

PSRS AUGSTĀKĀS IZGLĪTĪBAS MINISTRIJA
LATVIJAS VALSTS UNIVERSITĀTE
МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ СССР
ЛАТВИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ZINĀTNISKIE RAKSTI УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ

ĶĪMIJAS FAKULTĀTE
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

I SĒJUMS
I ТОМ

RĪGĀ 1949

LATVIJAS VALSTS UNIVERSITĀTE
ЛАТВИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ZINĀTNISKIE RAKSTI УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ

ĶĪMIJAS FAKULTĀTE
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

I SĒJUMS
ТОМ



RĪGĀ 1949

УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ
На латышском и русском языках

Redakcijas koleģija:
Prof. G. Vanags (atbildīgais redaktors),
Prof. A. Ieviņš (atbildīgā redaktora vietnieks) un doc. V. N. Sergejeva

JT 07865. Nodota salikšanai 1949. g. 28. janvārī. Parakstīta iespiešanai 1949. g. 26. maijā. Papīra formāts
73×103 cm. Metiens 1000 eks. 4,75 iespiedloksnes. Pasūt. № 252.
Iespiesta LPT 6. tip. „LPSR APP Zīgotājs” Rīgā, Valdemāra ielā 6.

S A T U R S.

	Lpp.
1. Prof. Dr. A. Ieviņš — Par kalcija noteikšanas metodēm	5
2. Prof. Dr. L. Liepiņa — Par fāžu likumības un darbīgo masu likuma lietošanu virsas ķīmiskās reakcijās	10
3. Prof. Dr. L. Liepiņa — Par fāžu likumības un darbīgo masu likuma lietošanu molekulārās adsorbcijas procesos	21
4. <u>Prof. Dr. E. Svirlovskis</u> — Par <i>Cicuta virosa</i> L. — velna rutka ķīmisko sastāvu	27
5. Prof. Dr. J. Maizīte — Latvijas PSR ražotā saustvaices terpentīnēļa	36
6. Prof. Dr. J. Maizīte — Par alilzotiocianata noteikšanu farmaceitiskos preparatos. Latvijas PSR teritorijā audzēto melno sinepju sastāvs	54
7. Prof. Dr. A. Kešāns un asist. E. Mačulskis — Mazu fosforskābes daudzumu kvantitatīva noteikšana	67
8. Asist. M. Nurgalijeva — Осаждение нитроформа органическими красящими веществами	72

C O Д Е Р Ж А Н И Е.

	Стр.
1. Проф. д-р А. Иевинь — О методах определения кальция	9
2. Проф. д-р Л. Лепинь — О приложении правила фаз и закона действующих масс к поверхностным химическим реакциям	20
3. Проф. д-р Л. Лепинь — О приложении правила фаз и закона действующих масс к молекулярной адсорбции	26
4. <u>Проф. д-р Э. Свирловский</u> — К вопросу о химическом составе <i>Cicuta virosa</i> L. (Вех ядовитый. Водяной болиголов)	34
5. Проф. д-р Я. Майзите — Латвийские сухоперегонные скипидары	53
6. Проф. д-р Я. Майзите — Об определении аллилового изотиоцианата в фармацевтических препаратах	66
7. Проф. д-р А. Кешан и асс. Э. Мачульский — Количественное определение малых количеств фосфорной кислоты молибдатом аммония	71
8. Асс. М. Нургалиева — Осаждение нитроформа органическими красящими веществами	72

A. Ieviņš.

Par kalcija noteikšanas metodēm.

Kalcijs pieder pie izplatītākajiem elementiem mums pieejamajā zemes garozas daļā. Izplatības ziņā tas ir 5. vietā (3,4%). Tā nozīme dabas saimniecībā un rūpniecībā ir ļoti liela. Dedzināts kaļķis ir lētākais un pieejamākais sārms. Visu šo iemeslu dēļ kalcija noteikšana pieder pie parastākajām operācijām, ar kurām jāsaduras vai katrai analītiskai un fabrikas laboratorijai. Ja nu mēs pievēršam uzmanību kalcija kvantitatīvās noteikšanas metodēm, apskatīdami tās no rezultātu precizitātes, noteikšanas ātruma un citu ērtību viedokļa, tad redzām, ka tās šai ziņā ir tālu palikušas iepakaļ no citu, pat mazāk svarīgu elementu noteikšanas metodēm. Šai sakarā uzmanību pelna pazīstamo analītiķu *Hilbranda* un *Lundela*¹ skaitļi. Tie ir rezultāti, ko ieguvuši piedzīvojoši analītiķi ar lielu pieredzi, strādādami ar metodēm, kuras atzinuši par vislabākām, un ievērodami vajadzīgo uzmanību. Tādā kārtā 18 analītiķi, analizēdami kaļķakmeni, kurā bijis vidēji 37,65% Ca (53,65% CaO), tādā samērā tīru materialu, kura analīze nekādas grūtības nesagādā, dabūjuši rezultātus, kas novirzās no vidējiem caurmērā par 0,57% vai 1,5% relatīvi. Izlīdzot no šejienes 8 sliktākās analīzes, kuru amplitūda visvairāk atšķiras no vidējās, tomēr vēl paliek starpība 0,24% vai relatīvi 0,64%. Visjaunākajā laikā *Sandels* un *Kolthofs*², analizēdami tīru CaCO₃, ir sasnieguši precizitāti ± 0,2% absol. vai 0,5% relatīvi. Ja nu mēs pievēršamies sarežģītākām analīzēm, piem. kalcijnātrija stikla ar kalcija saturu 4,65%, tad te vidējās svārstības 13 analītiķiem ir bijušas ± 0,15% abs. vai 2,8% relatīvi. Šāda precizitāte tālu paliek atpakaļ no citu elementu, kā Cr, Fe, Mn, Pb u. c. noteikšanas metodēm, kur relatīvā kļūda noslid līdz 0,1% vai pat zem tā. No sacītā nav jāsecina, ka kalcija noteikšana jau būtu visneprecīzākā; ir jau arī vēl sliktākas, piem. Al noteikšana ugunsturīgos materiālos, Mo un K noteikšana atsevišķos savienojumos u. c. Katrā ziņā kalcija noteikšanas metožu uzlabošanā vēl stāv liels darbs priekšā.

Literatūrā³ ir aprakstīti vismaz 26 dažādi kalcija noteikšanas veidi, piem. noteikšana oksalāta, karbonāta, oksīda, sulfāta utt. veidā. No tiem:

1) svāra un sedimentācijas analīzei ir 10 paņēmieni, no kuriem svarīgākie ir noteikšana oksalāta, karbonāta, sulfāta, molibdata, volframāta, fluorida utt. veidā;

2) tilpuma analīzei ir 5 paņēmieni (oksalāts, karbonāts, hidroksīds, tartrāts un oksichinolāts);

3) kolorimetriskai, nefelometriskai un radiometriskai analīzei 4 paņēmieni (oksalāts, fosfāts, heksacianoferāts-(II) un sulfocianāts);

4) gāzes analīzei ir 2 paņēmieni (karbonāts un jodāts);

5) polarografiskai un spektrografiskai analīzei 2 paņēmieni.

Par labāko no nogulsnešanas metodēm jāuzskata oksalāta metode un īpatnējos gadījumos (atdalot no lieliem magnija daudzumiem) sulfāta metode. Jaunākajā laikā izvirzītajām volframāta un molibdata metodēm, kā tālāk būs aprādīts, piemīt zināmi trūkumi.

Par labāko un precīzāko no kalcija sveramām formām lielākā daļa autoru (Wilards, Boldirefs⁴, Kolt h o f s, S a n d e l s⁵) uzskata CaCO_3 , bet L. W. Winklers⁶ $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. No teoretiskā viedokļa priekšroka būtu dedama savienojumiem ar lielu molekulsvaru, kā CaWO_4 , CaMoO_4 .

Kā nogulsnešanas forma kalcija oksalats ir vispiemērotākā savas mazās šķīdības dēļ—6,7 mg $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ litrā 25°C temp., $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ionu klātienē šķīdība stipri samazinās. Aprēķini rāda: ja $\text{pH} = 4$ un $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ konc. 0,1 M — šķīdība ir 0,7 mg $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ litrā, kāpēc Ca ir nogulsnējams kvantitatīvi arī vāji etiķskābā vidē.

Lai dabūtu Ca oksalata nogulsnes pareizā sastāvā, nogulsnešana izdarāma vāji skābā vidē, jo 1) šādos apstākļos kristāli rodas lēnāk, izaug lielāki un tīrāki, 2) Ca oksalata šķīdība ir lielāka, kas veicina nepilnīgi izveidoto kristālu pārkristalizēšanos un nogulšņu tīrīšanos.

Alkaliskā vai neitrālā vidē rodas sīki, grūti filtrējami un netīri Ca oksalata kristāli, jo tie adsorbē daudz šķīdumā esošo ionu un pat pēc ilgākas stāvēšanas mazās šķīdības dēļ šādā vidē pārkristalizēties nepagūst.

Jo vairāk šķīdumā ir svešu sāļu, jo grūtāka ir tīru nogulšņu dabūšana. Kādi ionu nogulsnēs adsorbēsies, to nosaka P a n e t a - F a j a n s a - H ā n a⁵ likums: ionu režģis stiprāki adsorbē no šķīduma tos svešos ionus, kas ar režģa ioniem dod šai vidē visgrūtāk šķīstošos savienojumus.

Lai adsorbciju samazinātu, K o l t h o f s un S a n d e l s⁵ ieteic t. s. nostādināšanas metodi tīru nogulšņu iegūšanai, kurai ir vairāk teoretiska nozīme, jo praktiskajā analizē to ir grūti izlietot.

Lai Ca oksalata nogulsnešanās būtu pilnīga, stāvēšanas laikam jābūt $1\frac{1}{2}$ —2 stundas.

Ca oksalata nogulsnes var svērt pašas par sevi, vai arī pārvērst par oksīdu, karbonātu vai sulfātu.

Pret svēršanu $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ veidā tiek celti šādi dibināti iebildumi:

1. Parastā kārtā skābā vai amonjakalā vidē iegūtās Ca oksalata nogulsnēs vēl ir ūdens virs normalā krist. ūdens, ko tas grūti atdod, pat ja to ilgi silda.

2. Izsaušetais Ca oksalats dažreiz ir ļoti higroskopisks.

3. Ar nostādināšanu iegūtajā Ca oksalatā lieka ūdens gan nav, bet toties tas nav pietiekami stabils žāvēšanā 100° temperatūrā.

4. Adsorbētais amonija oksalats paliek nogulsnēs.

Svēršanu oksalata veidā K o l t h o f s ieteic mazām nogulsnēm, izžāvējot tās 105—110°C temperatūrā. Rezultāts parasti iznāk 0,5—1% par augstu.

Ļoti parasta sveramā forma ir CaO, ko iegūst, izkarsējot oksalata nogulsnes temperatūrā virs 900°C, vislabāk elektriskā krasnī 1100—1200° C temperatūrā. Karsējot deggāzes liesmā, CaO nogulsnes, kā to pierādīja I e v i ņ š⁷, uzņem no gāzes degšanas produktiem SO_3 , kāpēc rezultāti iznāk pat līdz 1% par augstiem. SO_3 uzņemšana norit pat oglei izdedzināšanas laikā, un, domājams, ka te sevišķa nozīme ir režģa aktivajām vietām, kas rodas, oksalata režģim sabrūkot.

Izkarsētās CaO nogulsnes atdzesējot, tās kāri uzsauc mitrumu, no kā praktiski ir ļoti grūti izvairīties, ko rāda arī B a s e t a⁸ pētījumi.

Ameriķaņu autori^{4,5} par labāko sveramo formu uzskata CaCO_3 . Ca oksalats pāriet karbonātā 475—525°C temperatūrā. CO_2 straumē var karsēt pat līdz 850°C. Ja Ca oksalata nogulsnes ir lielākas, bet sevišķi, ja tanīs ir adsorbēti sāļi, tad pēc pārejas karbonātā tās ir no virsas iepelēkas, jo to saturā ir ogle, bet apakšā baltas. Pēc autora domām ogle rodas no tā, ka CaO, bet sevišķi tanī ietvertie piemaisījumi, katalitiski veicina CO sadalīšanos par oglekšābi un oglekli.

Dažu vācu autoru ieteikto Ca oksalata pārvēršanu par sulfātu K o l t h o f s un S a n d e l s aiz dibinātiem iemesliem neatbalsta.

No pārējām Ca noteikšanas metodēm nozīmīgākās ir tās, kas atļauj noteikt Ca magnija klātienē. No tādām jaunākajā laikā tiek minētas volframata un molibdata metodes.

Volframata metodi Ca noteikšanai pārbaudījuši I e v i ņ š un G r i n š t e i n s⁹, noskaidrodami dažādu faktoru, kā NH_3 , NH_4Cl un citu sāļu, gulsnēšanas temperatūras, stāvēšanas laika utt. ietekmi uz nogulsnēšanās pilnīgumu un nogulšņu sastāvu. Izrādījās, ka noteiktos apstākļos izdodas dabūt labi saskanīgus rezultātus, kaut arī nogulsnētais produkts nedz pirms karsēšanas, nedz arī pēc pilnīgas izkarsēšanas neatbilst normālam CaWO_4 sastāvam, bet gan tam stipri tuvojas. Tā saturā ir 2% H_2O , kas izgaist tikai virs 500°C. Metodes svarīgākais trūkums ir tas, ka 250 cm^3 šķīdumā paliek neizgulsnēti 1,2—2,1 mg CaO. Ja arī Mg klātienē izdodas dabūt apmierinošus, saskanīgus rezultātus, tad tas izskaidrojams, kā rādīja nogulšņu analīzes, ar savstarpēju kompensāciju. Šai metodei nav nekādu priekšrocību pret oksalata metodi, bet gan vairāki trūkumi. Tai varētu būt zināma nozīme mazu Ca daudzumu noteikšanā NaCl, NaNO_3 un Ca mikroanalīzēs, kur attiecīgu paņēmieni izstrādājis B e u t e l s p a c h e r s¹⁰.

Molibdata metodi ieteica W i l e j s¹¹. B r i n t z i n g e r s un J a n s¹² parādīja, ka ar šīs metodes palīdzību var noteikt Ca un nodalīt to Mg^{++} un PO_4^{---} . G u r e w i t s c h s un L o c h o n o v a¹³ (1934) ieteica to kā ātrmetodi Ca noteikšanai un atdalīšanai no Mg mineralanalīzēs. Noskaidrodami dažādu faktoru ietekmi uz Ca noteikšanu molibdata veidā, I e v i ņ š un G r i n š t e i n s¹⁴ pierādīja, ka W i l e j a konstatējumi gandrīz visos gadījumos apstiprinās, kurpretim G u r e w i t s c h a un L o c h o n o v a s daudzos gadījumos neatbilst īstenībai. Tāpat kā CaWO_4 , arī CaMoO_4 gulsnēšanā liela nozīme ir vajadzīgās OH' ionu koncentrācijas pareizai ieturēšanai. Pati gulsnēšana norit karstumā, un pēc nogulsnēšanas šķīduma reakcijai jābūt neītrālai pret metilsarkano un vāji skābai, pat līdz neītrālai, pret lakmusu.

Lai ieturētu vajadzīgo OH' ionu koncentrāciju, svarīgi ir izdarīt nogulsnēšanu NH_4Cl klātienē, kas šai gadījumā darbojas kā buferis. Tikai tā izdodas dabūt saskanīgus rezultātus, kas no vidējā atšķiras augstākais par 0,5%.

140°C temperatūrā izžāvētās kalcija molibdata nogulsnēs ir ap 3% H_2O un ap 0,9% gaistoša MoO_3 . Tāpat kā volframats, arī molibdats atdod adsorbēto ūdeni tikai stipri augstā 600—700°C temperatūrā. Iespējams, ka ūdens lielākā daļa ir adsorbēta uz iekšējām virsām, kā to iedomājās B a l a r e v s¹⁵. Par lielāko šīs metodes trūkumu jāuzskata tas, ka pēc Ca nogulsnēšanās šķīdumā vienmēr paliek vēl zināms daudzums Ca^{++} ionu, kas pēc šķīduma ietvaicēšanas dod ar $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$ ioniem nogulsnes. Nosakot kalcija molibdata šķīdību tīrā ūdenī, izrādījās, ka 15°C temperatūrā litrā izšķīst 0,025 g CaMoO_4 , kas atbilst 0,0003 M šķīdumam, kaut gan pēc W i l e j a¹¹ datiem šķīdība ir mazāka par 0,00005 N.

Pietiekami pilnīga ir kalcija molibdata izgulsnēšanās alkohola klātienē. Te tikai jāievēro, lai nogulsnētāja — amonija paramolibdata koncentrācija 50% alkohola šķīdumā nebūtu lielāka par 0,6%, jo citādi tas gulsnējas līdzī, un aizdzīt lielākus MoO_3 daudzumus no nogulsnēm ir grūti.

Pilnīga Ca nodalīšana no Mg vienā paņēmienā ar molibdata metodi pa lielākai daļai neizdodas, jo kalcija molibdata nogulsnēs ir Mg.

Mg^{++} ionu koncentrācijai pieaugot, Ca izgulsnēšanās top nepilnīga. Tāpēc, pastāvot zināmai Ca : Mg attiecīmei, abas kļūdas kompensējas, radot iespādu, it kā par pilnīgu Ca atdalīšanas iespēju no Mg. Ja $\text{CaO} : \text{MgO} = 1 : 100$, tad,

pat ja ir augstas Ca⁺⁺ koncentrācijas, kalcija molibdata izgulsnēšanās arī alkohola klātienē ir stipri nepilnīga.

Nozīmīgākā no tilpuma metodēm ir kalcija oksalata oksidēšana ar permanganātu. Sandells un Kolthofs² (1939) parādīja, ka, izejot no tīra CaCO₃, rezultāti svārstās par ± 0,2%. Hahns un Weilers¹⁶ (1927) ieteica titrēt ne pašas nogulsnes, bet gan nogulsnētāja pārākumu, atstājot nogulsnes stāvēt pa nakti. Atpakaļtitrēšana parasti ir saistīta ar lielākām kļūdām nekā tiešā, un bez tam pati metode tādā veidā ir pārāk garlaicīga.

No teoretiskā viedokļa titrēšanas rezultāti ar permanganātu būs pareizi:

1) ja kalcija oksalata nogulšņu sastāvs atbilst teoretiskajam, 2) ja nogulsnēs nebūs adsorbētu vielu, kuras permanganats var oksidēt un 3) ja nogulšņu izmazgāšana ir panākuma bez zudumiem.

Zināmos apstākļos, kā to ar lielu eksperimentu skaitu ir pierādījuši Ieviš un Ošis¹⁷, šie 3 noteikumi ir pildāmi.

