>2)</sup>). Viņš atradis, ka sērūdeņradis reducē slāpekļskābi sākot ar tās 5%-īgu<sup>3)</sup> šķīdumu. Reakcija iesākas pēc īsākas vai ilgākas apstrādāšanas ar  $H_2S$  gāzi, atkarībā no temperatūras un slāpekļskābes koncentrācijas. Sākumā slāpekļskābe it kā netiek reducēta, bet pēc kāda laika pēkšņi iesākas strauja autokatalitiska reakcija. Šo laika sprīdi līdz reakcijas sākumam parasti sauc par i n d u k c i j a s p e r i o d u. E. J. J o s s<sup>4)</sup> pieņem, ka indukcijas laikā rodas slāpekļpaskābe, kas ar slāpekļskābi veido nepastāvīgu starpvielu  $H_2N_2O$ , jeb  $N_2O_4 + H_2O$  un ka šī viela, ja tā sakrājusies šķīdumā pietiekošā daudzumā, noteic turpmāko straujo reakcijas gaitu.

Hidrazīnam klātesot, slāpekļpaskābe un tai sekojošie produkti nevar sakrāties pietiekošā daudzumā, kāds vajadzīgs, lai iesāktos autokatalitiskā reakcija, jo hidrazīns iznīcina slāpekļpaskābi tās rašanās momentā. Tādā kārtā tiek izslēgta katalizatoru ietekme, un slāpekļskābes pašas iedarbību uz reducētāju var novērot stundām un dienām, pat nedēļām ilgi. Šāds uzskats pilnīgi attaisnojas pie sērūdeņraža un visiem manis novērotiem sulfīdiem, izņemot tikai molibdēna sulfīdu.

**Metodika.** Mēģinājumi tika izvesti istabas temperatūrā (20—22°) un arī verdošā ūdensvannā ar nōrmētu slāpekļskābi. Skābes daudzums vienmēr bija 20 ccm, bet sulfīda daudzums tāds, kas atbilst 2 miligrammoliem  $H_2S$ . Hidrazīns tika pielikts skābei mononitrāta  $N_2H_4 \cdot HNO_3$  veidā. Šās sāls sastāvs tika noteikts, titrējot to sērskābā šķīdumā ar  $NH_4VO_3$  un  $KMnO_4$ . Lietotie sulfīdi bija pagatavoti ar  $H_2S$  no atbilstošiem nitrātiem vai chlōrīdiem, izžāvēti un sasmalcināti. Novērošanas ilgums parasti bija 3 stundas un tikai atsevišķos gadījumos ilgāks. Lai gūtu salīdzināmus rezultātus, līdzīgos apstākļos, bet bez hidrazīna, tika izdarīti parallēli mēģinājumi. Ar vara, bismuta un sudraba sulfīdiem izdarītos mēģinājumos izšķīdušās vielas daudzums dažos gadījumos tika noteikts arī kvantitatīvi. Mēģinājumu tehniskā puse bija tāda pati, kā manā<sup>5)</sup> iepriekšējā darbā ar brīviem metāliem. Mēģinājumos iegūtie kvālitātīvie rezultāti sako-  
poti tabulā šā raksta beigās.

<sup>2)</sup> Journ. Phys. Chemistry 33 [1929] 1343.

<sup>3)</sup> H. B. D u n n i c l i f f s par 5%, 10% u. t. t. sauc tādu slāpekļskābes šķīdumu, kas litrā satur 50 gr, 100 gr u. t. t. šās vielas, neņemot vērā īpatnējo svaru.

<sup>4)</sup> Journ. Phys. Chemistry 30 [1926] 1254.

<sup>5)</sup> L. Ū. R. Ķīm. II. 145 [1931].