Ca oksalata nogulsnes ieskalo filtrtīgelī ar vāju amonija oksalata šķīdumu, bet izmazgā ar piesātinātu kalcija oksalata šķīdumu un pēc tam divas reizes ar pāris cm³ ūdens. Šādā kārtā izdodas nogulsnes pilnīgi atbrīvot no liekajiem C₂O₄²⁻ ioniem, pasargot tās no šķīšanas. Nogulsnes izšķīdina 20% sērskābē un titrē ar 0,1 N permanganātu, kura titrs ik dienas jāpārbauda ar natrija oksalatu. Vēl saskaņīgākus rezultātus iegūst, ja permanganata titru iestāda ar tīru CaCO₃. Titrēšanai jānorit temperatūrā, kas augstāka par 60°C. Titrēšanas kļūdu nošaka jodometriski. Tādā kārtā, ievērojot vajadzīgo uzmanību visās operācijās un izejot no tīra CaCO₃, izdevās sasniegt rezultātus, kuru maksimālā atšķirība no vidējā bija 0,08%, pie kam kļūdas vienādi svārstījās uz abām pusēm. Citu sāļu klātienē rezultāti ir daudz sliktāki, un te dažos gadījumos nepieciešama pārgulsnēšana.

Vispārīgās ķīm. tehnol. lab.

L I T E R A T U R A.

1. В. Ф. Гиллебранд и Г. Э. Лендель — Практическое руководство по неорганическому анализу, 1935 г. стр. 930.
2. E. B. Sandell un J. M. Kolthoff — Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **11**, 90, 1939.
3. R. Fresenius un G. Jander — Handbuch d. analyt. Chemie, Teil III, Bd. IIa, S. 216, 1940.
4. H. H. Willard un A. W. Boldyreff — Journ. Americ. Chem. Soc. **52**, 1888, 1930.
5. И. М. Кольцов и Е. Б. Сендель — Количественный анализ 1948.
6. L. W. Winkler — Angew. Chem. **31**, 1, 187, 203, 1918.
7. A. Ieviš — LUR, Ķīm. fak. serija II, 465. lpp., 1935.
A. Ieviš — Z. analyt. Chem., **102**, 412, 1935.
8. H. Basset — Journ. of Chem. Soc. (London), p. 1270, 1934.
9. A. Ieviš un V. Grinšteins — Z. analyt. Chem. **124**, 288, 1942.
10. H. Beutelspacher — Z. analyt. Chem. **96**, 161, 1934.
11. R. C. Wiley — Ind. Eng. Chem. Analytical, Edition 3, 127, 1931.
12. H. Brintzinger un E. Jahn — Z. analyt. Chem. **97**, 312, 1934.
13. А. Б. Гуревич и Н. В. Лоханова, Зав. Лаб. **3**, 110, 1934.
14. A. Ieviš un V. Grinšteins — Z. analyt. Chem. **127**, 20, 1943.
15. D. Balarev — Der disperse Bau der festen Systeme, Verl. Th. Steinkopff, 1939.
16. Fr. L. Hahn un G. Weiler — Z. analyt. Chem. **70**, 1, 1927.
17. A. Ieviš un F. Ošis — Z. analyt. Chem. **120**, 401, 1940.

А. Ф. Иевинь.

О методах определения кальция.

Дан критический обзор аналитических методов определения кальция. Как показывают данные Гиллебранда и Ланделля, методы определения кальция по точности значительно отстают от методов определения других элементов. Самым удобным и точным из всех существующих весовых методов надо считать осаждение в виде оксалата, заканчивая определение в виде карбоната. Оксалат кальция как весовая форма пригоден только для небольших осадков. Прокаливание его до окиси на газовом пламени дает повышенные результаты вследствие адсорбции SO_3 из пламени. Само взвешивание также затруднительно ввиду адсорбции прокаленным окислом влаги. Определение кальция в виде вольфрамата или молибдата не представляет никаких преимуществ по сравнению с оксалатом, как в смысле точности, так и удобств. Из объемных методов самым удобным является титрование оксалатного осадка перманганатом, превосходящим по точности все названные весовые методы.

L. Liepiņa.

Par fažu likumības un darbīgo masu likuma lietošanu virsas ķīmiskās reakcijās.

Jautājums par fažu likumības un sevišķi par darbīgo masu likuma lietošanu adsorbcijas procesiem daudzkārt ir cilāts literatūrā, bet nav vēl līdz šim vienprātīgi atrisināts, jo vēl pastāv divi pretēji uzskati. Daļa pētnieku domā, ka adsorbcijas procesiem jānotiek pēc fizikalās ķīmijas pamatlikumiem, citi adsorbciju uzskata par *sui generis* parādību, kas seko saviem īpatnējiem adsorbcijas likumiem. Pēdējā uzskata apstiprināšanai pietiek ar norādījumu uz daudziem mēģinājumiem atvasināt universālu adsorbcijas izotermu adsorbcijai uz cietiem ķermeņiem, nebalstoties pie tam uz termodinamikas pamatprincipiem, bet liekot šim procesam pamatā kaut kādu hipotētisku mehānismu.

Kā zināms, pēc adsorbējamās vielas molekulu, atomu vai ionu saistības veida ar kristaliskā režģa molekulām, atomiem vai ioniem mēs varam sadalīt adsorbcijas procesus divās pamatgrupās:

1) molekularā (jeb fizikalā) adsorbcijā, kad adsorbēto vielu molekulas netiek būtiski deformētas, un

2) virsas ķīmiskās reakcijās (ķīmiska adsorbcija), kad adsorbējamās molekulas tiek tik stipri deformētas, ka starp to atomiem saistības top noārdītas. Rodas jaunas saites starp šiem atomiem un cietā ķermeņa virsas atomiem. Lielā gadījumā vairumā pie tam adsorbenta virsa iegūst polāru īpatnību. Uz tās rodas ionogenas grupas, kas var piedalīties turpmākās ķīmiskās virsas reakcijās.

Abi adsorbcijas procesi tipi var norisēt vienā laikā, vai arī sekot viens otram. Lai šini gadījumā novērotu un izpētītu virsas ķīmiskās reakcijas, jāizdara novērojumi ar ļoti mazām koncentrācijām vai spiedieniem.

Par šīm ķīmiskajām virsas reakcijām runāsim vispirms. Ķīmiskās gāzu un tvaiku adsorbcijas gadījumā uz daudziem cietiem ķermeņiem fažu likumības un darbīgo masu likuma lietojamība parādās $L a n g m u i r a$ darbos, jo visiem pazīstamā $L a n g m u i r a$ adsorbcijas izotermas formula ne tikai formāli, bet arī būtiski ir identiska ar darbīgo masu likuma matemātisko izteiksmi, lietojot to norādītā tipa adsorbcijai. Tas ir vispusīgi iztirzāts $H i č k o k a$ (Hitchcock)¹, $Š v a b a$ (G. M. Schwab)², $Š v a b a$ un $P i č a$ (Pietsch)³, $V e i d e n h a g e n a$ un $L a n d a$ (Weidenhagen u. Landt)⁴ un $D u n k a n a$ ⁵ darbos.

Šai rakstā apstāšos pie šķīdinātu vielu adsorbcijas iedarbības uz cietiem ķermeņiem un analizēšu dažus elektrolītu šķīdumu savstarpējās iedarbības gadījumus uz aktivētu bezpelnu ogli, kura, kā zināms, ir klasisks un universāls adsorbents.

Apskatīdams fažu likumības lietojamību adsorbcijas parādībām un formulēdams „virsas fazes postulatū“, $L a n g m u i r s$ par atsevišķām fazēm adsorbcijas nozīmē pieņēma aktīvus atsevišķus virsas iecirkņus, kas norobežojas no neaktīvas virsas, par komponentiem — adsorbcijas spēka laukus un par mainīgiem lielumiem bez parastiem termodinamiskiem parametriem arī koncentrāciju virsā. Pats adsorbents pie tam, gluži dabiski, par atsevišķu fāzi netika uzskatīts.

Mūsu apskatā mēs neizlietosim L a n g m u i r a virsas fāzes postulātu, bet lietosim fāzes jēdzienu tā klasiskajā nozīmē, t. i. pieņemsim tikai tilpuma fāzes. Mēs uzskatīsim adsorbentu par atsevišķu fāzi, bet neuzskatīsim par fāzi atsevišķus virsas iecirkņus, jo adsorbcija, tāpat kā visas ķīmiskas reakcijas, ir process, kas nerada jaunas fāzes, ko varētu vizuāli konstatēt vai mehāniski atdalīt. Protams, šiem procesiem var sekot sekundāras heteroģenas ķīmiskas reakcijas, kas rada jaunas t i l p u m a fāzes, tomēr, pēc definīcijas, adsorbents to izveidošanā nevar piedalīties. Lietojot fažu likumību līdzsvara stāvoklī, šīs sekundārās tilpuma fāzes tomēr jāņem vērā. Komponentu skaitā mēs, tāpat kā to dara L a n g m u i r s, pieņemsim arī adsorbcijas spēku laukus, t. i. nepārveidotas, kā arī līdzsvara iestāšanās momentā pārveidotas adsorbenta virsas daļas. Pēdējās arī ir virsas ķīmiskie savienojumi.

Apskatīsim vispirms gadījumus, kad no elektrolīta iedarbības uz oglei nerodas jaunas sekundāras tilpuma fāzes. Šādu fažu rašanos mēs nenovērojam, iedarbīdamies uz ogli ar tādiem elektrolītiem kā, piem., neitrālie sāļi (vispār periodiskās sistēmas galveno grupu metālu sāļi), neorganiskās skābes un sārmī.

Adsorbcija, nemainoties fažu skaitam.

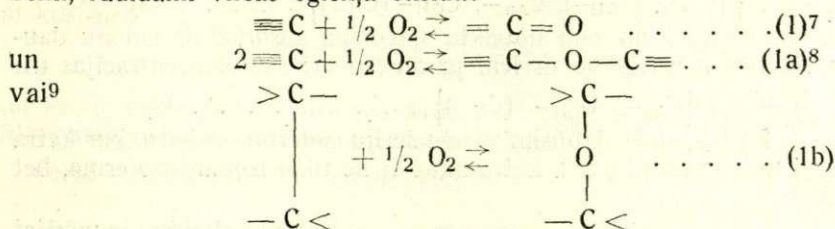
Sistēma: ogle + neitrāla sāls šķīdums + skābeklis.

Apskatīsim līdzsvaru sistēmā, kuras sastāvā ietilpst bezpelnu ogle, kas aktīvā augstā temperatūrā, un kaut kāds neitrāls sāls, kas sadalās divos v i e n v ē r t ī g o s ionos (piem. KCl) šķīduma skābekļa (gaisa) atmosfērā.

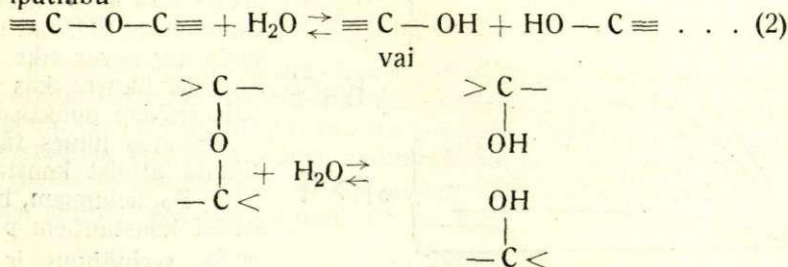
Fažu skaits šādā sistēmā pēc līdzsvara iestāšanās ir trīs; tās ir: ogle, šķīdums un gāze (skābeklis).

Šo triju vielu savstarpējās iedarbības procesu var sadalīt trīs stadijās, neņemot vērā nestabilos pārejas produktus, kas rodas šo triju fažu pirmajos saskarsšanās mirkļos.⁵

1. Pirmajā stadijā daļa no ogles virsā esošiem oglekļa atomiem reaģē ar skābekli, radīdami virsas oglekļa oksīdu:



2. Ūdenī šis virsas oksīds pārvēršas virsas hidroksidā, no kā ogles virsa iegūst polāru īpatnību⁸



3. Elektrolīta KCl klātienē šis virsas savienojums pa daļai pāriet virsas hloridā:⁸ $\equiv \text{C} - \text{OH} + \text{Cl}^- = \equiv \text{C} - \text{Cl} + \text{OH}^- \dots \dots (3)$

Pieņemsim, ka visas uz oglei virsas atrodošās aktivās vietas enerģētiskā ziņā ir vienlīdzīgas.

Lai noteiktu šīs sistēmas komponentu skaitu, minēsim, kādi virsas vai tilpuma savienojumi atrodas sistēmā līdzsvara momentā. Tie ir: 1) C, 2) O₂, 3) H₂O, 4) ≡C—O—C≡, 5) ≡C—OH, 6) ≡C—Cl, 7) Cl⁻ (KCl) un 8) OH⁻ (KOH), pavisam 8 vielas.

Saskaņā ar zināmo komponentu skaita noteikšanas likumību, šis skaits ir vienlīdzīgs ar vielu skaitu, kas samazināts par šīs vielas saistītāju vienādojumu skaitu, t. i. dotajā gadījumā pieci (8—3 = 5).

Šai gadījumā ogle + neitrāla sāls šķīdums + skābeklis (ja skābekļa vietā ņem gaisu, tad šāda aizstāšana praktiski nerada pārmaiņas, tādēļ, ka citi gaisa komponenti nepiedalās ķīmiskā adsorbīcijā) ir piecu komponentu sistēma. Triju fažu klātienē šādi sistemai ir piecas brīvības pakāpes (F = 5 + 3 — 3 = 5), jo fažu robežā, ja virsa ir stipri attīstīta, parastiem diviem termodinamiskiem parametriem (temperaturai un spiedienam) jāpiešķaita vēl trešais — virsa.

Variāblo skaitā, kas nosaka sistēmas līdzsvara stāvokli, būs:

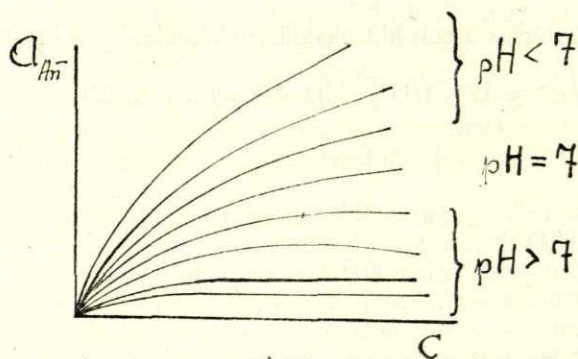
- S — virsas lielums,
- T — temperatūra,
- P_{O₂} — skābekļa parciālais spiediens vai no tā noteiktais aktīvo hidroksila grupu skaits virsā,
- a_{OH⁻} — (OH⁻ ionu virsas koncentrācija),
- a_{An⁻} — anionu skaits, kas saistīts virsas savienojumā (anionu virsas koncentrācija),
- C_{An⁻} — un C_{OH⁻} — anionu un OH⁻ ionu (vai H⁺ ionu) līdzsvara koncentrācija tilpumā.

Ja dotā adsorbenta svāra daudzuma virsu S uzskata par konstantu lielumu, tad virsas chloridā saistīto chlora ionu skaits, citiem vārdiem — elektrolīta adsorbēto anionu skaits, ir tikko minēto parametru funkcija:

$$a_{An^-} = f \{ T, P_{O_2}, (a_{OH^-}), C_{An^-}, C_{OH^-} (C_{H^+}) \} \dots \dots (5)$$

Noteiktā temperatūrā un zem noteikta spiediena adsorbētais anionu daudzums taču vēl būs atkarīgs no diviem parametriem: sāls koncentrācijas un vides pH $a_{An^-} = f \{ C_{An^-}, C_{OH^-} (C_{H^+}) \} \dots \dots (6)$

Grafikā $a_{An^-} = f (C_{An^-})$ mēs dabūsim veselu seriju izotermu-izobāru, kur katra no tām atbilst noteiktam pH, t. i. katra līkne ir ne tikai izobāra-izoterma, bet arī izo-pH-līkne.



1. zīm.

Pilnīgi skaidrs: ja mērijot adsorbēto daudzumu netiek ņemts vērā un uzturēts konstants vides pH, tad iegūtās izoterma nevar tikt uzskatītas par līknēm, kas atbilst attiecīgajiem punktiem.

Dabūtās līknes tādā gadījumā atbilst konstantiem T un P_{O₂} lielumiem, bet neatbilst konstantiem pH.

Šis secinājums ir acīm redzams un var tikt vispārināts uz visiem t. s. elektro-

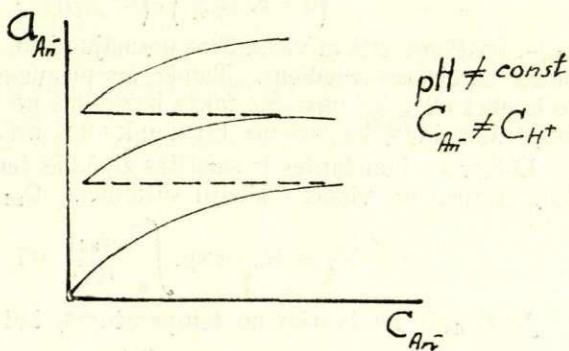
litu apmaiņas adsorbcijas gadījumiem uz ionogēna (polara) baziskas īpatnības adsorbenta. Uz acidoidas īpatnības adsorbentiem šāda likumība attiecināma uz savstarpēju virsas apmaiņas reakciju starp elektrolīta kationu un virsas skābju radikāļu H^+ ioniem.

Pētīdams KCl , $BaCl_2^{10}$, kā arī $AlCl_3^{11}$ adsorbciju, Liepiņa un Strachova tiešām konstatējušas, ka tikai uzturot pastāvīgu H^+ ionu koncentrāciju ogles un elektrolīta savstarpējas iedarbības procesā, var iegūt vienādas sāls aniona sorbcijas un desorbcijas līknes.

Pretējā gadījumā līknes nesakrīt, rodas histerezes cilpa, pie kam katrs jauns sorbcijas un desorbcijas cikls pārvietojas uz augšu pa aniona sorbcijas lieluma asi.

Funkcionalās sakarības starp virsas koncentrāciju jeb anionu adsorbcijas lielumu un citiem parametriem var atrast uz darbīgo masu likuma pamata, lietojot to atsevišķām sastāvdaļām, kas izveido šo komplicēto līdzsvara gadījumu.

Apzīmēsim ar n_{O_2} — skābekļa molu skaitu sistēmā līdzsvara stāvoklī, ar a_0 — skābekļa atomu skaitu, ko saista katrs aktīvais virsas oglekļa atoms, ar C^{\times} — aktīvo virsas oglekļa atomu skaitu, kas nereaģē ar skābekli, bet ar C_{∞}^{\times} — to maksimālo skaitu virsā. Tad, saskaņā ar (1) vienādojumu, pirmajai stadijai dabūjam



2. zīm.

$$\frac{a_0}{C^{\times}} = \frac{a_0}{C_{\infty}^{\times} - a_0} = K \cdot n_{O_2}^{1/2} = K' \cdot P_{O_2}^{1/2} \dots \dots \dots (7)$$

no kurienes

$$a_0 = C_{\infty}^{\times} \cdot \frac{K' \cdot P_{O_2}^{1/2}}{1 + K' \cdot P_{O_2}^{1/2}} \dots \dots \dots (7a)$$

kur P_{O_2} ir skābekļa līdzsvara spiediens, bet K' un K ir procesa pirmās stadijas līdzsvara konstanšu dažādie skaitliskie lielumi.

Otrai stadijai pēc (2) vienādojuma ir:

$$\frac{a_{OH^-}}{a_0^{\times}} = \frac{a_{OH^-}}{a_0 - \frac{1}{2}a_{OH^-}} = K'' \cdot C_{H_2O} \dots \dots \dots (8)$$

vai

$$a_{OH^-} = 2a_0 \cdot \frac{K'' \cdot C_{H_2O}}{1 + K'' \cdot C_{H_2O}} \approx 2a_0 \dots \dots \dots (8a)$$

kur a_{OH^-} ir hidroksilgrupu skaits, kas rodas virsā, tai hidratizējoties, a_0^{\times} — skābekļa atomu skaits, kas paliek virsā nehidratizētā stāvoklī, bet C_{H_2O} ir ūdens koncentrācija, ko var pieņemt par samērā ļoti lielu. Tādēļ a_{OH^-} lielumu pirmās un otrās stadijas apgriezeniskuma gadījumā un ja $T = \text{const}$. noteic tikai skābekļa parciālais spiediens un aktīvās virsas oglekļa atomu skaits.

Trešajai stadijai pēc vienādojuma (3) mums ir

$$\frac{a_{An^-}}{a_{OH^-}^{\times}} = \frac{a_{An^-}}{a_{OH^-} - a_{An^-}} = K''' \cdot \frac{C_{An^-}}{C_{OH^-}} \dots \dots \dots (9)$$

kur $a_{OH^-}^\times$ ir hidroksilgrupu skaits, kas līdzsvara momentā nav reaģējušas ar sāls anionu, a_{An^-} — to skaits, kas aizstātas ar anionu, t. i. uz bazoidas ogle adsorbētais elektrolīta anionu daudzums.

No (9) vienādojuma mums ir

$$a_{An^-} = a_{OH^-} \cdot \frac{K''' \cdot C_{An^-}}{C_{OH^-} + K \cdot C_{An^-}} \dots \dots \dots (9a)$$

vai, ievietojot a_{OH^-} vietā tā nozīmi no (7), dabūjam

$$a_{An^-} = 2c_\infty^\times \cdot \left\{ \frac{K' \cdot P_{O_2}^{1/2}}{1 + K' \cdot P_{O_2}^{1/2}} \right\} \cdot \left\{ \frac{K''' \cdot C_{An^-}}{C_{OH^-} + K''' \cdot C_{An^-}} \right\} \dots \dots \dots (10)$$

a_{An^-} , pastāvot citiem vienādiem nosacījumiem, ir jo lielāks, jo augstāks ir skābekļa parciālais spiediens. Tomēr šis pieaugums nav neierobežots; to ierobežo C_∞^\times lielums. Šis fakts ir zināms no daudzajiem Šilova un viņa līdzstrādnieku¹², kā arī no Frumkina un viņa līdzstrādnieku¹³ darbiem.

Līdzsvara konstantes ir saistītas zināmās termodinamiskās attieksmēs starp temperatūru un virsas reakciju siltumiem, Q_{ads} :

$$K_T = K_0 \cdot \exp. \int_0^T \frac{Q_{ads}}{RT^2} \cdot dT \dots \dots \dots (12)$$

Ja Q_{ads} ir neatkarīgs no temperatūras, tad

$$K_T = \text{const} \cdot e^{\frac{Q_{ads}}{RT}} \dots \dots \dots (13)$$

No tā redzams, ka elektrolīta aniona adsorbētā daudzuma atkarība no temperatūras iznāk diezgan sarežģīta. Šī atkarība ir noteikta no apskatītā procesa visu triju stadiju siltuma efektiem. Ciktāl ir zināms, ka skābekļa ķīmiskai adsorbcijai uz ogle ir pozitīvs siltuma efekts¹⁴, bet, piem., neorganisko skābju adsorbcijas temperatūras koeficients ir pozitīvs¹⁵, tad no tā ir secināms, ka tiešā ionu apmaiņa virsā ir endoterma.

Ja P_{O_2} , kā arī T ir konstanti lielumi, tad (10) vienādojumā izteiksme

$2C_\infty^\times \cdot \frac{K' \cdot P_{O_2}^{1/2}}{1 + K' \cdot P_{O_2}^{1/2}}$ ir konstants lielums, kas nosaka maksimālo anionu daudzumu, a_{max} , ko var saistīt adsorbents.

Tādā kārtā

$$a_{An^-} = a_{max} \cdot \frac{K''' \cdot C_{An^-}}{C_{OH^-} + K''' \cdot C_{An^-}} \dots \dots \dots (11)$$

vai

$$a_{An^-} = a_{max} \cdot \frac{K''' \cdot C_{An^-} / C_{OH^-}}{1 + K''' \cdot C_{An^-} / C_{OH^-}} \dots \dots \dots (11a)$$

kā arī

$$a_{An^-} = a_{max} \cdot \frac{K \cdot C_{An^-} \cdot C_{H^+}}{1 + K \cdot C_{An^-} \cdot C_{H^+}} \dots \dots \dots (11b)*$$

Aniona adsorbcijas atkarībai no binārā elektrolīta sastāva, pastāvot citiem konstantiem nosacījumiem, mēs dabūjam Langmuira formulas analogu,

*) Ja ioni ir polivalenti, vienādojums acīm redzot ir sarežģītāks.

bet vairāk vispārīga rakstura, jo pati $L a n g m u i r a$ formula, kā secināms no iepriekš teiktā, ir darbīgo masu likuma lietošanas gadījums adsorbcijas tipam:

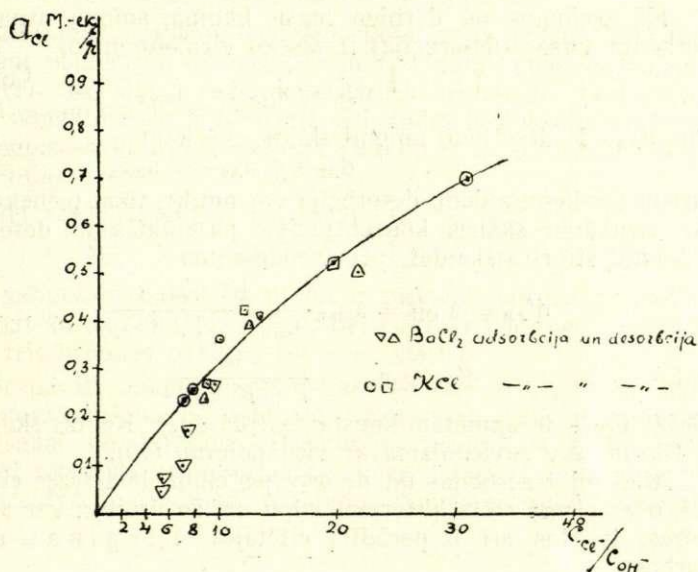
$$Ads \cdot / + B = Ads/B, \text{ kamēr tikko apskatītajā gadījumā mums ir process:} \\ Ads/A + B = Ads/B + A$$

Pārbaudot formulu (11a) ogles iedarbības gadījumā uz KCl un BaCl₂, kam no Liepiņas un Strachovas darbiem ir zināmas kā hlora ionu, tā arī OH⁻ ionu koncentrāciju maiņas, mēs dabūjam pilnīgi pietiekamu mēģinājumu a_{Cl⁻} datu un teoretiski aprēķinātu rezultātu sakrišanu, pie kam šo divu stipro elektrolītu gadījumā uz teoretiskās līknes $a_{Cl^-} = f\left(\frac{C_{Cl^-}}{C_{OH^-}}\right)$, kas dotajā gadījumā pārvēršas vienādojumā

$$a_{Cl^-} = 0,195 \cdot \frac{0,0183 \cdot C_{Cl^-}/C_{OH^-}}{1 + 0,0183 \cdot C_{Cl^-}/C_{OH^-}}$$

novietojas kā KCl dati, tā arī BaCl₂ dati. Tikai pie mazām BaCl₂ koncentrācijām novērojama novirzīšanās, kas norāda uz šai vienādojumā vērā neņemto Ba(OH)₂ iedarbību uz CO₂, ko vienmēr var atrast oglē, kādēļ bieži Ba(OH)₂ tiek saistīts kā nešķīstošs BaCO₃.

Saskaņā ar elektrolīta aniona adsorbcijas formulu (11b) uz bazoida adsorbenta, adsorbētais aniona daudzums ir jo lielāks, jo augstāka ir H⁺ ionu koncentrācija. Kā 1. zīmējumā parādīts, neītralam šķīdumam atbilstošā līkne ar pH=7 sadala līkņu seriju divās grupās: a) zemāk (pH > 7) un b) augstāk (pH < 7) gulošās līknēs: sārms pielikšana sāls šķīdumam kavē aniona adsorbciju, skābes pielikšana turpretim to veicina.

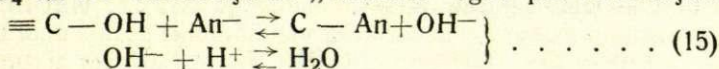


3. zīm.

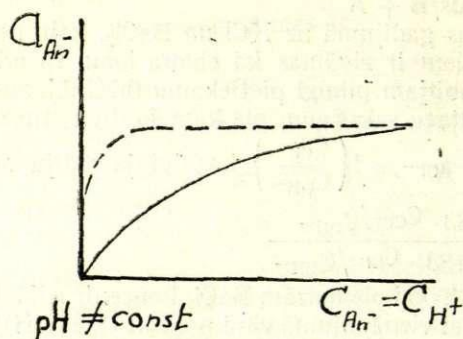
Tādā kārtā virsas reakcijas uz elementāriem adsorbentiem termodinamiskā ziņā ne ar ko neatšķiras no ionu apmaiņas reakciju gadījumiem starp elektrolītiem un nešķīstošām nogulsnēm (piem. augšņu), ko vispusīgi izstrādājis E. G a p o n s (1933. g.)¹⁶.

Sistema: ogle + stipras skābes šķīdums + skābeklis.

Īpats vienādojuma (11a) un (11b) gadījums ir neorganisko skābju, piem. HCl, H₂SO₄ un HF adsorbcija uz „bazoidas“ ogles pēc vienādojuma



Tā kā šini gadījumā $C_{H^+} = C_{An^-}$, kā arī $a_{An^-} = a_{H^+}$, jo no šķīduma vienā laikā izzūd kā anioni, tā arī H^+ -ioni, tad sistemu: ogle + neorganiska skābe + skābeklis (gaiss) konvencionāli varētu uzskatīt par **č e r k o m p o n e n t u** sistemu ar brīvības pakāpes samazināšanu par vienu. Tas būtu vienlīdzīgi ogles iedarbības procesa ar skābes šķīdumu pielīdzināšanai (ja $T = \text{const}$ un $P_{O_2} = \text{const}$) quasi molekularai adsorbcijai.



4. zīm.

Šāds konvencionāls priekšnoteikums izvirzījās, izpētījot skābes adsorbcijas un desorbcijas ciklu. Adsorbcijas un desorbcijas liknes nesakrīt viena ar otru, kā tas novērojams molekularas adsorbcijas gadījumā, bet rada histerezes cilpu¹⁷, un šai cilpai nav laikā pārejošas, bet tai ir termodinamiska īpatnība.

Kā secināms no darbīgo masu likuma, anionu atpakaļiegūšanai no adsorbenta virsas (desorbcija) ir jāseko vienādojumam

$$d_{An} = a_{OH^-}^{\times} = a_{max} \cdot \frac{C_{OH^-}}{C_{OH^-} + K'' \cdot C_{An^-}} \dots (16)$$

kur d_{An^-} ir desorbēto anionu skaits, pie kam

$$d_{An^-} + a_{An^-} = a_{max},$$

citiem vārdiem, anionu desorbcija var notikt, tikai pieliekot šķīdumam sārmu. Ar vienkāršu skābes koncentrācijas pazemināšanu desorbcija notiek, tikai šķīdumu stipri atšķaidot, pēc vienādojuma

$$d'_{An} = a'_{OH} = a_{max} \cdot \frac{K' \cdot C_{OH^-}}{C_{An^-} + K' \cdot C_{OH^-}} \dots (17)$$

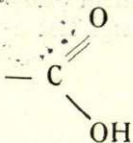
vai

$$d'_{An} = a_{max} \cdot \frac{1}{1 + K \cdot C_{An^-}} \dots (18)$$

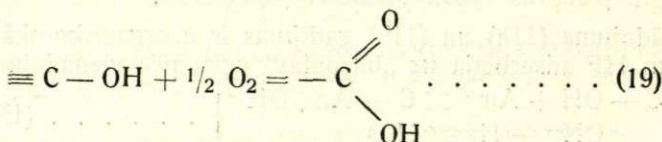
ciktāl C_{OH^-} ir apmēram konstants ($pH \leq 7$). Kā tas skaidri redzams, pēdējā izteiksme nav savienojama ar vienādojumu (16).

Atkārtojot sorbcijas un desorbcijas ciklu, histerezes cilpai acīm redzot jāsakrīt ar pirmā cikla histerezes cilpu, un šo procesu var atkārtot neskaitāmas reizes, kā tas arī ir parādīts citētajos Liepiņas un Strachovas darbos.

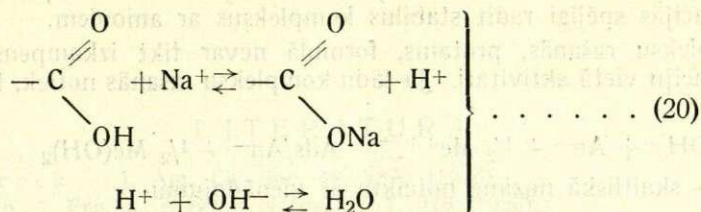
Analoģiskam adsorbcijas un desorbcijas liknes gājenam vajaga būt arī sārmu iedarbības gadījumā uz skābas (acidoida) īpatnības adsorbenta, piem. uz bezpelnu ogles, kas izkarsēta pirms mēģinājuma 400—600°C temperatūrā, kad tās virsā bez baziskām $\equiv C-OH$ grupām rodas arī skābes radikāļi — karboksili



, kas rodas no tālākas oglekļa atomu oksidēšanās⁸



Iedarbojoties ar sārmu (piem. NaOH), notiek to neutralizācija pēc vienādojuma

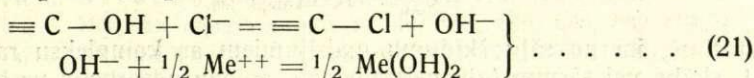


Pēc vēl nepublicētiem Liepiņas un Žalņenkovas datiem, NaOH adsorbē uz šādas acidoidas ogles notiek pilnīgi analogi neorganisko skābju adsorbēšanai uz bazoidas ogles, dodama īpatnējo histerezi, kad sārmu iegūst atpakaļ, vienkārši samazinot tā koncentrāciju tilpumā.

Adsorbēcija ar jaunu tilpuma fažu rašanos.

Sistēma: ogle + smago metālu sāļu šķīdums + skābeklis.

Apskatītajos gadījumos, bezpelnu oglei iedarbojoties uz neitrālu sāļu šķīdumiem, neorganiskām skābēm un sārmu, zūd šķīduma vieniem ioniem un parādās citiem (H^+ vai OH^-), fažu skaits paliek nemainīgs. Turpretim, ja uz ogli iedarbojas smago metālu hidrolizētie sāļi, rodas hidroksīdu vai bazisku sāļu nešķīstošas nogulsnes, kā to atradušas Liepiņa un Strachova ar CuCl_2 , FeCl_2 un PbCl_2 :¹¹



Šai gadījumā, sasniedzot līdzsvaru, mums ir pieckomponentu četrfažu sistēma, kurai, tāpat kā sistēmai: ogle + skābes (sārma) šķīdums + skābeklis, ir īpatnējas tikai trīs brīvības pakāpes (ja $S = \text{const}$).

Šis gadījums ir pilnīgi analogs iepriekšējam, jo $C_{\text{Cl}^-} = C_{\text{Me}^{++}}$ un $a_{\text{Cl}^-} = a_{\text{Me}^{++}}$: chlora ionu izzušana no šķīduma adsorbēcijas gaitā ir ekvivalenta metāla ionu izzušanai no šķīduma. Desorbēcijas procesā ir spēkā pretēja attieksme, pie kam sorbcijas un desorbēcijas liknes nesakrīt viena ar otru, ja pazemina sāls koncentrāciju šķīdumā, bet rodas pilnīgi reproducējama histerezes cilpa.

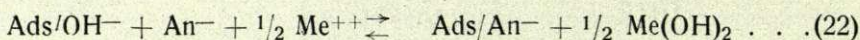
Adsorbēcija no elektrolītu maisījumā.

(11) vienādojums, kā jau tika aizrādīts, rada iespēju atrisināt jautājumu par adsorbēcijas līdzsvara maiņu, pieliekot sāļu šķīdumiem skābes, vai arī otrādi skābēm sāļus ar vienādu ionu. pH novirzīšanai mazāku skaitlisku izmaiņu virzienā, pēc darbīgo masu likuma, jārada lielāka anionu sorbcija uz bazoidiem adsorbentiem, bet pH palielināšanai turpretim tā jāsamazina. Šādas skābju sorbcijas pārmaiņas, pieliekot to sāļus, ko novērojuši jau Šilovs un Liepiņa¹⁸, bet pēdējā laikā Freindlich¹⁹, izskaidroja ar skābes ionizācijas pakāpes maiņu. Šo (11) vienādojuma secinājumu tomēr nevar attiecināt uz ikkatru elektrolītu maisījumu, jo šis vienādojums ir atvasināts, pieņemot par pamatu, ka 1) virsas apmaiņas reakcijā piedalās tikai viens elektrolīta ions un 2) ka ionu starpā šķīdumā nav nekādas savstarpējas iedarbības. Ja pirmais pieņēmums ir pareizs un tiek pierādīts analītiski, tad pēdējais pieņēmums ir



pareizs tikai tad, ja šķīdums ir atšķaidīts, bet galīgi nepiemērots tas ir Mendelejeva sistēmas lielo periodu vidējiem metāliem, kas arī mazās koncentrācijās spējīgi radīt stabilus kompleksus ar anioniem.

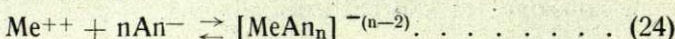
Kompleksu rašanās, protams, formulā nevar tikt izkompensēta, ņemot koncentrāciju vietā aktivitāti. Ja šādu kompleksu rašanās notiek, tad bez līdzsvara:



kam a_{An^-} skaitliskā nozīme noteikta ar vienādojumu

$$a_{\text{An}^-} = a_{\text{Me}^{++}} \rightleftharpoons a_{\text{max}} \cdot \frac{K \cdot C_{\text{An}^-}}{1 + K \cdot C_{\text{An}^-}} = a_{\text{max}} \cdot \frac{K \cdot C_{\text{Me}^{++}}}{1 + K \cdot C_{\text{Me}^{++}}} \dots (23)$$

Še vēl ir līdzsvars:



kas raksturo $C_{\text{komp. ion.}}$ lielumu, kāds pēc darbīgo masu likuma aprēķināms:

$$C_{\text{komp. ion.}} = K_{\text{kompleksa rašanās}} \cdot C_{\text{Me}^{++}} \cdot C_{\text{An}^-}^n \dots (25)$$

no kurienes

$$C_{\text{Me}^{++}} = \frac{C_{\text{komp. ion.}}}{K_{\text{Ko. r.}} \cdot C_{\text{An}^-}^n} \dots (26)$$

kamdej šini gadījumā

$$a_{\text{An}^-} = a_{\text{Me}^{++}} = a_{\text{max}} \cdot \frac{K \cdot C_{\text{komp. ion.}}}{C_{\text{An}^-}^n + K \cdot C_{\text{komp. ion.}}} \dots (27)$$

Tas nozīmē, ka no sāļu šķīdumu maisījumiem ar kompleksu radītājiem ioniem + skābe vai sārmmetālu neitrālie sāļi, anionu adsorbēcija uz bazoidām ogļēm būs mazāka nekā no tīriem sāļu šķīdumiem. Šādu samazināšanos Liepiņa un Strachova novēroja CuCl_2 , FeCl_2 un PbCl_2 maisījumos ar HCl un KCl .