### Rezultāti.

Visus novērotos sulfidus, attiecībā uz viņu iedarbību ar  $\text{HNO}_3$ , var iedalīt 2 grupās: a) Sulfidi, kas reaģē ne tikai ar  $\text{NO}_3'$ , bet arī ar skābes  $\text{H}'$  ionu, atdalīdami  $\text{H}_2\text{S}$  gāzi. Te pieder  $\text{PbS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{SnS}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  un  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Visspēcīgāk ar  $\text{H}'$  ionu reaģē  $\text{PbS}$ , visvājāk  $\text{As}_2\text{S}_3$ . b) Otrai grupai pieskaitāmi  $\text{CuS}$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  un  $\text{Ag}_2\text{S}$ ; tie reaģē tikai ar  $\text{NO}_3'$  ionu, bet  $\text{H}_2\text{S}$  neatdala. Uz  $\text{NO}_3'$  ionu visspēcīgāk darbojas  $\text{CuS}$ , bet  $\text{Ag}_2\text{S}$ , pietiekošam hidrazīna daudzumam klātesot, praktiski nešķīst nemaz. Starpstāvokli starp abām grupām ieņem  $\text{SnS}$ : ja hidrazīns ir klāt, tad tas reaģē arī ar  $\text{H}'$  ionu, bet ja nav klāt, tad tikai ar  $\text{NO}_3'$  ionu.

Attiecībā uz hidrazīna daudzumu, kāds nepieciešams, lai aizkavētu autokatalīzi vismaz par 3 stundām, lielākā sulfīdu daļa ir vienāda. Verdošā ūdens vannā, ja slāpekļskābes koncentrācija ir 1, 2, 3, 4 n, tad nepieciešamais atbilstošais hidrazīna daudzums ir 2, 4, 16, 32 mg. Tāpat istabas temperatūrā ( $20-22^\circ$ ), ja slāpekļskābes koncentrācija ir 6, 7, 8, 9, 10 n, tad atbilstošais hidrazīna daudzums, kas aizkavē autokatalīzi vismaz par 3 stundām, ir 2, 4, 16, 24, 32 mg. Lielākus par minētiem hidrazīna daudzumus dažos gadījumos (sk. tabulu) prasa  $\text{SnS}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$  un  $\text{H}_2\text{S}$ .

### Atsevišķu sulfīdu īpatnības.

**$\text{H}_2\text{S}$ .** Karstā 3 n slāpekļskābē prasa divreiz lielāku hidrazīna daudzumu, nekā metālu sulfīdi. Istabas temperatūrā, ja slāpekļskābes koncentrācija pārsniedz 8 n, arī hidrazīna klātbūtnē oksidējas par brīvu sēru, bet bez autokatalīzes.

**$\text{PbS}$ .** Atšķirās no citiem sulfīdiem ar savu lielāku šķīstamību slāpekļskābē, atdalot  $\text{H}_2\text{S}$  gāzi; tādēļ augstākās skābes koncentrācijās novērojumi ar  $\text{PbS}$  nebija iespējami, jo samērā īsā laikā lielākā daļa  $\text{PbS}$  izšķīst.

**$\text{CdS}$ .** Karstā 1 n slāpekļskābē un aukstā līdz 7 n koncentrācijai arī bez hidrazīna nešķīst autokatalītiski. Hidrazīnam klātesot, visos gadījumos šķīst diezgan lielā daudzumā, atdalot  $\text{H}_2\text{S}$ . Karstā slāpekļskābē prasa divreiz mazāk hidrazīna nekā citi sulfīdi.

**$\text{SnS}_2$ .** Tiklab karstā, kā aukstā slāpekļskābē šķīst, atdalot  $\text{H}_2\text{S}$ . Aukstā skābē bez hidrazīna šķīst autokatalītiski, tikai sākot ar 8 n skābes koncentrāciju.



**SnS.** Karstā slāpekļskābē prasa četrreiz lielāku hidrazīna daudzumu nekā citi sulfidi, laikam tādēļ, ka blakus  $H_2S$  kā reducētājs te vēl darbojas  $Sn^{II}$  iōns. Karstumā, hidrazīnam klātesot, pamazām pārvēršas par  $SnS_2$ , tādēļ novērojumi ar  $SnS$  karstā 3 n slāpekļskābē nebija iespējami. Aukstā slāpekļskābē šķīst bez pārveidošanās. Hidrazīnam klātesot, tiklab karstā, kā aukstā slāpekļskābē atdala  $H_2S$ ; bet ja hidrazīna nav klāt, tad iedarbojas tikai ar  $NO_3'$  iōnu un  $H_2S$  neatdala.

**Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.** Hidrazīnam klātesot karstā 3 n slāpekļskābē pamazām pārveidojas par tumšo kristallisko modifikāciju. Atdala  $H_2S$ , bet ļoti mazā mērā.

**As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.** Karstā slāpekļskābē, hidrazīnam klātesot, atdala  $H_2S$ , bet aukstā skābē novērotās koncentrācijās no 6—10 n  $H_2S$  neatdala.

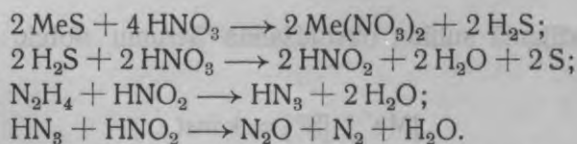
**CuS.** Šķīst diezgan lielā daudzumā, bet visos gadījumos reaģē tikai ar  $NO_3'$  iōnu. 3 stundu laikā karstā 2 n — 3 n slāpekļskābē izšķīst ap 10 mg CuS. Aukstā 8 n slāpekļskābē 3 stundās izšķīst ap 25 mg CuS.

**Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.** Tiklab karstā, kā aukstā slāpekļskābē reaģē tikai ar  $NO_3'$  iōnu. Karstā 2 n slāpekļskābē 3 stundās izšķīst ap 5 mg  $Bi_2S_3$ , bet aukstā 6 n — 10 n skābē tai pašā laika sprīdī izšķīst ap 10 mg  $Bi_2S_3$ . Izšķīdušā sulfida daudzums ļoti mazā mērā atkarīgs no slāpekļskābes koncentrācijas.

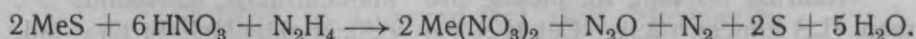
**Ag<sub>2</sub>S.** Karstumā, stipri lielam hidrazīna daudzumam klātesot, praktiski nemaz nešķīst, ja slāpekļskābes koncentrācija nav lielāka par 2 n, bet augstākās koncentrācijās hidrazīna klātbūtne autokatalīzi neaizkavē. Aukstā skābē prasa tādus pašus hidrazīna daudzumus, kā citi sulfidi. Nogulsnes kopā ar 10 n slāpekļskābi, kas 20 ccm-os satur 32 mg hidrazīna, var uzglabāt nedēļām ilgi, pie kam šķīdumā pāriet tikai niecīgas Ag zīmes.

**MoS<sub>3</sub>.** Hidrazīna klātbūtne šķīšanas reakciju gandrīz nemaz neietekmē. Karstā 1 n slāpekļskābē šķīst pa daļai, pārvērzdami par brūnu masu, pie kam šķīdumā parādās  $H_2SO_4$ . Šās parādības noskaidrošana atstāta kādam vēlākam darbam.

**Hidrazīna loma** sulfidu oksidēšanas aizkavēšanā ar slāpekļskābi domājama tāda pati kā pie metalliem. Hidrazīns iznīcina slāpekļskābi, kad tā rodas, slāpekļskābei iedarbojoties ar sulfidu. Reakcija norit vairākās fazēs:



Summējot visas fazes vienā reakcijā, dabū nolidzinājumu



Tādā kārtā 4 miligramekvivalentu sulfida (taisni tāds sulfida daudzums tika lietots izdarītos mēģinājumos) oksidēšana saistīta ar 1 miligrammola, t. i. 32 mg hidrazīna iznīcināšanu. Tā kā hidrazīna klātbūtnē slāpekļskābe oksidē ļoti lēni, tad samērā niecīgs hidrazīna daudzums spēj aizkavēt autokatalizi uz ilgāku laiku. Karstā 1 n un aukstā 6 n (īp. sv. 1,2) slāpekļskābē pietiek ar pāris miligramiem hidrazīna uz 20 ccm skābes, lai aizkavētu autokatalizi vismaz par 3 stundām.