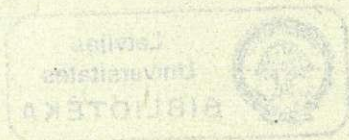
No visa teiktā izriet, ka virsas reakciju, vai ķīmiskās adsorbēcijas pētišanā darbīgo masu likuma un fažu likumības lietošana ir vispareizākais ceļš, kas noved pie pareizas ogles un elektrolītu sarežģītās iedarbības izprašanas.

Pēc analogijas tas pats attiecināms arī uz citiem adsorbentiem, kuru virsā atrodamas ionogenas grupas, kas atdala OH^- vai H^+ — ionus.

Ši analogija var sniegties ļoti tālu un attiekties ne tikai uz visdažādākiem neorganiskiem objektiem, kā, piem., uz metāla oksidēšanu, bet arī uz organiskiem, tāpat arī bioloģiskiem objektiem, kuru dzīvības parādības tāpat tiek regulētas ar stingri noteiktu elektrolītu sastāvu, vides pH un noteiktu skābekļa parciālo spiedienu.

Var domāt, ka procesi, kas norit dzīvnieku un stādu organismos, ir ļoti līdzīgi tiem, kurus mēs apskatījām fažu robežvirsās, un ka tie pakļauti tiklab fažu likumībai, kā arī darbīgo masu likumam.

Fizikalās ķīmijas laboratorija.



L I T E R A T U R A.

1. Hitchcock — J. Am. Ch. Soc. **48**, 2870 (1926).
2. Schwab — Erg. d. exakten Naturwiss. **7**, 276 (1928).
3. Schwab u. Pietsch — Z. ph. Ch. (B) **1**, 385 (1929).
4. Weidenhagen u. Landt — Z. ver. dtsch. Zuckerind. **80**, 25 (1930).
5. Dunkan — Z. ph. Ch. (A) **187**, 314 (1940).
6. Бурштейн и Фрумкин — Доклады Академии Наук СССР **32**, 327 (1941).
7. Langmuir — Phys. Rev. **2**, 331 (1913); **6**, 79 (1915); **8**, 149 (1916).
8. Schilow — Koll. Zeit. **52**, 107 (1930).
9. Ruff — Trans. Far. Soc. **34**, 1024 (1938).
10. Lepin u. Strachowa — Acta physicochimica URSS **10**, 175 (1939).
11. Lepin u. Strachowa — Acta physicochimica URSS **21**, 1089 (1946).
12. Schilow u. Tschmutow — Z. ph. Ch. **133**, 188 (1928); **148**, 233 (1930)
Bretschneider — Z. ph. Ch. (A), 159, 436 (1932);
Lepin — Phys. Zt. Sowjetun. **4**, 282 (1933).
13. Burstein, Frumkin u. Lawrowskaja — Z. ph. Ch. **150** (A) 418 (1930).
14. Blench u. Garner — J. Ch. Soc. 1288 (1924).
15. Lepin u. Strachowa — Z. ph. Ch. (A) **173**, 129 (1935).
16. Гапон — Журнал общей химии **I**, 144, 153, 159, 666, 669 (1923).
17. Lepin u. Strachowa — Z. ph. Ch. (A) **176**, 303 (1936).
18. Schilow u. Lepin — Z. ph. Ch. **94**, 25 (1920).
19. Carr, Freundlich u. Sollner — J. Am. Ch. Soc. **63**, 693 (1941).

О приложении правила фаз и закона действующих масс к поверхностным химическим реакциям.

Сорбционное равновесие, к которому приводят поверхностные химические реакции, должно подчиняться, как и всякое химическое равновесие, правилу фаз и закону действующих масс. В случае адсорбции электролитов на беззольном активированном угле в атмосфере кислорода (воздуха), которую можно рассматривать как реакцию обмена между электролитом и ионогенными группами, образующимися на угле при его поверхностном окислении, — применение правила фаз приводит к возможности установления общего числа параметров, определяющих конечное состояние системы. В это число входит удельная поверхность адсорбента (S_{yg}), температура (T), парциальное давление кислорода (P_{O_2}), концентрация электролита (c) и концентрация водородных ионов раствора (pH среды).

Таким образом, в общем случае величина сорбции одного из ионов электролита при постоянстве всех прочих параметров (S_{yg} , T , P_{O_2}) должна зависеть не только от концентрации сорбируемого иона, но и от pH среды. А совпадение изотерм сорбции и десорбции может быть лишь тогда, когда изотермы являются в то же время и изо — pH — кривыми, в противном случае появляется невоспроизводимая при повторном цикле сорбции-десорбции гистерезисная петля.

Функциональная зависимость между параметрами вытекает из закона действующих масс, если рассматривать устанавливающееся равновесие, как сложное, состоящее из отдельных простых равновесий, при чем величина S_{yg} имеет постоянное значение, а, следовательно, постоянным является и максимальное число активных участков поверхности.

В первом приближении эти участки можно рассматривать, как энергетически однозначные. Имеющиеся опытные данные по сорбции из нейтральных растворов вполне удовлетворительным образом укладываются в теоретические соотношения, выводимые из закона действующих масс.

В частном случае сорбции кислот и гидролизованных солей, при которой величина сорбции анионов равна величине сорбции катионов, число степеней свободы сокращается, и график сорбции-десорбции характеризуется наличием вполне воспроизводимой гистерезисной петли.

При сорбции на угле солей тяжелых металлов, с катионами комплексообразователями, добавка к раствору кислот или нейтральных солей вызывает уменьшение величины сорбции аниона в результате образования сложных комплексов в растворе. Все эти факты легко поддаются количественной обработке с точки зрения правила фаз и закона действия масс.

С указанных выше позиций могут быть рассмотрены очевидно, и другие случаи поверхностных реакций обмена, как напр. взаимодействие белков с кислотами, щелочами или солями, а также поведение металлов и их окислов в растворах электролитов, словом все те случаи, когда на поверхности твердого тела имеются ионогенные группы или радикалы, способные к обмену на ионы электролита.

L. Liepiņa.

Par fažu likumības un darbīgo masu likuma lietošanu molekularās adsorbcijas procesos.

Iepriekšējā rakstā no fažu likumības un darbīgo masu viedokļa apskatītie adsorbcijas gadījumi uz cietiem ķermeņiem pieskaitāmi adsorbcijas procesu grupai, kam par cēloni ir virsas ķīmiskās reakcijas. Tās cietu elementaru ķermeņu virsā rada ionogenas grupas, kas var iesaistīties turpmākās ķīmiskās virsas reakcijās, piem. elektrolītu šķīdumā ionu apmaiņas, kas arī savukārt ir pakļautas fažu likumībai un darbīgo masu likumam.

Rodas jautājums, vai šo ķīmiskā līdzsvara divu pamatlikumu ietvaros var interpretēt arī molekularās parādības, kurām par cēloni ir *van der Vals*a (Waals) spēki un ko bieži sauc par „fizikālu“ adsorbciju, piem. gāzu, tvaiku un neelektrolītu adsorbciju uz ogle.

Apskatisim pēdējo gadījumu, kas ir sarežģītāks šķīdinātāja klātienēs dēļ. Lai noteiktu komponentu skaitu šādā sistēmā, iedomāsimies, ka viela, kas novietojas šķīdinātāja tilpumā un adsorbcijas tilpumā, līdzsvara sasniegšanas gadījumā atradīsies trijos dažādos stāvokļos, jo ikkatrā tās molekula atradīsies: 1) citu tādu pašu molekulu iedarbības laukā, 2) šķīdinātāja iedarbības laukā un 3) adsorbenta iedarbības laukā. Tādā kārtā mums ir pavisam piecas vielas (ieskaitot šķīdinātāju un adsorbentu). Šim piecām vielām jābūt savā starpā saistītām vismaz ar diviem vienādojumiem, no kuriem viens noteic līdzsvaru starp molekulām šķīdumā un otrs — līdzsvaru starp molekulām šķīdumā un adsorbcijas tilpumā.

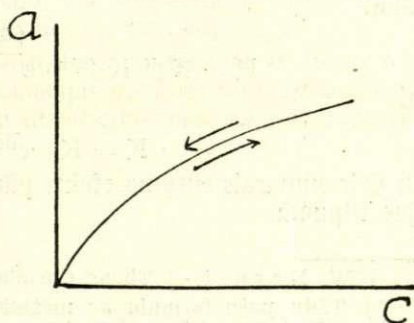
Tādā gadījumā mums būs trīs komponentu sistēma, kurā trīsfāžu (adsorbents, gāze, šķīdums) gadījumā jābūt divām brīvības pakāpēm.

Kā mainīgie lielumi šē parādās: temperatūra (T), koncentrācija tilpumā C_A un koncentrācija virsā kārtā (adsorbciju tilpums) a_A . Tādā kārtā šis beidzamais lielums — adsorbētais daudzums — ir divu variāblo lielumu funkcija

$$a_A = f(C_A, T).$$

Ja $T = \text{const.}$, a_A ir noteikts tikai ar koncentrāciju tilpumā. Adsorbcijai jābūt pilnīgi apgriezeniskai, t. i., lieluma a_A pieaugšana vai samazināšanās var tikt sasniegta vienkārši paaugstinot vai samazinot C_A nozīmi.

Funkcionālā sakarība starp a_A un C_A var tikt atvasināta, pieņemot: 1) ka šķīdinātāja stāvokli viela var asociēties un solvēties un 2) ka pārejot no šķīdinātāja stāvokļa adsorbētā, vielai jādesolvējas un no jauna jāsakārtojas noteiktā veidā adsorbenta virsā.



1. zīm.

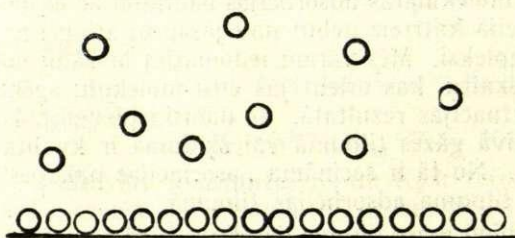
2) Par daudzām gāzēm ir zināms, ka virs noteiktas temperatūras to adsorb-
cija noris saskaņā ar H e n r i likumu, kā, piem.:

Gāze	n/m	t ^o C	
Argons	1	> 48 ^o	} pēc Homfreja datiem
N ₂	1	> 100 ^o	
CH ₄	1	> 182 ^o	
CO ₂	1	> 182 ^o	
H ₂	1	> 79 ^o	} pēc Titova datiem
N ₂	1	> 80 ^o	
CO ₂	1	> 150 ^o	

3) Beidzot mēs arī zinām, ka daudzos gadījumos eksponentu adsorbcijas
formula nav neatkarīga no koncentrācijas. Šī formula ir lietojama tikai zināmā
noteiktā koncentrāciju intervālā.

Parasti, pieaugot koncentrācijai, n/m samazinās, bet, koncentrācijai samazi-
noties, tā tuvojas v i e n a m. Lieluma n/m maiņu var izskaidrot ar molekulu
asociācijas pakāpes maiņu, pieaugot koncentrācijai.

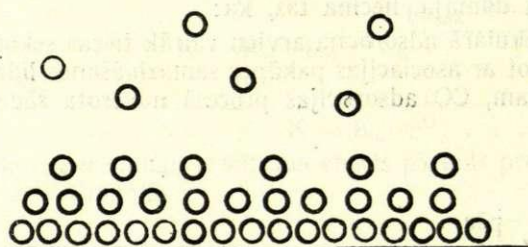
Tādā kārtā agrāk apskatītajām adsorbcijas ainām varētu pievienot vēl vienu,
kas pamatojas uz adsorbcijas procesa interpretāciju kā sadalīšanās procesu.



Molekulas novietotas mono-
molekulari (Langmuir).

2. zīm.

Adsorbcija pēc Langmuira.

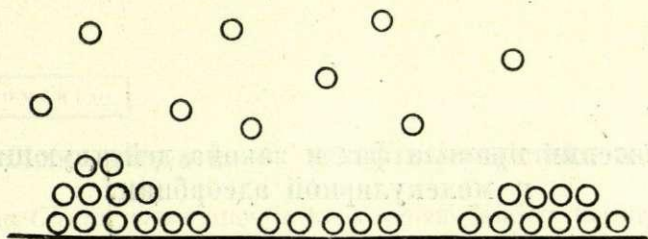


Molekulas novietotas difuzas
joslas veidā (Polani).

3. zīm.

Adsorbcija pēc Polani.

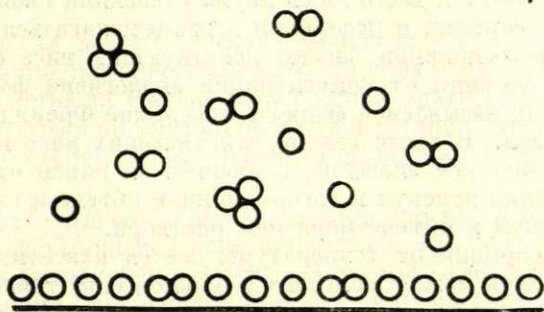
Molekulas novietojas polimolekularu joslu veidā ar dažādu skaitu molekularu kārtu (Brunauer, Teller, Emmet).



4. zīm.

Adsorbcija pēc Brunauera, Emeta un Telera.

Molekulas novietojas joslā, kas vispārīgā gadījumā izveidojusies no kompleksiem ar citādu asociācijas pakāpi nekā apkārtējā vidē.



5. zīm.

Fizikalās ķīmijas laboratorija.

Лепинь Л.

О приложении правила фаз и закона действующих масс к молекулярной адсорбции.

Чтобы уложить в рамки правила фаз и закона действующих масс случай „молекулярной адсорбции“ (не сопровождаемый осложнениями, вроде капиллярной конденсации), этот вид адсорбции можно рассматривать как процесс, при котором, аналогично распределению вещества между двумя растворителями, происходит изменение в составе молекулы (изменение в степени ассоциации или полимеризации) при переходе вещества из объема пара или раствора в адсорбционный объем (адсорбционное пространство). Анализ такого случая с точки зрения правила фаз приводит к выводу, что при установившемся равновесии и при заданной удельной поверхности, система характеризуется всего лишь двумя степенями свободы, а следовательно, изотермы сорбции и десорбции должны налагаться одна на другую.

Выводимая на основании закона действующих масс формула зависимости величины сорбции от концентрации аналогична формуле распределения, а также так называемой формуле адсорбции Фрейндлиха, т. е. имеет показательный член. В свете закона действующих масс показатель имеет определенное физическое значение, а именно: он равен отношению между степенью ассоциации молекул в адсорбционном объеме и степенью ассоциации тех же молекул в объеме пара или раствора.

Зависимость сорбции от температуры дается известным термодинамическим соотношением между константой равновесия, температурой и тепловым эффектом процесса, который в данном случае соответствует теплоте сорбции, уменьшенной на величину теплоты ассоциации в растворе (в паре).

Вырисовывающаяся на основе полученных выводов физическая картина молекулярной адсорбции отличается от ранее предложенных в том отношении, что в ней учитывается факт ассоциации молекул, как в адсорбционном пространстве, так и в объеме жидкости, на что обычно не обращается внимание.

Так как степень ассоциации может изменяться с концентрацией, то показатель формулы распределения, являясь функцией от концентрации, может считаться постоянным лишь в узком интервале концентраций. Поэтому вид изотерм молекулярной адсорбции может быть весьма различен в различных случаях, что в действительности и наблюдается.

Лаборатория физической химии.

E. Svirlovskis

Par *Cicuta virosa* L. — velna rutka ķīmisko sastāvu.

Kaut gan *Cicuta virosa* augs ir kopš seniem laikiem lietots dziedniecībā, tomēr pētījumu rezultāti par tā sastāvu ir tik pretrunīgi, ka der atkal no jauna pievērsties šā auga sastāva pētīšanai. Tas pamudināja arī mūs nodarboties ar to.

Velna rutks ir izplatīts arī Latvijas PSR un aug mitrās vietās. Tautas dziedniecībā tas lietots pret tūsku, galvas sāpēm un arī pret prusakiem. Ir minēti gadījumi, kad ar velna rutku saindējušās govīs. Arī pie mums ir bijuši tādi gadījumi. Ka govīs sevišķi kāras uz *Cicuta virosa* zemesstumbriem, nācies arī mums novērot. Ko sengrieķi un romieši saukuši par „C i c u t a“, grūti uzzināms, bet ka tāds augs viņiem ir bijis pazīstams, liecina izteiciens „cicutam bibere“ vai „koneion pinein“.

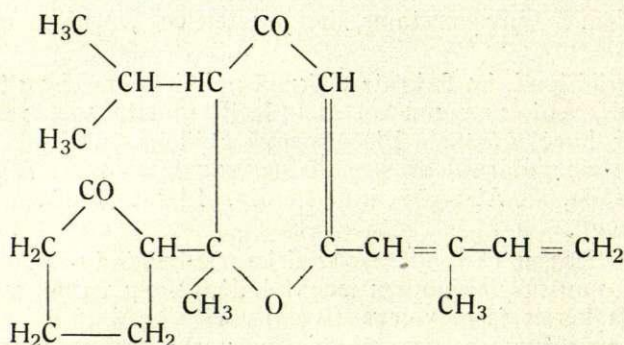
Ir aizrādījumi, ka Sokrats cietumā noindēts ar C i c u t a sulu, jo Senekas izteiciens „Cicuta magnum Socratem fecit“ un citas vietas norāda uz to. Tomēr simptomi, kurus apraksta Platons savā Faidonā, sakrīt ar *Conium* saindēšanās simptomiem: motorisko un sensiblo nervu galu paralīzi. Arī izteiciens „koneion pinein“ rāda, ka Atenās šī inde lietota. Platons indi sauc vienkārši par „to pharmakon“.

Kas attiecas uz *Cicuta virosa* ķīmisko sastāvu, tad pēc A n k u m a (Ankum)¹ bezpanākumu mēģinājumiem izdalīt indīgo vielu vairāk vai mazāk tīrā veidā, pie darba ķeries farmakologs B e m s (Boehm)². Viņš novērojis, ka *Cicuta virosa* zemesstumbra novārijumi fluorescē, kas norādot uz umbelliferonu. Autors tomēr saka, ka umbelliferons līdz šim esot konstatēts, vienīgi destilējot čemurziežu sveķus, bet ne kā genuina sastāvdaļa.

Lai dabūtu indīgo vielu, B e m s (l. c.) apstrādājis auga zemesstumbus ar eteri un ieguvis pabiezu masu, kuras 5—10 miligramu pietiek, lai noindētu vardi. Tīrīdams šo masu, autors ieguvis ļoti indīgu sveķainu stīgru amorfu masu, ko viņš nosaucis par *cikutoksinu* (cicutoxinum). 2—3 miligrami šīs vielas nogalina vardi, vai 0,05 g ievadītas per os ir letālā deva uz 1 kg kaķa svara, bet intravenozi pietiek pat ar 0,007 g. B e m a mēģinājumi rāda, ka cikutoksina etera vai alkohola šķīdinājumi parastā temperatūrā patur savu indīgumu gadiem. Autors iegūto vielu neuzskata par ķīmisku individu, bet gan par mīkstsveķi. Dabūto vielu vai arī drogas izvilcumu B e m s (l. c.), T r o j a n o v s k i s³, H e u b e l s⁴ un V i k ņ e m s k i s (Wikszemski)⁵ ir izmēģinājuši ar vardēm un siltasiņu dzīvniekiem. B e m a mēģinājumi ir parādījuši, ka *Cicuta* radītie saindēšanās simptomi ne ar ko neatšķiras no pikrotoksina radītajiem simptomiem. B e m s un T r o j a n o v s k i s min, ka, uzšķēržot dzīvniekus, viņiem nekad neesot izdevies konstatēt patoloģiskas pārmaiņas audos, piem.: barības traktā neesot novērotas gastroenterita pazīmes. Pēc šo autoru domām inde esot tipiski neurotropa. Ka tādas pārmaiņas tomēr notiek, ir pierādījuši vēlākie darbi. Tā, piem., R. A d e l h e i m a⁶, C. A m s l e r a, V. N i k o l a j e v a un E. R e n č a pētījumi ar dzīvniekiem rāda, ka cikutoksins ir vazoneurotropa

inde, kas jau mazās devās rada encefalītu, limfocitāro meningītu un deģeneratīvas pārmaiņas un iekaisuma procesu asinsvadu sienās. Minētie autori vēl atraduši, ka toksiskas dabas bojājumus smadzenēs rada arī *Spiraea ulmaria* un *Alisma plantago* augi. V. J. Skvorcovs^{6a} piešķaita *Cicuta virosa* pikrotoksīna grupai un min, ka ciklotoksīns jau mazās devās iedarbojas uz medulla oblongata. Tas ir inde, kas rada krampjus.

No jaunākajiem darbiem par *Cicuta virosa* sastāvu minams *Jakobsona* (C. Jacobson)⁷ darbs. Šis autors ieguvis ciklotoksīnu no svaigiem samaltiemi zemesstumbriem, izvelkot tos istabas temperatūrā ar eteri. Pēc etera notvaicēšanas autors atlikumu šķīdinājis nelielā daudzumā absolūta alkohola un iegūto alkohola šķīdinājumu pa pilienam ielējis aukstā (6—10°) petroleterī, pie kam radušās dzeltenas amorfās nogulsnes, kuras izmazgājis ar petroleteri. *Jakobson*s savu ciklotoksīnu uzskata par ķīmisku individu ar molekularo svaru 302,21 un empirisko formulu $C_{19}H_{26}O_3$. Šī viela viegli šķēļoties resp. polimerizēoties. Ātri sildot, ciklotoksīns sākot sadalīties 100° temperatūrā, bet karsējot 120—148° temperatūrā izdaloties gāzveida viela. Ciklotoksīnam esot alkohola īpašības, jo tas acetilēdamies pievienojot 2 acetilgrupas. Ciklotoksīna molekūlā, kā rāda autora uzstādītā formula, ietilpstot γ -pirona un ciklopentanona gredzeni.



*Jakobson*s saka, ka ciklotoksīns strauji sadaloties, ja nākot sakarā ar alkoholu, sevišķi sildot. Turpretim *Bems*, kā jau teikts, min, ka alkoholiski ciklotoksīna šķīdinājumi esot ļoti pastāvīgi. Pēc *Jakobsona* domām ciklotoksīna svina sāls esot oksonija tipa.

Eksperimentālā daļa.

Mūsu mēģinājumiem par izejmaterialu lietojām 25—35° temperatūrā žāvētus un pulverizētus *Cicuta virosa* zemesstumbus ar saknēm. Augi ievākti jūnijā Lielauces ezermalā. Lai gūtu ieskatu *Cicuta virosa* sastāvā, 10 g pulvera Soksleta aparatā izvilcām pakāpeniski ar petroleteri, eteri, 90° alkoholu un beidzot ar ūdeni. Petroleteri pārgāja 7,03%, eteri 1,5%, spirtā 4,98%, ūdeni 13,52%; pelnu ūdens izvilcuma atlikumā bija 4,0%. Pēc šī iepriekšējā mēģinājuma lielāki pulvera daudzumi (2 kg) tika izvilkti perkulatorā pakāpeniski ar petroleteri, eteri un ar 95° alkoholu.

Petroletera izvilcums.

Šinī izvilcumā varētu pāriet lipīdi, eteriskā eļļa, daļa sterīnu, krāsvielas, sveķi un, kā *Bems* domā, daļa ciklotoksīna. Izvilcums bija zaļgāndzeltenš un vāji skābs. Šķīdinātāju notvaicējot, no atlikuma izdalījās kristāli, kas rūpīgi tika izmazgāti ar pentanu un aukstu petroleteri, vairākkārt pārkristalizēti

no karsta 70% alkohola un atkrāsoti ar ogli. Kristali (0,2%) bija bez krāsas, bez smakas un bez garšas, garas stikla vatei līdzīgas adatas; tie labi šķīda etiķesterī, benzolā un eterī, bet grūti pentanā un petroleterī. Kušanas temperatūra 118—118,5°. Polarizācijas mikroskopā kristaliem bija vāja interference. Šie kristali tālākā darba gaitā nosaukti par „petroletera kristaliem“.

Pēc petroletera kristalu izmazgāšanas ar pentanu un petroleteri, mazgājami šķidrums tika filtrēti, ietvaicēti un atlikums apziepots ar 5% alkoholisku kalijhidrāta šķīdinājumu. Pēc alkohola galīgas notvaicēšanas melno viskozo atlikumu, kam bija stipra pretīga smaka, šķīdinājam ūdenī un šķīdinājumu pēc atdzišanas izskalojām ar eteri. Etera izvilkums, kura saturā bija neapziepjamā daļa (sterīni, augstvērtīgi alkoholi un parafīni), pēc etera notvaicēšanas deva atlikumu, no kura izdalījās heksagonālas plāksnītes un garas adatas. Kristali tika pārkristalizēti no karsta alkohola un beidzot no etiķestera. Mēģinājumi atdalīt abas kristalu formas neveda panākumus. Noteicot kušanas temperatūru Koflera aparatā zem mikroskopa, adatas kusa 130—133°, bet plāksnītes 144—146° temperatūrā.

Vielu maisījums deva sterīnu reakcijas un ar digitonīnu — digitonīdu. Spriežot pēc kušanas temperatūras, viena no vielām varētu būt H e s e s (Hesse) fitosterīns.

Sterīnu acetilēšana. 0,2 g sterīnu maisījuma tika acetilēti. Iegūtais acetilprodukts bija spīdīgas plāksnītes un lapiņas. Pārkristalizējot no metilalkohola un etiķestera, lapiņas kusa 117—118° temperatūrā, bet plāksnītēm, kurām nebija iespējams precīzi noteikt kušanas temperatūru, kušanas līnija bija apmēram 125—130°.

Sterīnu digitonīds. 0,1 g sterīnu maisījuma un 0,1 g digitonīna, katru atsevišķi, šķīdinājam siltā 95% alkoholā. Šķīdumus sajaucot, radās balta digitonīda nogulsnes. Iegūto digitonīdu sadalījām abos komponentos (digitonīnā + sterīnos) pēc Šenheimerā (Schönheimer)⁸ un H. Dama metodes. No digitonīda atšķēltos sterīnus pārkristalizējot no metilalkohola un tad no etiķestera, kristalus iegūt neizdevās.

Minētajiem „petroletera kristaliem“ ir šādas īpašības:

1. Kristali nedod sterīnu reakcijas.
2. Tie neacetilējas, tātad to saturā nav OH grupu.
3. L a s e ņ j a (Lassaigne) reakcija uz N ir negatīva.
4. Ar 5%-gu KOH ūdens šķīdinājumu viela neapziepojas.
5. Kristalus šķīdinot tetrachlorogleklī un šķīdinājumam piepilinot dažus pilienus bromā un sildot, kamēr brīvais Br ir izgarojis, iegūst stīgru, vilkanu, bezkrāsas masu, kas lēni sacietē dzidrā amorfā masā.
6. Hidrolizējot ar 5%-gu sērskābi kristali nemainās un nedod zaļu fluorescenci, kas norāda uz to, ka kristali neatšķēļ umbeliferonu.
7. Ar Felingā šķīdumu ilgāku laiku vārot, kristali to nereducē.
8. Nešķīst aukstā olīveļļā, bet viegli karstā.
9. Sublimējas Edera aparatā 147—150° temperatūrā, dodami eļļainus sublimātus, kas pēc vairākām dienām pārvēršas kristalu dendridos.
10. Nav indīgi: 0,93 g uz 1 kg vardes svara nenonāvē vardi.
11. Kristalu kušanas temperatūra ir 118°.

Izdarot mikroelementāro analīzi ar kristaliem, kas pārkristalizēti no petroletera, iegūti šādi dati:

$$\begin{aligned} C &= 69,92\% \\ H &= 5,79\% \end{aligned}$$

No 70% alkohola pārkristalizētie kristali deva šādu C un H attieksmi:

$$C = 69,91\%$$

$$H = 5,75\%$$

Pienemot, ka vidēji $C = 69,915\%$ un $H = 5,77\%$, skābekļa saturs būtu 24,31%.

Kā redzams, no 70% alkohola pārkristalizēto kristalu saturā nav kristalizācijas ūdens. Uz to norāda arī kušanas temperatūra, kas abos gadījumos ir 118°.

E t e r a i z v i l k u m s.

Pēc izvilkšanas ar petroleteri un Cicuta pulvera izžāvēšanas, pulveris perkolatorā tika apstrādāts ar eteri. Šinī frakcijā varēja pāriet sveķu dabas vielas, alkaloidi, glikozīdi, daļa mīcētājielvielu, vaski, cikutoksins u. c.

Etera izvilkums bija manāmi tumšāks par petroletera izvilkumu; tas bija taukains, skābas reakcijas, ar asu, rūgtu garšu. Pēc etera notvaicēšanas no etera izvilkuma atlikuma sāka izdalīties balti kristali un amorfi gabali (kr. un am.). Atlikums tika apstrādāts ar petroleteri, pentanu un eteri, un filtrēts.

Pēc šķīdinātāju izgarināšanas istabas temperatūrā filtrats deva atlikumu (jēlcikutoksina frakcija), kas bija stīgra, ar asu pretīgu rūgtu garšu un vāji skābas reakcijas. Pretēji Jakobsona cikutoksīnam šīs frakcijas 95% alkohola šķīdinājums ar 2% $Ba(OH)_2$ ūdens šķīdinājumu nedeva zaļas, bet gan prāvas sarkanbrūnas nogulsnes. Šī frakcija nedeva Franšimona (Franchimont), Cu-acetata un Štorcha — Moravska (Storch-Morawski) (etiķskāb. anhidrīds + SO_3) viol. reakciju uz sveķu skābēm, no kā var secināt, ka atlikumam nav spilgtas sveķu dabas.

„Jēlcikutoksina frakciju“ apstrādājot ar petroleteri, iegūts filtrats, kas ietvaicēts deva zaļganmelnu ziedes konsistences masu, kura nosaukta par „cikutoksina petroletera frakciju“.

Mēģinājumi iegūt cikutoksina Cu, Pb, Cd savienojumus deva negatīvus rezultātus.

Pamatodamies uz E. Svagra (pēc Chem. Zentralbl. 1924, II, 676. lap.) aizrādījumiem, ka cikutoksina svina sāls šķīst ūdenī, bet nešķīst absolūtā alkoholā, daļu iegūtās jēlcikutoksina frakcijas šķīdinājumā 98% alkoholā un šķīdinājumam piepilinājumā neitrālu svina acetata šķīdinājumu 70% alkoholā; stāvot izdalījās brūnas nogulsnes (nogulsnes n), kurās otrā dienā nofiltrējām un izmazgājām ar 70% alkoholu. Svinu no nogulšņu filtrata nodalot ar H_2S , filtratu izkratījām ar eteri. Pēc etera nodalīšanas iegūts dzidrs sveķains atlikums ar ļoti stipru sūru smaku. Atlikums nosaukts par „cikutoksina frakciju I“.

Pārslainās nogulsnes (n) sajaucām ar ūdeni, šķēlām ar H_2S , radušos PbS nofiltrējām un filtratu izskalojām ar eteri. Etera izvilkumu iegarinot, dabūjām dzidru tumšbrūnu atlikumu — „cikutoksina nogulsnes“.

Ar abiem atlikumiem „cikutoksina frakciju I“ un „cikutoksina nogulsnēm“ izdarīti mēģinājumi ar vardēm (sk. I tabulu).

Filtratu pēc cikutoksina nogulšņu un pēc sēra nodalīšanas izskalojām ar eteri. Pēc šķīdinātāja notvaicēšanas palika niecīgs bāli dzeltens taukains atlikums „cikutoksina frakcija II“. Šo frakciju apstrādājām ar karstu ūdeni, šķīdumu izlaidām caur vati un izmēģinājām ar vardēm („cikutoksina frakcija III“).

Kas attiecas uz etera izvilkuma kristaliem un amorfo vielu, tad tie deva Franšimona un Štorcha — Moravska reakciju. Kristali tika tīrīti, pārkristalizējot no alkohola un benzola un atkrāsojot ar ogli. Iegūtās

baltās adatas kusa 138—139^o temperatūrā un nedeva vairs reakcijas uz sveķu skābēm. Pēc acetilēšanas viela vairs nebija kristaliska un kusa robežās starp 94 un 96^o. Etera izvilkuma kristāli nedeva sterīnu reakciju un nebija indīgi: 0,80 g uz 1 kg vārdes svāra vārdi nenonāvēja.

Alkohola izvilkums.

Pēc apstrādāšanas ar petroleteri un eteri un etera atlieku notvaicēšanas *Cicuta virosa* pulveris tika izvilkts ar karstu 90% alkoholu. Izvilkums papriekš tika ietvaicēts vakuumā, pēc tam uz radiatora. Atlikuma sastāvā bija ūdeņaina daļa un tumšbrūna sveķaina plastiska masa, kura tika izmazgāta ar aukstu ūdeni. Ūdeņaino daļu, kā arī mazgājamās ūdeņus apvienojām un filtrējām. Filtrāts bija stipri iesarkans sāļaini saldens šķidrums ar neitrālu reakciju. Tanī nebija alkaloidu, tas nedeva reakcijas uz mīcētājvielām, stipri reducēja Felinga šķīdumu, grieza polarizācijas plāknī 100 mm stobrā + 2005', bet pēc inversijas + 1015'. Šķidrums deva Seļivanova reakciju (HCl + rezorc.) uz levulozi, tanī bija ap 0,4% rūgt spējīga cukura, un tas deva fenilozāzonu ar kušanas temperatūru 210^o.

No sācītā izriet, ka šķidrums saturā ir levuloze un glikoze, kā arī invertēties spējīgs cukurs.

Alkohola izvilkuma ūdenī nešķīstošā sveķainajā daļā bija sveķi.

Cicuta virosa lapu petroletera izvilkums.

Lai gūtu ieskatu par *Cicuta virosa* lapu sastāvu, it sevišķi par to, vai arī lapās ir no zemesstumbra izdalītie kristāli, to pulveris tika perkulatorā apstrādāts ar petroleteri. Pēc izvilkuma iegarināšanas tika iegūts ziedes konsistences zaļganbrūns atlikums ar īpatu smaku un rūgtu garšu. Šis atlikums tika apstrādāts ar aukstu petroleteri un tanī neizšķīdusi daļa nofiltrēta. Uz filtra palika gaiši brūna kristālu masa, kas vairākkārt tika izmazgāta ar aukstu petroleteri. Petroleteri neizšķīdusī kristālo masu apstrādājām ar siltu pentānu, kurā daļa šķīda, bet lielākā daļa palika uz filtra kristāiskas masas veidā. Šo masu šķīdinājām karstā 70% alkoholā, atkrāsojām ar ogli un karstu filtrējām. Atdziestot izdalījās divējāda veida kristāli: vieni — bezkrāsas prizmas, otri — dzeltenu adatu veidā. Kristālu maisījumu pārkristalizējām no 95% alkohola, tad no etiķetera. Atdalīt kristālu vielu vienu no otras neizdevās; vieni kristāli kusa 117—118^o, otri — 122—125^o temperatūrā.

Kā no kušanas punkta redzams (117—118^o), tad pirmie kristāli pieder pie vielas, kas izdalīta arī no *Cicuta virosa* zemesstumbriem.

Mēģinājumi ar vārdēm.

Lai pārliecinātos, kurai no iegūtajām frakcijām vai vielām piemīt toksiskas īpašības, tika izdarīti mēģinājumi ar vārdēm. Šiem mēģinājumiem lietojām mīnēto frakciju šķīdumus 25% alkoholā vai arī emulsijas un iešļircinājām tos vārdei krūšu limfas maisīnā.

Iešļircināšanai lietotie šķidrums bija pagatavoti šādi: no frakcijām, kas šķīda 95% alkoholā, tika sagatavoti koncentrētāki šķīdinājumi, kas īsi pirms iešļircināšanas tika atšķaidīti ar ūdeni līdz vajadzīgajai koncentrācijai ar tādu apsvērumu, lai šķīdumā būtu ne vairāk par 25% alkohola.

Mēģinājumu rezultāti redzami I tabulā.

1. tabula.

№№ p. k.	Frakcija	Vielas svars uz g vārdes svara	Vārdes svars gramos	Kad iešjircin. h un '	Iedarbības simptomi un laiks
1.	Jēlcikutoksina frakcija	0,0008	32,0	10 h	10 h 10' krampji 10 „ 25' varde apkri- tusi 10 „ 35' nobeigusies
2.	Cikutoksina frakcija I	0,0002	30	10 h 10'	10 h 40' varde nobei- gusies
3.	Cikutoksina frakcija II	0,0003	31	10 h 20'	10 h 30' varde stīva 10 „ 50' nobeigusies
4.	Cikutoksina frakcija III	0,00024	42	10 h 22'	10 h 32' krampji 10 „ 50' nobeigusies
5.	Cikutoksina frakcija petroletera izvilkumā	0,00055	36	10 h 17'	10 h 50' vēl reagē 11 „ 15' nobeigusies
6.	Cikutoksina nogulsnes (n)	0,00086	29	10 h 28'	pēc 2,5 st. vēl dzīva
7.	Etera frakcijas kristali	0,00083	30	10 h 32'	pēc 2,5 st. vēl dzīva
8.	Etera frakcijas kristalu sveķainā daļa	0,00092	27	10 h 40'	11 h 30' nobeigusies
9.	„Petroletera kristali”	0,00092	28	10 h 30'	pēc 2,5 st. vēl dzīva

Kā no tabulas redzams, *Cicuta virosa* indīgā viela pāriet visos minētajos šķīdinātājos, bet it sevišķi etera šķīdumā. Arī alkohola izvilkuma atlikums bija ļoti indīgs, kaut gan mazāk nekā etera izvilkuma atlikums.