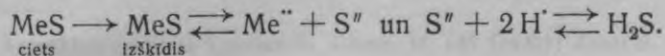
Autokatalizes aizkavēšanas laiks ar kādu dotu hidrazīna daudzumu atkarīgs no dotā sulfida oksidēšanās ātruma slāpekļskābē. Eksperimentāli šo oksidēšanās ātrumu var noteikt tikai pie tiem sulfīdiem, kas slāpekļskābē neatdala  $\text{H}_2\text{S}$  gāzi, t. i. pie  $\text{CuS}$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  un  $\text{Ag}_2\text{S}$ , kvantitatīvi noteicot pēc zināma laika šķīdumā pārgājušā metāla daudzumu. Ar pirmiem diviem sulfīdiem izdarītie mēģinājumi nepārprotami rāda, ka oksidēšanās ātrums pakāpeniski samazinās, un šķīdums attiecībā pret sulfīdu it kā „piesātinās“.

$\text{CuS}$  9 n slāpekļskābē (20 ccm) ar 24 mg hidrazīna 3 stundās laiž šķīdumā 17 mg Cu, bet 25 stundās tikai 21 mg; tā tad sākumā 3 stundās oksidējas 4 reiz vairāk  $\text{CuS}$ , nekā pēc tam sekojošās 22 stundās.

$\text{Bi}_2\text{S}_3$  8 n slāpekļskābē (20 ccm) ar 24 mg hidrazīna 2 dienās laiž šķīdumā 8 mg, 7 dienās 12 mg un 14 dienās 14 mg Bi. Pēdējās 7 dienās oksidējies četrreiz mazāk sulfida, nekā pirmās 2 dienās.

$\text{Ag}_2\text{S}$  10 n slāpekļskābē (20 ccm) ar 32 mg hidrazīna pirmās 3 stundās nešķīst kvantitatīvi pierādāmā daudzumā. Pēc 22 dienām šķīdumā atrodamas tikai niecīgas Ag zīmes.

Tādi hidrazīna daudzumi, kas aizkavē autokatalizi ilgāk par 3 stundām, spēj to aizkavēt arī par vairākām dienām, pat nedēļām, jo sulfida oksidēšanās it kā apstājas. Tādu slāpekļskābes „piesātināšanos“ var izskaidrot tikai ar to, ka novērotos apstākļos slāpekļskābe neoksidē cietu sulfīdu (piem.  $\text{Ag}_2\text{S}$ , kas nemaz nešķīst), bet tikai to daļu, kas atrodas šķīdumā, resp. šķīdumā esošo  $\text{H}_2\text{S}$ :



Tādā gadījumā sulfida oksidēšanās ātrumu noteic šķīstamības reizinājums

$$[Me^{''}] \cdot [S^{''}] = \text{konst.}$$

Atkarībā no tam, kā pieaug  $Me^{''}$  koncentrācija, samazinās  $S^{''}$ , resp.  $H_2S$  koncentrācija. Bet  $H_2S$  var reducēt slāpekļskābi tikai tad, ja tā koncentrācija nav mazāka par noteiktu minimumu, kas atkarājas no ikreizējiem dotiem apstākļiem. Šim minimumam atbilst  $Me^{''}$  koncentrācijas maksimums; kad tas sasniegts, sulfida šķīšana un oksidēšanās apstājas.

Ja pielaistu, ka hidrazīnam klātesot slāpekļskābe oksidē arī cietu sulfidu, tad oksidēšanās ātruma pamazināšanās ar laiku nebūtu saprotama. Katrā ziņā, ja arī notiek cietā sulfida oksidēšanās, tad šās reakcijas ātrums, samērā ar mēģinājumos novēroto, ir pavisam niecīgs.

Iesniegts ķīmijas fakultātei 1933. g. 22. febr.