Inde rada stipras krampju lēkmes, kuras iestājas drīz vien pēc iešjircināšanas. Vārdes nobeidamās sarāva priekšējās uz krūtīm un tādā stāvoklī sastinga.

Šai darbā piedalījās T. Ginters un K. Markovs, par ko viņiem izsaku pateicību. Pateicība pienākas arī prof. G. Vanagam, kura vadībā izdarīta mikroelementārā analīze.

Kopsavilkums.

Kaut gan *Cicuta virosa* (velna rutks) pazīstams jau sirmā senatnē un ir ne vienreiz vien bijis par pētišanas objektu, tomēr par tā sastāvu literatūras dati ir pretrunīgi.

Mūsu mēģinājumos *Cicuta virosa* zemesstumbra pulveris pakāpeniski tika apstrādāts ar petroleteri, eteri un ar alkoholu. Petroletera izvilkumu līdz $\frac{1}{3}$ ietvaicējot, jau sāka izdalīties diezgan daudz kristalu. Atlikums pēc petroletera notvaicēšanas bija netīri zaļgana kristalu masa. Apstrādājot to ar pentanu, aukstu petroleteri, karstu 70% alkoholu un ogli, tika iegūtas (0,2%) bezkrāsas garas, bez smakas un bez garšas, stikla vatei līdzīgas adatas (petroletera kristali),

kas labi šķīda etiķesterī, benzolā, eterī, bet grūti pentanā un aukstā petroleteri. Kristaliem bija šādas īpašības: 1) tie nedeva sterinu reakcijas, 2) nedeva acetilproduktu, 3) tanis nebija N, 4) to kušanas temperatūra bija 118—118,5°, 5) hidrolizējot ar 5% sērskābi, tie neizmainījās, 6) Felingā šķīdumu nereducēja, 7) Edera aparatā sublimējās 147—150° temperatūrā, 8) nebija indīgi vardei, 9) elementārā analizē deva šādus rezultātus: C — 69,91%, H — 5,75%, 10) tanis nebija kristalizācijas ūdens.

Arī no *Cicuta virosa* petroletera lapu izvilkuma tika izdalīti nupat minētie kristali.

Bez tikko minētajiem kristaliem no petroletera frakcijas tika izdalīti, kā parasts, sterini, kuru kušanas temperatūra 130—133° un 144—146°. Sterini deva ar digitoninu digitonidus.

Bez petroletera kristaliem un steriniem no petroletera izvilkuma tika iegūtas atsevišķas cikutoksina frakcijas, kuru toksicitāte pārbaudīta ar vardēm (sk. I tabulu).

No *Cicuta virosa* etera izvilkuma atlikuma iegūts neliels daudzums kristalu, kas kusa 138—139° temperatūrā, nedeva sterinu reakcijas, deva acetilproduktu ar kušanas temperatūru 94—96° un nebija indīgi vardei.

Cicuta virosa alkohola izvilkumā bija cukuri, daļa no kuriem deva pozitīvu S e j i v a n o v a reakciju un rūga, un kuru fenilozazons kusa 210° temperatūrā. Bez tam šai frakcijā bija sveķi un krāsvielas. Vēl tika iegūta cikutoksina frakcija, kuras toksicitāte redzama I tabulā.

No toksikoloģiskiem mēģinājumiem ar vardēm, kuru rezultāti redzami I tabulā, izriet, ka *Cicuta virosa* indīgā viela pāriet visos ekstrahcijai lietotos šķīdinātājos, bet it sevišķi etera izvilkumā. Šī viela jau īsā laikā rada stiprus krampjus vardei, kurai nobeidzoties, priekšējās ir savilkta uz krūtīm.

Toksiskā viela — cikutoksins kristalu veidā nav iegūts.

Farmakognozijas katedra

L I T E R A T U R A.

1. van A n k u m, Journ. f. prakt. Chem. Bd. CV, p. 151 (1868).
2. R. B o e h m, Archiv f. exper. Patholog. u. Pharmacol. Bd. V, p. 281 (1876).
3. T r o j a n o v s k y, Dorpat. med. Zeitschr. Bd. V, H 3 (1874), pēc R. B ö m a (l. c.).
4. H e u b e l, Diss. Dorpat (1875), pēc R. B ö m a (l. c.).
5. W i k s z e m s k i, Diss. Dorpat, pēc Jahresber. d. Pharmac. Bd. 10, p. 493 (1875).
6. R. A d e l h e i m un citi, Archiv f. Psychiatrie, Bd. 102, p. 439 (1934) un Bd. 108 (1938).
- 6a. В. И. С к в о р ц о в. Курс фармакологии. 1937.
7. C. J a c o b s o n, Journ. Amer. Chem. Soc. V. 37, p. 916 (1915).
8. S c h ö n h e i m e r u. D a m, Ber. dtsch. Chem. Ges. 1, 2957 (1933).

К вопросу о химическом составе *Cicuta virosa* L. (Вех ядовитый. Водяной болиголов.)

Несмотря на то, что *Cicuta virosa* (вех ядовитый—водяной болиголов) неоднократно подвергнут исследованию, все же литературные данные настолько разноречивы, что вопрос о его химическом составе далеко не выяснен. Это побудило и нас заняться исследованием этого растения.

В наших опытах порошок корневища *Cicuta virosa* последовательно обработан в перколяторе петролейным эфиром, эфиром и алкоголем. При сгущении петролейной вытяжки до $\frac{1}{3}$ объема, уже начали выделяться кристаллы. Остаток после удаления растворителя из вытяжки состоял из зеленоватой кристаллической массы. Эта масса обработана пентаном, петролейным эфиром, горячим 70% алкоголем и углем. Этим путем получены (около—0,2%) кристаллы в виде бесцветных, длинных, без вкуса, на подобие стеклянной ваты игл, почти не растворимых в пентане, трудно в холодном петролейном эфире, легко растворимых в уксусном эфире, бензоле и эфире. Свойство кристаллов следующее: 1. Кристаллы не давали реакции стерина. 2. Не ацетилировались. 3. Не содержали N. 4. Точка плавления 118°. 5. При гидролизе с 5%-ной серной кислотой не изменились и не появилась флуоресценция, что указывает на отсутствие умбеллиферона. 6. Не редуцировали при кипячении раствор Фелинга. 7. В аппарате Эдера сублимировались при 147—150°t. 8. Не оказались ядовитыми в опытах на лягушках. 9. Элементарный анализ дал следующие результаты: C — 69,91%, H — 5,75%. 10. Не содержали кристаллизационной воды.

Только что упомянутые кристаллы выделены также из *Cicuta virosa* листьев.

Кроме того из петролейной вытяжки *Cicuta virosa* корневищ получены стерины, которые с дигитонином давали дигитонид.

Без упомянутых кристаллов и стерина выделены отдельные фракции цикукотоксина, токсичность которых определена опытами на лягушках (см. таблицу 1).

От остатка эфирной вытяжки *Cicuta virosa* получено небольшое количество кристаллов с точкой плавления 138—139°. Кристаллы не давали реакции на стерины. После ацетилирования кристаллов получился продукт с точкой плавления 94—96°. Кристаллы не оказались ядовитыми при впрыскивании их растворов лягушкам.

Эфирная вытяжка содержала цикукотоксин, токсичность которого видна из таблицы 1.

Наконец, спиртовая вытяжка *Cicuta virosa* корневища содержала сахара, смолистые и красящие вещества. В эту вытяжку также переходил цикукотоксин.

Из опытов над лягушками, результаты которых видны из табл. I, следует что ядовитое вещество *Cicuta virosa* переходит во все фракции указанных растворителей, но по преимуществу в эфирную вытяжку. Вещество вызывает уже по истечении непродолжительного времени сильные судороги у лягушек, причем лягушка кончается прижавши передние ноги к груди.

Токсическое вещество — циккутоксин — в кристаллическом виде не получено.

Выделенные из петролейно-эфирной и эфирной вытяжки кристаллы не оказались ядовитыми для лягушек.

J. Maizīte.

Latvijas PSR ražotā saustvaices terpentīnēļa.

Sestā gadsimta sākumā Amidas ārsts un rakstnieks Aetijs (Aetius), kas dzīvoja Konstantīnopolē, apraksta empireimatisku eļļu pagatavošanu ar pārtvaicēšanu „uz leju“ — *destillatio per descensum*, kas pēc būtības ir saustvaice.

Šīs operācijas pirmsākumi, attiecoties uz koksnes apstrādāšanu, arī ir meklējami senā pagatnē. Mēs ar to sastopamies vispirms tais apvidos, kur saskaras slavu, ģermaņu un baltu ciltis. Latvijā uz to norāda daži vietu vārdi. Pēc krievu veciem rakstiem spriežot, Ķījeva jau 13. gadsimtā ir tirgojusies ar darvu, un diezgan liela nozīme ir bijusi darvai Novgorodas tirdzniecībā tai laikā, kad šai pilsētai bija sakari ar Hanzas savienību. Vēlākā laikā darvas tecināšana izplatījās pa visiem tiem apgabaliem Eiropā, kur aug sila priede, t. i. pa Krieviju, Poliju, Vāciju, Somiju, Skandināvijas un Baltijas valstīm. Krievijā sausa koka pārtvaice bija koncentrēta visvairāk četros rajonos.

Pirmais no tiem bija vakaru apgabals ar centru ap Minsku un apkārtējām gubernām — Viļņas, Grodņas un Mogiļevas.

Otrs ir ziemeļu apgabals, kur darvas rūpniecība koncentrēta lielāko tiesu Archangeļskas un Vologdas gubernā, it īpaši ap Šenkursku un Veļsku, Vagas upes rajonā.

Trešais rajons atrodas Uralu piegāzē, Vjatkas gubernas rajonā ar apkārtējiem Permas un Kazanjas gubernas apriņķiem. Te zināmu ietekmi uz sausu koka destilāciju ir atstājusi ogļu vajadzība Uralu kalnrūpniecībā.

Ceturtais rajons ir Viduskrievijas apgabals, it sevišķi Gorkijas un Kostromas gubernā.

Sākumā galvenie ražošanas produkti bija darva un ogles, vēlāk vērību sāka piegriezt arī koka etiķim un terpentīnēļai.

Pēdējā laikā nākusi klāt prasība, lai šie produkti būtu lēti, jo, piemēram, etiķūdeņa galvenās sastāvdaļas — etiķskābi, metilalkoholu un acetonu tagad var viegli sintezēt.

Terpentīnēļu mēs lietojam par šķīdinātāju, un tur nu to var viens vai otrs šķidrums aizstāt, bet, ja ir prasības pēc terpentīnēļas sastāvdaļām, it sevišķi pinēna, tad ir grūti atrast kādu citu vielu, kas varētu sacensties lētuma ziņā ar terpentīnēļu.

Par terpentīnēļu agrāk bieži sauca skuju koku balzamu — sveķu šķidro daļu, bet jaunākā laikā to visbiežāk sauc par terpentīnu un terpentīnēļas nosaukums palicis produktam, ko iegūst pie saustvaices¹⁾

No augstas temperatūras un skābēm it sevišķi cieš svarīgākā sveķu terpentīna sastāvdaļa — pinēns, polimerizēdamies vai arī pārvērždamies šķelšanās

¹⁾ Farmācijā arī vēl tagad skuju koku balzamu sauc par terpentīnu (Terebinthina) un no tā iegūto eterisko eļļu par terpentīnēļu (Oleum Terebinthinae).

produktos. Rodas arī koksnes šķelšanās produkti, kas stipri bojā iegūtās terpentīnēļļas krāsu un smaržu. To pa daļai izdodas novērst, izdarot sveķainas koksnes pārtvaicēšanu ar ūdens tvaikiem un vēlāk ekstrahējot kolofoniju. Tomēr liela daļa terpentīnēļļas vēl arvien tiek iegūta kā blakus produkts darvas ražošanā (tecinašanās). Skatoties pēc aparaturas, Padomju Savienībā laika gaitā ir izveidojušās trīs galvenās šķirnes: krāsns, retoršu un katlu terpentīnēļļa.

Pēc S. Gordona un T. Andrejeva¹ terpentīnēļļu standartnormas noteiktas ievērojot produkta krāsu un dzidrumu, īpatnējo svaru, refrakcijas koeficientu, viršanas temperatūru, bromskaitli un nepolimerizējamo atlikumu.

Strādājot terpenū ķīmijas laukā Tērbatas universitatē, šā darba autoram ievajadzējās lielākā daudzuma labā un kreisā pinena. Tos ar lielu optisko aktivitāti vispirms izdevās izolēt no grieķu un franču terpentīnēļļām. Pirmo eļļu iegūst no *Pinus halepensis*, un tāni ir labais pinens, kamēr franču terpentīnēļļā, ko dabū no *Pinus maritima*, kā zināms, ir kreisais pinens.

Radās doma, vai nevar arī uz vietas iegūt terpentīnēļļas ar abiem pineniem. Tas tiešām arī izdevās. Pētījumi parādīja, ka labs kreisā pinena izejmaterials ir Krimas priede — *Pinus laricio Pallasiana*², un sen jau ir zināms, ka mūsu parastajā priedē — *Pinus silvestris* ir labais pinens. Nelaime tikai tā, ka Krimas priede, vismaz toreiz, netika tehniski izmantota, un no parastās priedes terpentīnēļļa tiek iegūta tikai pēdējā laikā.

Izņemot nelielus daudzumus tā sauktās „sēra“ terpentīnēļļas, priekš dažiem gadiem Padomju Savienībā ražoja tikai saustvaices terpentīnēļļu, kurā, skatoties pēc ražošanas metodes, pinens ir lielākā vai mazākā mērā pārveidots.

Novērojumi tomēr rādīja, ka ir arī saustvaices terpentīnēļļa ar lielu optiski aktīva pinena saturu, kādu man, piemēram, atsūtīja no Kazanā apgabala.

Tāda saustvaices terpentīnēļļa tiek iegūta it īpaši tāda tipa krāsns, kur tiek notvaicēta tikai terpentīnēļļa, bet darva atsevišķās ierīcēs — retortēs vai katlos.

Strādājot Latvijas valsts universitatē, arī man ievajadzējās pinena, bet pirmie izmeklētie šejienes saustvaices terpentīnēļļas paraugi izrādījās bez kāda pinena satura. Tas mani pamudināja piegriezt vērību ar ūdens garaiņiem no sveķainas koksnes ražotai tā sauktajai koka jeb koksnes terpentīnēļļai, kuru jaunākā laikā biežāk sauc par koksnes terpenīnu.

Mēģinājumi deva labus rezultātus, un koksnes terpenīns tika ražots Latvijā arī rūpniecības apmēros. Kas attiecas uz īsto balzama terpenīnu, tad tas tika ražots Latvijā 1918.—1925. g., bet tad sveķu tecinašana no priedēm apstājās un tika atkal atjaunota tikai īsi priekš otrā pasaules kara. Pārbaude pierādīja, ka šī eļļa ir labas kvalitātes, tikai ne arvienu tā bija dabūjama tirdzniecībā.

Vēlākie novērojumi rādīja, ka Latvijā tiek ražota saustvaices terpentīnēļļa arī ar pinena saturu. Šis apstāklis, un līdztekus izdarītie pētījumi par priežu darvu, ierosināja tālākus pētījumus par saustvaices terpentīnēļļu ar nolūku noskaidrot tās sastāvu un iegūt pārskatu par tās īpašībām, lai izstrādātu varbūtējās normas.

Novērojumi uz vietas un literatūras dati rāda, ka Latvijas PSR saustvaices terpentīnēļļa tiek iegūta lielāko tiesu destilējot retortēs. Pastāv arī dažas krāsns. Divās fabrikās terpentīnēļļa tika iegūta, pārtvaicējot sveķainu koksni, galvenokārt priežu celmus, ar ūdens garaiņiem.

Ekspimentālā daļa.

Tuvāk tika izmeklēti četri saustvaices terpentīnēļļas paraugi. Tie tika ņemti pēc iespējas netīrītā veidā, lai pārtvaicējot varētu novērot zudumu. Priekš pārtvaicēšanas ar ūdens garaiņiem netīrītā eļļa tika neutralizēta ar sodu.

I paraugs.

I paraugs tika atsūtīts no fabrikas, kas atrodas netālu no Smārdes stacijas. Tas bija tumši brūns šķidrums ar asu nepatīkamu smaku. $d_{20^{\circ}} = 0,934$.

Pārtaicējot ar ūdens garaiņiem, iegūts 64,2% dzeltenas krāsas eļļas, kas, pieliekot potašu, dulķojas. Pēc izžāvēšanas ar sausu nātrija sulfātu eļļai $d_{20^{\circ}} = 0,882$; $\alpha_D = +10^{\circ}28'$.

II paraugs.

Pārtaicējot daļa terpentīnēļļas paliek darvā. Šād tad iegūst arī šo terpentīnēļļu kā blakus produktu piķa ražošanā. Pārtaicējot ar ūdens garaiņiem, ieguvām 5,9% destilāta ar šādām fizikalām īpašībām: $d_{20^{\circ}} = 0,923$; $\alpha_D = +5^{\circ}35'$.

Eļļa pārtaicējās: $151^{\circ}-155^{\circ} - 6,4\%$; $155^{\circ}-165^{\circ} - 6,4\%$; $165^{\circ}-180^{\circ} - 27,4\%$. Atlikums — 59,7%.

Tuvāk tika izmeklēta jau fabrikā no darvas nodestilētā terpentīnēļļa, kas bija atsūtīta no tās pašas fabrikas, no kuras iepriekšējā, t. i. no fabrikas Smārde.

Piesūtītā eļļa bija tumši brūns šķidrums ar skābu reakciju un nepatīkamu smaku $d_{20^{\circ}} = 0,937$. Pasārminot ar sodu un pārtaicējot ar ūdens garaiņiem, iegūts 68,1% destilāta ar šādām īpašībām: $d_{20^{\circ}} = 0,882$; $\alpha_D = +11^{\circ}24'$.

III paraugs.

III paraugs tika saņemts no Krāsļavas. Netīrītai brūnai eļļai $d_{20^{\circ}} = 0,889$. Ar ūdens garaiņiem pārtaicējās 71%. Destilātam $d_{20^{\circ}} = 0,868$; $\alpha_D = +13^{\circ}30'$.

IV paraugs.

IV paraugs saņemts no Ventspils fabrikas. Šī eļļa bija apzīmēta par tīrītu, lai gan tā bija brūngani dzeltena ar nepatīkamu smaku. Eļļai $d_{20^{\circ}} = 0,9077$; $\alpha_D = +16^{\circ}43'$. Ar ūdens garaiņiem pārtaicējās 68,7%. Iegūtajam destilātam $d_{20^{\circ}} = 0,8668$; $\alpha_D = +12^{\circ}43'$; $n_D = 1,47358$.

Visi četri paraugi tika sadalīti frakcijās ar deflegmatoru. Tādējādi tika iegūtas šādas frakcijas:

1. tabula.

Frakcija	α_D				Daudzums %			
	Smārdes parastā	Smārdes no darvas	Krās-lavas	Vents-pils	Smār-des pa-rastā	Smār-des no dar-vas	Krās-lavas	Vents-pils
Līdz 155°	+ $7^{\circ}20'$	+ $3^{\circ} 0'$	+ $11^{\circ}26'$	+ $18^{\circ}40'$	10,2	2,9	13,8	0,8
$155^{\circ}-160^{\circ}$	+ $10^{\circ}35'$	+ $8^{\circ}20'$	+ $16^{\circ}30'$	+ $26^{\circ}32'$	7,9	0,3	11,8	1,8
$160^{\circ}-162^{\circ}$	+ $12^{\circ}25'$	+ $9^{\circ}36'$	+ $16^{\circ} 6'$	+ $15^{\circ}58'$	2,9	0,2	6,9	33,8
$162^{\circ}-165^{\circ}$	+ $12^{\circ}48'$	+ $10^{\circ}28'$	+ $15^{\circ}32'$		4,7	0,2	13,4	
$165^{\circ}-170^{\circ}$	+ $12^{\circ}12'$	+ $10^{\circ}52'$	+ $13^{\circ}50'$	+ $19^{\circ}12'$	12,9	1,7	21,4	35,1
$170^{\circ}-175^{\circ}$	+ $11^{\circ} 8'$	+ $10^{\circ}32'$	+ $10^{\circ}40'$	+ $17^{\circ}18'$	25,7	15,8	15,8	13,9
$175^{\circ}-180^{\circ}$	+ $9^{\circ} 6'$	+ $10^{\circ}16'$	+ $9^{\circ}48'$	+ $15^{\circ} 8'$	10,3	16,7	6,4	6,3
$180^{\circ}-195^{\circ}$	+ $11^{\circ} 7'$	+ $9^{\circ}10'$	+ $9^{\circ}28'$	+ $13^{\circ}31'$	6,9	31,6	3,19	2,7
Atlikums	nav sa-lasāms	—	—	—	20,9	30,4	6,9	5,6

Zemāk par 155° verdošās daļās konstatēti koknes un varbūt arī terpenū un sveķu šķelšanās produkti: acetaldehīds, propionaldehīds, etiķskābe, acetons, metilalkohols, furfurāns, silvāns, dimetilfurfurāns, benzols, toluols, m-kilols, furfurols, diacetils, izosviestskābes metilesteris un dažas citas vielas⁵. Tā kā šīs vielas terpentīnēļļas lietošanā ir nevajadzīgas, pat kaitīgas, tad tās lūko aizdabūt projām. To agrāk sasniedza, parasti sajaucot netīrīto produktu ar kaļķu pienu

un pēc tam pārtvaicējot ar ūdens garaiņiem. Tagad bieži dara tā, ka jēleļļu vispirms apstrādā ar atšķaidīto natrijsārmu, kas diacetilu un tā homologus kondensē par benzolrindas chinoniem un bez tam sašķeļ dažas destilata pirmās frakcijas vielas ar nepatīkamu smaku. Ja pēc tam apstrādā ar ne visai koncentrētu sērskābi, tad tiek sasveķoti furfurans, aldehīdi un nepiesātinātie savienojumi. Pie tam jāpiezīmē, ka stipra sērskābe, it sevišķi siltumā, atstāj sliktu ietekmi uz terpeniem, kas apstrādāšanu ar sārmjiem toties panes visai labi. Šī frakcija mūsu pētījumos netika izmeklēta, jo bija samērā nelielā daudzumā. Pāri par 1850 verdošās daļas, kurās bija skābeklis, tika izmeklētas atsevišķi.

Par saustvaices terpentīnēļļu ir uzkrājusies plaša literatura. Daļa no tās skar ražošanas tehnoloģisko pusi. Par to ir īpašas grāmatas un brošūras, kā arī apcerējumi periodiskā literatūrā. Arī katrā mācības un rokas grāmatā par koka ķīmisko tehnoloģiju ir nodaļas, kas veltītas koksnes saustvaices produktiem, to starpā arī terpentīnēļļai. Šai apcerējumā pie šīs literatūras nepakavēšos, bet gan teikšu dažus vārdus par saustvaices terpentīnēļļas sastāvu.

Par sila priedes zemāk verdošām sastāvdaļām bija jau runa. Par sila priedes saustvaices terpeniem ir vispirms strādājuši T i l d e n s⁶, izmeklējams Polijas terpentīnēļļu, un A t e r b e r g s⁷, pētīdams Zviedrijas terpentīnēļļu. Abi autori atzīmē pinēna un bez tam vēl kāda ogļūdeņraža saturu, no kā rodas dichlorhidrats ar kušanas punktu 72⁰. Šo ogļūdeņradi Aterbergs nosauc par s i l v e s t r e n u. Kopš tā laika visur, kur izdevās iegūt eteriskās eļļās dichlorhidratu ar minēto kušanas punktu, uzskatīja to par silvestrena derivātu. Bet tas vēlāk izrādījās nepareizi, ko pierādīja turpmākie pētījumi.

R o b i n s o n s⁸, S i m o n s e n s⁹⁻¹¹, S i m o n s e n s ar R a o¹² novēroja, ka minētais dichlorhidrats līdz ar dipentendichlorhidratu rodas, iedarbojoties ar chlorūdeņradi uz bicikliskiem terpeniem d- Δ^3 -karenu un d- Δ^4 -karenu. Atšķeļot no šiem dichlorhidrātiem chlorūdeņradi, gan rodas monocikliskais silvestrens un dipentens, bet ar dichlorhidrata iegūšanu ar kuš. p. 72⁰ tātad nav nemaz pierādīts silvestrena saturs pirmatnējā eļļā.

Silvestrens ir viegli un diezgan droši konstatējams attiecīgā frakcijā (ap 175—176⁰); pielejot dažiem pilieniem eļļas sākumā etiķskābes anhidridu un tad koncentrēto sērskābi, rodas spilgti zila krāsa¹³.

Kā liekas, silvestrenu un pa daļai arī dipentenu terpentīnēļļā pašus par sevi varētu izskaidrot ar karena pārveidošanos skābju un augstas temperatūras ietekmē.

Sila priedes terpentīnēļļas, to starpā arī saustvaices terpentīnēļļas sastāva noskaidrošanā lieli nopelni ir A s k a n a m (O. Aschan)¹⁴⁻¹⁵, kas pētījis Somijas terpentīnēļļu. Askans domā, ka viņa agrāk izolētie izodiprens un pinonens ir identiski ar Δ^3 -karenu un Δ^4 -karenu. Jāpiebilst tomēr, ka mūsu laboratorijā vairākkārt izdarītie pētījumi ir gan pierādījuši Δ^3 -karena, bet ne Δ^4 -karena saturu sila priedes terpentīnēļļā, ko domājas atraduši arī Z e m l e r s ar Š i l l e r u¹⁶, izmeklējami Vācijas terpentīnēļļu.

Tāpat mūsu pētījumi nav varējuši pierādīt β -pinēna saturu sila priedes terpentīnēļļā, ko domājas konstatējuši Zemlers ar Šilleru Vācijas terpentīnēļļā, Š i n d e l m e i z e r s¹⁷ Krievijas terpentīnēļļā un I h n a t o v i č s¹⁸ Galicijas saustvaices terpentīnēļļā.

Nobeidzot šo īso literatūras pārskatu, jāpiemin vēl Kazanā profesors F l a v i c k i s¹⁹, kas savos pētījumos devis vērtīgus aizrādījumus par terpenu ķīmiju vispār un, ņemdam par izejmaterialu saustvaices terpentīnēļļu, tai pašā laikā veicinājis šīs eļļas sastāva noskaidrošanu, kā arī profesors J. K o n d a k o v s²⁰.

Frakcija	$d_{20^{\circ}}$			$\alpha_{\text{D}}^{20^{\circ}}$			$n_{\text{D}}^{20^{\circ}}$			Daudzums %		
	Smārdes parastā	Smārdes no darvas	Krāslavas	Smārdes parastā	Smārdes no darvas	Krāslavas	Smārdes parastā	Smārdes no darvas	Krāslavas	Smārdes parastā	Smārdes no darvas	Krāslavas
150°—158°	0,858	0,918	0,858	+12°36'	+10°44'	+16°30'	1,46796	1,46846	1,46856	2,48	1,00	7,35
158°—160°	0,858		0,858	+12°54'		+15°46'	1,46777		1,46915	3,25		7,29
160°—162°	0,857	0,859	0,860	+12°56'	+11°26'	+15°20'	1,46934	1,46816	1,46934	4,88	1,30	8,09
162°—165°	0,855		0,858	+12°54'		+14°13'	1,47073		1,46984	11,90		11,36
165°—170°	0,857	0,865	0,858	+12° 6'	+11°54'	+12°57'	1,47270	1,47073	1,47270	23,03	15,84	22,52
170°—175°	0,857	0,873	0,857	+10° 3'	+10°36'	+ 8°40'	1,47554	1,4328	1,47603	44,73	33,83	32,15
175°—180°	0,858	0,869	0,858	+ 7°30'	+ 9°22'	+ 7°50'	1,48023	1,47730	1,48181	7,45	30,84	8,96
180°—185°	0,865	0,872	0,867	+ 6°31'	+ 6°28'	+ 7°23'	1,48422	1,48267	1,48809	2,14	14,23	2,53
185°—190 ₂	0,872	0,913			+ 5°18'		1,48567	1,48809		0,30	2,53	

Lai noteiku Latvijas saustvaices terpentīnēļļas sastāvu, četrus terpentīnēļļas paraugus frakcijas, kas vārijās starp 155⁰ un 195⁰, tika vairākkārt pārtvaicētas ar deflegmatoru virs nātrija un pēc tam atsevišķām frakcijām noteiktas fizikalās īpašības un daudzums.

Par Smārdes diviem un Krāslavas tuvāk izmeklētajiem paraugiem iegūtie dati redzami 2. tabulā.

Ventspils paraugs, kā redzams 3. tabulā, tika sadalīts sīkākās frakcijās. Tabulā līdzās parādīti Latvijas sveķu terpentīnēļļas daudzumi tais pašās robežās.

3. tabula.

Frakcija	d_{20^0}	$\alpha_{20^0}^D$	$n_{20^0}^D$	Dau- dzums %	Sveķu terpentīnēļļas daudzums %
—155 ⁰	0,8656	+21 ⁰ 58'	1,47053	0,8	2,61
155 ⁰ —158 ⁰	0,8660	+25 ⁰ 9'	1,46954	4,2	13,7
158 ⁰ —160 ⁰	0,8662	+22 ⁰ 45'	1,47052	8,2	12,25
160 ⁰ —161 ⁰	0,8663	+22 ⁰ 39'	1,47151	6,5	6,76
161 ⁰ —162 ⁰	0,8664	+22 ⁰ 10'	1,47250	7,1	6,37
162 ⁰ —163 ⁰	0,8666	+21 ⁰ 5'	1,47298	7,1	6,89
163 ⁰ —164 ⁰	0,8668	+21 ⁰	1,47348	7,3	7,68
164 ⁰ —165 ⁰	0,8650	+20 ⁰ 28'	1,47363	8,5	6,02
165 ⁰ —166 ⁰	0,8648	+19 ⁰ 32'	1,47379	7,8	4,66
166 ⁰ —167 ⁰	0,8651	+18 ⁰ 50'	1,47397	7,5	5,76
167 ⁰ —168 ⁰	0,8654	+17 ⁰ 56'	1,47446	7,7	4,84
168 ⁰ —169 ⁰	0,8657	+17 ⁰ 2'	1,47445	6,5	4,58
169 ⁰ —170 ⁰	0,8659	+16 ⁰ 58'	1,47544	5,6	3,62
170 ⁰ —172 ⁰	0,8688	+16 ⁰ 45'	1,47642	7,6	5,49
172 ⁰ —175 ⁰	0,8608	+15 ⁰	1,47740	4,1	1,04
175 ⁰ —180 ⁰	0,8730	+13 ⁰ 40'	1,47838	1,2	1,06
Atlikums				4,8	1,74

Acetons.

Zemākās terpentīnēļļas ogļūdeņraža frakcijās mums arvienu ir izdevies konstatēt acetonu. Arī šoreiz visu četru tuvāk izmeklēto saustvaices terpentīnēļļu zemākās frakcijās varēja pierādīt šo vielu. To izdarījām tā, ka zemākās frakcijas kratījām ar ūdeni un ar atdalīto ūdens šķidrumu izdarījām šādas reakcijas:

1. Vienai daļai pielējām nātrijsārmu un pēc tam nitroprusidnātrija šķidrumu. Šķidrums nokrāsojās sarkanbrūnā krāsā, kas, paskābinot ar etiķskābi, pārgāja purpura sarkanumā.
2. Otrai daļai pielējām papriekš nātrijsārmu, tad pasildījām un pēc tam pielējām joda šķidrumu. Izdalījās dzeltenas amorfas jodoforma nogulsnes.

α -pinens.

I paraugs (no Smārdes).

Pinena noteikšanai ņēmām 30 g frakcijas, kas vārijās 155—158⁰ temperatūrā, un piesātinājām to ar sausu chlorūdeņradi, šķidrumu labi atdzesējot. Tā kā no piesātinātā šķidruma kristāli neizdalījās, tad to, zem pazemināta spiediena pārtvaicējot, sadalījām atsevišķās frakcijās, no kurām tomēr, pat saldējot sāls un ledus maisījumā, neizdalījās pinena monochlorhidrata kristāli.

Tādi paši rezultāti bija, apstrādājot nākošo 158—160⁰ temperatūrā pārtvaicēto frakciju ar sausu chlorūdeņradi.

II paraugs (no Smārdes darvas terpentīnēļļas).

Ņēmām šīs terpentīnēļļas frakciju, kas vārijās 155—160⁰ temperatūrā, un apstrādājām līdzīgā kārtā ar chlorūdeņradi, bet arī šai gadījumā neizdevās iegūt pinena monochlorhidratu.

Tātad abos Smārdes saustvaices terpentīnēllas paraugos vai nu α -pinena pavisam nebija, vai arī tā bija tik maz, ka ar šo reakciju to nevarēja konstatēt.

III paraugs (no Krāslavas).

30 g frakcijas, kas vārijās 155—158⁰ temperatūrā, piesātinājām ar chlorūdeņradi. Pēc vienas dienas stāvēšanas aukstumā izdalījās balti pinena monochlorhidrata kristali, kas pēc pārkristalizēšanas no karsta metilalkohola kusa 127⁰ temperatūrā. $[\alpha]_{D}^{20} = +21,16^{\circ} - 5\%$ spirta šķīdumā.

Bez tam pagatavojām pinena nitrozochlorīdu pēc E e š t e t a (P. Ehestädt)²¹ metodes, atšķaidot 20 g eļļas (fr. 155—158⁰) ar līdzīgu tilpumu etera un labi dzesētā maisījumā lēnām ievadot gāzes, kas rodas, ja koncentrētu nātrija nītrīta šķīdumu lēnām pilina 32% sāļsskābē. No zaļā šķīduma izdalījās baltas kristalu lapiņas, kuras tūlīņ nosūcām uz platīna kona, mazgājām ar etilalkoholu, šķīdinājām chloroformā un izgulsnējām ar metilalkoholu. Vairākkārt pārkristalizējot līdzīgā kārtā no chloroforma ar metilalkoholu, ieguvām kristalus ar kušanas punktu 103⁰, kas atbilst pinena nitrozochlorīda kušanas punktam. Tātad izmeklētājā Krāslavas saustvaices terpentīnēllā ir α -pinens.

IV paraugs (no Ventspils).

Arī no šīs terpentīnēllas 155—158⁰ temperatūrā pārtvaicētās frakcijas izdevās tikko aprakstītā veidā pagatavot pinena nitrozochlorīdu ar kušanas punktu 103⁰.

K a m f e n s.

Kamfens ir ciets ogļūdeņradis, kas konstatēts skuju eļļās un arī dažās terpentīnēllās. Terpentīnēllās šis terpens ir nelielos daudzumos un ar izsaldēšanu to nevar izolēt. Tādēļ mēģinājām to pierādīt, pārvēršot izoborneolacetatā ar B e r t r a m a V a l b a u m a²² metodi.

Šim mērķim ņēmām Krāslavas un Ventspils eļļas, abos gadījumos rikojojoties vienādi.

50 gramiem eļļas (fr. 158—160⁰) pielējām 125 g ledus etiķskābes un 5 g 50% sērskābes. Maisījumu sildījām uz ūdens vannas 50—60⁰ temperatūrā 2—3 stundas, bieži sakratot. Sākumā divi slāņi uz beigām kļuva homogēni (viendabīgi). Pēc tam šķīdumu kratījām ar ūdeni, lai nodalītu etiķskābi. Iegūto acetātu ir izdevīgi saziepēt, ko izdarījām, sildot ar 25 g kalija hidroksīda, kas šķīdināts 125 g alkohola. Pēc saziepēšanas, kas vilkā 2 stundas, alkoholu notvaicējām un atlikumam pielējām ūdeni. Izdalījās eļļains šķīdums, ko pārtvaicējām ar ūdens garaiņiem. Pie tam dzesinātājā radās kristali. Destilata eļļas kārtu nodalījām un žāvējām ar nātrija sulfātu. Pēc tam notvaicējām daļu, kas vārās līdz 195⁰. Atlikums sacietēja, radās kristali, kurus vairākkārt pārkristalizējot no petroletera ieguvām baltu vielu ar kušanas punktu 212⁰, kas atbilst izoborneola kušanas punktam. Izoborneols, kā zināms, rodas apstrādājot kamfenu ar tikko aprakstīto metodi.

β — p i n e n s.

β -pinens vai nopinens ir konstatēts dažās terpentīnēllās, piem. franču un Amerikas terpentīnēllās. Kā jau minēts, literatūrā ir aizrādījumi, ka šis terpens ir konstatēts arī dažās no sila priedes iegūtās terpentīnēllās, piem. Krievijas (Šindelmeizers), Vācijas (Zemlers un Šillers), Galīcijas (Ihnatovičs) un Francijas (Simonsens). Mūsu mēģinājumi konstatēt šo terpensu Krievijas PSR un Latvijas PSR terpentīnēllās nav devuši pozitīvus rezultātus, kas saskan arī ar krievu pētnieku novērojumiem. β -pinenu vislabāk var pierādīt, oksidējot

to par nopinskābi, kuras natrija sāls grūti šķīst ūdenī. Oksidēšanai ir ieteiktas vairākas metodes. Mēs oksidējām visus četrus paraugus ar G i l d e m e i s t e r a un K ē l e r a²³ un V a l a c h a²⁴ metodi, ņemot frakcijas 162—165⁰ t-rā, vienā gadījumā arī frakciju 165—170⁰ t-rā, bet visos gadījumos bez pozitīviem rezultātiem.

Δ³ - k a r e n s.

Par šo biciklisko terpenu esmu vairākkārt rakstījis.²⁵ Esam to konstatējuši arvienu priedes terpentīnē, gan no sveķiem iegūtā eļļā, gan arī koksnes terpentīnā. Tas atrodas arī priedes skuju eļļā.

Šo terpenu vislabāk var noteikt, pagatavojot attiecīgo nitrozātu. Šim mērķim ņem 5 g attiecīgās frakcijas, pieliek 2 cm³ ledus etiķskābes, 4 g amilnītrīta (vislabāk svaigi pagatavota) un tad, pastāvīgi kratot un stipri dzesējot ledus un sāls maisījumā, pa pilienam pielej 3,5 g slāpekļskābes (d = 1,395). Apmēram pēc stundas pielej alkoholu un tur vēl kādu laiku ledus maisījumā. Δ³-karena klātienē izdalās smalki kristaliņi — prizmas. Tos izdevīgi pār-kristalizēt, šķīdinot chloroformā un tad nogulsņējot ar metilalkoholu.