## Die Einwirkung der Salpetersäure auf $H_2S$ und einige Sulfide in Gegenwart von Hydrazin.

A. Keschan.

Nachdem in einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> die Tatsache festgestellt war, dass Salpetersäure in Gegenwart von Hydrazin die Metalle Ag, Hg, Cu, As, Bi und Sb autokatalytisch nicht angreift, sind andere Reduktionsmittel, nämlich  $H_2S$  und die Sulfide  $PbS$ ,  $CdS$ ,  $SnS_2$ ,  $SnS$ ,  $Sb_2S_3$ ,  $As_2S_3$ ,  $CuS$ ,  $Bi_2S_3$  und  $Ag_2S$  in derselben Art untersucht worden. Die Versuche wurden bei Siedehitze mit Salpetersäure von 1n — 4n und bei Zimmertemperatur ( $20-22^\circ$ ) von 6n — 10n (D. 1,2—1,3) Konzentration ausgeführt. In Gegenwart von Hydrazin werden die genannten Sulfide weder von kalter noch von heisser Salpetersäure in den angegebenen Konzentrationsgrenzen autokatalytisch oxydiert. Einige Versuche wurden auch mit  $MoS_3$  ausgeführt, doch gelang es nicht, in der Siedehitze bei diesem eine schützende Wirkung von Hydrazin festzustellen, bei Zimmertemperatur aber wird  $MoS_3$  auch ohne Hydrazin sehr langsam oxydiert.

Da alle Sulfide das reduzierende  $S^{2-}$ -Ion enthalten, so ist ihre Einwirkung auf Salpetersäure dieselbe, welche  $H_2S$  hervorruft. Eine Mannigfaltigkeit im Verhalten zu Salpetersäure wird aber durch die verschiedene Löslichkeit der einzelnen Sulfide und durch Eigenschaften des im Sulfid gebundenen Kations bedingt. So erfordern z. B. in Siedehitze  $SnS$  und  $Ag_2S$  verhältnismässig grössere und  $CdS$  kleinere Hydrazinmengen, um die autokatalytische Oxydationsreaktion auszuschalten, und  $PbS$  hat die Eigenschaft in höheren Säurekonzentrationen in so grossem Masse löslich zu sein, dass die 2 Miligrammole Sulfid, welche in den Versuchen verwandt wurden, in kurzer Zeit ohne Oxydation in Lösung gingen und daher keine Beobachtungen ausgeführt werden konnten.

Nach ihrer Wirkungsweise auf Salpetersäure in Gegenwart von Hydrazin zerfallen die genannten Sulfide in 2 Gruppen. Die ersten

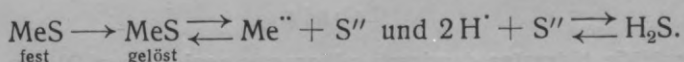
<sup>1)</sup> Acta Universitatis Latviensis, Chem. II. 145 (1931); Zentrbl. 1931. II. 2693.



sechs:  $\text{PbS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{SnS}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  und  $\text{As}_2\text{S}_3$  reagieren auch mit dem  $\text{H}^+$ -Ion der Salpetersäure, indem  $\text{H}_2\text{S}$  entwickelt wird. Am meisten ist  $\text{PbS}$  löslich, am wenigsten  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Die letzten drei:  $\text{CuS}$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  und  $\text{Ag}_2\text{S}$  entwickeln kein  $\text{H}_2\text{S}$ , sondern reagieren nur mit dem  $\text{NO}'_3$ -Ion; von diesen ist  $\text{CuS}$  am meisten reaktionsfähig, am wenigsten  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Letzteres wird bei genügender Hydrazinmenge in heisser Salpetersäure bis 2 n, in kalter bis 10 n Konzentration garnicht angegriffen.

Die Zeitspanne, für welche die schützende Wirkung des Hydrazins ausreicht, ist verschieden, je nach der zugesetzten Hydrazinmenge, der Temperatur und Konzentration der Salpetersäure und den Eigenschaften des Sulfids. Sind die in der Tabelle angegebenen Hydrazinmengen in mg in 20 ccm Salpetersäure anwesend, so ist die autokatalytische Einwirkung der Säure auf die Sulfide wenigstens 3 Stunden, bei grösseren Hydrazinmengen — jedenfalls bei Zimmertemperatur — tagelang ausgeschaltet. Doch unterliegen alle untersuchten Sulfide, nur  $\text{Ag}_2\text{S}$  ausgenommen, auch in Gegenwart von grösseren Hydrazinmengen, einer langsamen Oxydation durch Salpetersäure, indem einige mg von Sulfid gelöst werden und gleichzeitig eine entsprechende Hydrazinmenge zerstört wird, wahrscheinlich 1 Mol Hydrazin auf 4 Aequivalente des Sulfids. Diese Oxydationsreaktion wird allmählich langsamer und kommt nach einigen Tagen beinahe zum Stillstand. Zur Erklärung dieser Erscheinung muss angenommen werden, dass in Gegenwart von Hydrazin Salpetersäure nicht auf festes, sondern nur auf gelöstes Sulfid einwirkt. Die quantitativen Messungen, welche diese Auffassung bestätigen, sind zur Zeit nur mit  $\text{CuS}$  und  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  bei Zimmertemperatur ausgeführt, da bei den ersten sechs Sulfiden diese langsame Oxydationsreaktion durch die Einwirkung des  $\text{H}^+$ Ions überdeckt wird und von den letzten drei  $\text{Ag}_2\text{S}$  überhaupt nicht angegriffen wird. Doch scheint es, dass wir es hier mit einer allgemeinen Regelmässigkeit zu tun haben, da alle untersuchten Sulfide in kalter 8 n — 10 n Salpetersäure, welche in 20 ccm 48 mg Hydrazin enthält, tagelang aufbewahrt werden können.

Geht das Sulfid in Lösung, so zerfällt es in  $\text{Me}^{++}$ - und  $\text{S}^{--}$ -Ion, letzteres tritt aber mit dem  $\text{H}^+$ -Ion der Salpetersäure zu  $\text{H}_2\text{S}$  zusammen. Ist das Sulfid nicht löslich, wie  $\text{Ag}_2\text{S}$ , so wird es in Gegenwart von Hydrazin von Salpetersäure nicht angegriffen; ist aber die Löslichkeit des Sulfids verhältnismässig gross, wie bei  $\text{PbS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{SnS}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  und  $\text{As}_2\text{S}_3$ , so wird  $\text{H}_2\text{S}$  teilweise von der Lösung als Gas abgeschieden.



Der gebildete  $\text{H}_2\text{S}$  reduziert die Salpetersäure zu  $\text{HNO}_2$  und diese wird durch das anwesende  $\text{N}_2\text{H}_4$  in  $\text{HN}_3$  und weiter in  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  verwandelt. Durch Fortschreiten des Vorganges wird die Konzentration von  $\text{Me}^{++}$  immer grösser, die von  $\text{S}''$ , oder  $\text{H}_2\text{S}$  aber in demselben Verhältnis kleiner, sodass die Reaktionsgeschwindigkeit durch das Löslichkeitsprodukt des Sulfids

$$[\text{Me}^{++}] \cdot [\text{S}''] = \text{konst.}$$

geregelt wird. Da dem Maximum von  $[\text{Me}^{++}]$  das Minimum von  $[\text{S}'']$  zukommt, so hört die Oxydationsreaktion auf, sobald die Konzentration von  $\text{H}_2\text{S}$  unter den von den gegebenen Versuchsbedingungen abhängigen Grenzwert gesunken ist.

Riga, Anorganisches Laboratorium der Universität.



50,-

LU bibliotēka



220040868

134420



D. Lill  
144k

LŪR ķīm. II.

AUL chem. II.

- Nr. 6. **E. Rosenstein** † (Rozenšteins). Charakterisierung und Gruppierung der Schichten von Gipsfundorten im Gebiet Stopiņi-Salaspils-Nāvessala . . . 241  
Kārtu raksturojums un grupējums ģipsa atradnēs Stopiņu-Salaspils un Nāvessalas apvidū . . . 281
- Nr. 7. **J. Robežnieks**. Par jōdometriskām metodēm piena cukura noteikšanai pienā un piena preparātos . . . . . 289  
Zur jodometrischen Laktose-Bestimmung in Milch und Milcherzeugnissen . . . . . 309
- Nr. 8. **A. Ķešāns** (Keschan). Slāpekļskābes iedarbība uz sērūdeņradi un dažiem sulfīdiem, hidrazīnam klātesot . . . . . 311  
Die Einwirkung der Salpetersäure auf  $H_2S$  und einige Sulfide in Gegenwart von Hydrazin . . . 317