Karena nitrozata kušanas punkts parasti ap 142⁰. Ātri paaugstinot temperatūru, var sasniegt kušanas punktu 146⁰. Literatūrā tiek minēts pat kušanas punkts 147,5⁰.

Ļoti neskaidrs ir jautājums par to, kādā temperatūrā pārtvaicējas Δ³-karens. Simonsens min šim terpenam viršanas temperatūru zem 705 mm spiediena 168—169⁰, kas līdzinātos apmēram 171—172⁰ zem 760 mm spiediena. Drošības dēļ ņēmām vairākas frakcijas.

Smārdes terpentīnē I. Nitrozata pagatavošanai ņemtas frakcijas: 162—165⁰, 165—170⁰ un 170—175⁰. Visos trīs gadījumos iegūts nitrozats: no pirmajām divām frakcijām ar kušanas punktu 137⁰, no beidzamās ar kušanas punktu 131⁰.

Smārdes terpentīnē II (no darvas). Nitrozats iegūts no frakcijām 165—170⁰ un 170—175⁰. Kušanas punkts pirmajā gadījumā bija 137—138⁰ otrā — 141⁰.

Krāslavas terpentīnē I. Nitrozats iegūts no frakcijām 165—170⁰ un 170—175⁰. No pēdējās bija stipri vairāk kristalu ar kušanas punktu 145⁰. No zemākās frakcijas iegūtajam nitrozatam kušanas punkts bija 143⁰.

Ventspils terpentīnē I. Arī šai gadījumā nitrozats iegūts no frakcijām 165—170⁰ (kušanas punkts 146⁰) un 170—175⁰ (kušanas punkts 146,5⁰). No pēdējās frakcijas arī šai gadījumā iegūts vairāk kristalu.

Δ⁴ - k a r e n s.

Δ⁴-karenu meklējām Krāslavas terpentīnē I frakcijā 162—165⁰ un Smārdes terpentīnē I frakcijā 165—170⁰, oksidējot par α-1: 1-dimetil-2-γ-ketobutil-ciklopropan-3-karbonskābi, no kuras var viegli pagatavot semikarbazonu ar kušanas punktu 182—183⁰, tomēr abos gadījumos bez pozitīviem rezultātiem.

S i l v e s t r e n s.

Izdarot ar vairākiem eļļu paraugiem pazīstamo silvestrena krāsu reakciju, arvienu tika iegūti negatīvi rezultāti.

D i p e n t e n s.

Smārdes terpentīnē I frakciju 170—175⁰ piesātinājām ar chlorūdeņradi. No piesātinātā šķidrums izdevās izolēt kristalus ar kušanas punktu 48—

490, kas ir tuvs dipentendichlorhidrata kušanas punktam. Iegūtais chlorhidrats bija optiski inaktīvs.

Piesātinot to pašu frakciju (170—175°) Krāslavas terpentīnēļas, neizdevās iegūt nekādus kristalus.

Dichlorhidrata kristalus neizdevās iegūt arī no Ventspils terpentīnēļas frakcijas 170—175°.

Limonens.

Mēģinājumi pagatavot limonena tetrabromīdu no frakcijas 170—175° bija nesekmīgi.

Terpinens.

Mēģinājumi pagatavot terpinennitrozītu no frakcijas 175—180° arī bija nesekmīgi.

Terpinolens.

Arī mēģinājumi konstatēt terpinolenu tetrabromīda veidā frakcijā 185—190° bija bez rezultātiem.

Augstākās frakcijas.

Krāslavas terpentīnēļa. Atlikumam, kas vārās augstāk par 195°, skābes skaitlis bija 0,05, estera skaitlis — 0, estera skaitlis pēc acetilēšanas 151,4.

Pārтваicējot atlikumu, iegūtas šādas frakcijas:

4. tabula.

Frakcija	α_D	Daudzums %	Estera skaitlis pēc acetilēšanas
195°—200°	—	—	
200°—205°	—	0,25	
205°—210°	+12°40'	4,04	
210°—215°	+12°	17,65	150,3
215°—220°	+11°30'	17,65	
220°—225°	+11°	12,2	132,8
225°—230°	+13°	7,84	
230°—235°	+13°20'	3,8	125,6
235°—240°	+11°16'	3,03	
240°—245°	+10° 8'	4,04	
245°—250°	+ 7° 4'	2,53	
250°—255°	+ 7°28'	4,04	115,6
255°—260°	+ 3°43'	1,77	
260°—265°	+ 2°46'	15,55	
Atlikums	tumša krāsa, nav no-lasāms	15,7	

Mēģinājumi konstatēt augstākās frakcijās verbenonu, borneolu, kamparu un kadinenu bija nesekmīgi.

Terpineols.

Kratot nelielu daudzumu frakcijas 215—220° ar 5% sērskābi pēc T i m a ņ a un Š m i t a³ metodes, izdevās iegūt vielu ar kušanas punktu 112°. Pēc sacietēšanas atdziestot no jauna noteiktais kušanas punkts bija 102°, kas līdzinājās terpina kušanas punktam, kas varētu būt cēlies no terpineola.

Smārdes terpentīnēļa.

Pārtaicējot Smārdes terpentīnēļu zem 40—44 mm spiediena, iegūtas šādas frakcijas, kurām noteikta polarizācija un estera skaitlis pirms un pēc acetilēšanas:

5. tabula.

Frakcija	α_D	Skābes skaitlis	Estera skaitlis	Estera skaitlis pēc acetilēšanas	Daudzums gramos
88°—100°	+ 7°59'	0	15,4	104,6	38,0
100°—107°	+10°10'				43,0
107°—112°	+15° 8'	0	23,8	128,4	43,0
112°—120°	+18°50'				28,0
120°—130°	+16°50'	0	22,7	119,9	13,0
Atlikums	+ 5°22'				11,0

No darvas iegūtās terpentīnēļas četrām frakcijām, kuras dabūjam zem 40—48 mm spiediena, bija šādas īpašības:

6. tabula.

Frakcija	α_D	Skābes skaitlis	Estera skaitlis	Estera skaitlis pēc acetilēšanas	Daudzums gramos
84°— 90°	+ 6°20'				3,0
90°—100°	+ 8°10'	1,76	17,5	87,3	23,0
100°—104°	+10°29'				51,0
104°—112°	+18° 6'	0	20,1	216,0	33,0
112°—120°	+24°28'	0	20,3	189,3	22,0
120°—142°	+20°42'	0	16,2	165,8	15,0
Atlikums					13,0

Ventspils terpentīnēļa. Šis eļļas atlikumam, kas vārās augstāk par 180°, skābes skaitlis bija 2,8, estera skaitlis 20,16, estera skaitlis pēc acetilēšanas 20,92.

Kā no tiņķo minētajiem izmeklēšanas rezultātiem redzams, Latvijas saustvaices terpentīnēļā arvienu ir Δ^3 -karens. Pinens dažās eļļās ir konstatēts, citās nē. Augstāk verdošās daļās atrodas vielas ar spirta raksturu pa daļai brīvā, pa daļai saistītā veidā, kas redzams no estera skaitļiem pirms un pēc acetilēšanas.

Vairākiem saustvaices terpentīnēļas paraugiem tika noteiktas fizikalās īpašības un tie tika sadalīti atsevišķās frakcijās. Rezultāti redzami tālākās tabulās.

Ziemeru terpentīnēļa.

Tumši brūns šķidrums ar nepatīkamu smaku. $d_{20^\circ} = 0,871$. Ar ūdens garaiņiem pārtaicējas 74,4%. Destilāts caurspīdīgs, gaiši dzeltens. Smaka asa, nepatīkama. $d_{20^\circ} = 0,8614$; $\alpha_{\frac{200}{D}} = + 10^\circ 10'$. Ar deflegmatoru pārtaicējot, iegūtas šādas frakcijas:

7. tabula.

Frakcija	$d_{20^{\circ}}$	$\alpha_{\frac{20^{\circ}}{D}}$	n_D	Daudzums %
—155 ⁰	0,8679	+ 9 ^o 24'	1,46856	7,7
155 ⁰ —160 ⁰	—	—	—	—
160 ⁰ —165 ⁰	0,8635	+ 9 ^o 45'	1,46954	11,5
165 ⁰ —170 ⁰	0,8611	+10 ^o 34'	1,47053	40,3
170 ⁰ —175 ⁰	0,8653	+11 ^o 17'	1,47348	17
175 ⁰ —180 ⁰	0,8690	+12 ^o 00'	1,47544	13,2
180 ⁰ —195 ⁰	0,8875	+10 ^o 58'	1,48033	4,3
>195 ⁰	0,94	tumšs šķidrums, nav nolasāms	1,49951	5,0

Atsevišķām frakcijām silvestrena reakcija bija negatīva.

Oliņu terpentīnēļa. I destilāts.

Tumši sarkanbrūns šķidrums ar nepatīkamu smaku. $d_{20^{\circ}} = 0,885$. Ar ūdens garaiņiem pārtvaicējas 53,4%. Destilāts — gaiši dzeltens aromatisks šķidrums. $d_{20^{\circ}} = 0,8608$; $\alpha_{\frac{20^{\circ}}{D}} = + 9^{\circ}20'$. Iegūtas šādas frakcijas:

8. tabula.

Frakcija	$d_{20^{\circ}}$	$\alpha_{\frac{20^{\circ}}{D}}$	n_D	Daudzums %
—155 ⁰	0,8684	+ 9 ^o 12'	1,46658	2,9
155 ⁰ —160 ⁰	0,8689	+ 8 ^o 59'	1,46856	5,4
160 ⁰ —165 ⁰	0,8631	+ 8 ^o 20'	1,47053	9,6
165 ⁰ —170 ⁰	0,8635	+ 9 ^o 58'	1,47250	32,2
170 ⁰ —175 ⁰	0,8623	+10 ^o 50'	1,47348	26,7
175 ⁰ —180 ⁰	0,8640	+ 8 ^o 45'	1,47740	12,2
180 ⁰ —185 ⁰	0,8656	+10 ^o 10'	1,48131	5,16
>185 ⁰	0,8940	tumšs šķidrums, nav nolasāms	1,49383	7,4

Silvestrena reakcija atsevišķām frakcijām bija negatīva.

Oliņu terpentīnēļa. II destilāts.

Tumšs šķidrums ar darvas smaku. $d_{20^{\circ}} = 1,0077$. Pārtvaicējot ar ūdens garaiņiem, iegūts 17,42% destilāta — brūngani dzeltēna šķidruma ar nepatīkamu smaku. $d_{20^{\circ}} = 0,9079$; $\alpha_{\frac{20^{\circ}}{D}} = + 2^{\circ}53'$. Pārtvaicējot iegūtas šādas frakcijas:

9. tabula.

Frakcija	$d_{20^{\circ}}$	$\alpha_{\text{D}}^{20^{\circ}}$	n_{D}	Daudzums %
—155 ⁰	0,8745	negriež	1,46360	13,0
155 ⁰ —160 ⁰	0,8794	—	1,47053	5,5
160 ⁰ —165 ⁰	0,8821	—	1,47544	2,7
165 ⁰ —170 ⁰	0,8868	—	1,47838	11,1
170 ⁰ —175 ⁰	0,8918	—	1,48131	13,0
175 ⁰ —180 ⁰	0,9046	—	1,48712	8,3
180 ⁰ —185 ⁰	0,9137	—	1,49288	5,5
185 ⁰ —200 ⁰	0,9420	—	1,50513	11,1
>200 ⁰	0,9982	—	1,51610	16,6

Silvestrena reakcija atsevišķām frakcijām bija negatīva.

Smārdes terpentīnēļa. (1941. g.)

Dzeltens dzidrs aromatisks šķidrums. $d_{20^{\circ}} = 0,8646$; $\alpha_{\text{D}}^{20^{\circ}} = + 14^{\circ}39'$.

Pārtvaicējot iegūtas šādas frakcijas.

10. tabula.

Frakcija	$d_{20^{\circ}}$	$\alpha_{\text{D}}^{20^{\circ}}$	n_{D}	Daudzums %
—155 ⁰	0,8710	+ 7 ⁰ 2'	1,46559	1,1
155 ⁰ —160 ⁰	0,8680	+ 10 ⁰ 35'	1,46757	1,2
160 ⁰ —165 ⁰	0,8685	+ 12 ⁰ 50'	1,46954	21,8
165 ⁰ —170 ⁰	0,8657	+ 12 ⁰ 20'	1,47053	41,4
170 ⁰ —175 ⁰	0,8671	+ 11 ⁰ 12'	1,47348	17,4
175 ⁰ —180 ⁰	0,8681	+ 9 ⁰ 6'	1,47544	6,4
180 ⁰ —185 ⁰	0,8742	+ 10 ⁰ 44'	1,47774	2,1
>185 ⁰	0,9396	+ tumšs šķidrums	1,49288	8,2

Silvestrena reakcija atsevišķām frakcijām bija negatīva.

Popes terpentīnēļa.

Dzidrs dzeltens aromatisks šķidrums. $d_{20^{\circ}} = 0,8633$; $\alpha_{\text{D}}^{20^{\circ}} = + 13^{\circ}30'$.

Pārtvaicējot iegūtas šādas frakcijas:

11. tabula.

Frakcija	$d_{20^{\circ}}$	$\alpha_{\text{D}}^{20^{\circ}}$	n_{D}	Daudzums %
—155 ⁰	0,8718	+ 9 ⁰ 00'	1,46757	3,1
155 ⁰ —160 ⁰	0,8664	+ 13 ⁰ 8'	1,47053	3,6
160 ⁰ —165 ⁰	0,8646	+ 14 ⁰ 45'	1,47250	13,1
165 ⁰ —170 ⁰	0,8644	+ 15 ⁰ 20'	1,47446	36,8
170 ⁰ —175 ⁰	0,8635	+ 13 ⁰ 57'	1,47642	29,4
175 ⁰ —180 ⁰	0,8683	+ 12 ⁰ 37'	1,48033	8,4
>180 ⁰	0,9082	+ tumšs šķidrums	1,49478	5,2

Silvestrena reakcija atsevišķām frakcijām bija negatīva.

Tukuma terpentīnēļa.

Bāli dzeltens dzidrs aromatisks šķidrums. $d_{20^{\circ}} = 0,861$; $\alpha_{\frac{20^{\circ}}{D}} = +15^{\circ}16'$; $n_D = 1,47348$. Pārtvaicējot iegūtas šādas frakcijas:

12. tabula.

Frakcija	$d_{20^{\circ}}$	$\alpha_{\frac{20^{\circ}}{D}}$	n_D	Daudzums %
—155 ⁰	—	—	—	—
155 ⁰ —160 ⁰	0,8660	+12 ⁰⁰ 0'	1,46658	1,5
160 ⁰ —165 ⁰	0,8690	+15 ⁰² 5'	1,47053	23,0
165 ⁰ —170 ⁰	0,8650	+15 ⁰³ 2'	1,47151	45,0
170 ⁰ —175 ⁰	0,8666	+14 ⁰⁵ 8'	1,47348	19,0
175 ⁰ —180 ⁰	0,8688	+10 ⁰² 0'	1,47642	6,5
>180 ⁰	0,8960	+10 ⁰	1,48422	5,0

Silvestrena reakcija atsevišķām frakcijām bija negatīva.

Ventspils terpentīnēļa, netīrītā.

Brūngani dzeltens aromatisks šķidrums. $d_{20^{\circ}} = 0,8707$; $\alpha_{\frac{20^{\circ}}{D}} = +18^{\circ}20'$; $n_D = 1,47446$. Pārtvaicējot ar ūdens garaiņiem, iegūti 94% destilata ar šādām īpašībām: $d_{20^{\circ}} = 0,8648$; $\alpha_{\frac{20^{\circ}}{D}} = +18^{\circ}$; $n_D = 1,47250$. Pārtvaicējot iegūtas šādas frakcijas:

13. tabula.

Frakcija	$d_{20^{\circ}}$	$\alpha_{\frac{20^{\circ}}{D}}$	n_D	Daudzums %
—155 ⁰	nav.	—	—	—
155 ⁰ —160 ⁰	nav.	—	—	—
164 ⁰ —165 ⁰	0,8732	+19 ⁰³ 0'	1,46856	13,2
165 ⁰ —170 ⁰	0,8670	+19 ⁰	1,46954	41,4
170 ⁰ —175 ⁰	0,8676	+16 ⁰⁵ 0'	1,47151	21,2
175 ⁰ —180 ⁰	0,8714	+16 ⁰¹ 8'	1,47348	7,4
180 ⁰ —185 ⁰	0,8802	+18 ⁰	1,47544	5,8
>185 ⁰	0,9178	+ tumšs šķidrums	1,48809	11,0

Silvestrena reakcija atsevišķām frakcijām bija negatīva.

Oliņu terpentīnēļa, tīrā II.

Gaiši dzeltens dzidrs aromatisks šķidrums. $d_{20^{\circ}} = 0,8631$; $\alpha_{\frac{20^{\circ}}{D}} = +15^{\circ}52'$; $n_D = 1,47053$. Pārtvaicējot iegūtas šādas frakcijas:

14. tabula.

Frakcija	d_{20}^0	$\alpha_{\text{D}}^{20^0}$	n_D	Daudzums %
—155 ⁰	—	—	—	—
155 ⁰ —160 ⁰	0,8660	+12 ⁰	1,46856	3,0
160 ⁰ —165 ⁰	0,8630	+18 ⁰	1,46954	47,0
165 ⁰ —170 ⁰	0,8628	+16 ⁰ 35'	1,47151	30,5
170 ⁰ —175 ⁰	0,8860	+14 ⁰	1,47348	11,0
175 ⁰ —180 ⁰	0,8696	+ 9 ⁰ 20'	1,47544	5,0
>180 ⁰	0,9110	+ tumšs šķidrums	1,48809	3,5

Silvestrena reakcija atsevišķām frakcijām bija negatīva.

Oliņu terpentīneļļa, netīrītā.

Dzelteni brūns dzidrs aromatisks šķidrums. $d_{20}^0 = 0,8677$; $\alpha_{\text{D}}^{20^0} = + 8^030'$; $n_D = 1,47544$. Pārtaicējot iegūtas šādas frakcijas:

15. tabula.

Frakcija	d_{20}^0	$\alpha_{\text{D}}^{20^0}$	n_D	Daudzums %
—155 ⁰	0,8732	+ nav nolasāms	1,45862	6,5
155 ⁰ —160 ⁰	0,8722	+ 7 ⁰	1,46954	6,0
160 ⁰ —165 ⁰	0,8722	+ 7 ⁰ 45'	1,47151	11,5
165 ⁰ —170 ⁰	0,8650	+ 8 ⁰ 49'	1,47348	21,5
170 ⁰ —175 ⁰	0,8584	+ 9 ⁰ 30'	1,47446	29,0
175 ⁰ —180 ⁰	0,8692	+ 8 ⁰ 30'	1,47838	12,0
180 ⁰ —185 ⁰	0,8638	+ 6 ⁰ 45'	1,48131	6,5
>185 ⁰	0,9134	+ nav nolasāms	1,49288	7,0

Silvestrena reakcija atsevišķām frakcijām bija negatīva.

Smiltenes terpentīneļļa.

Tumši brūns šķidrums ar darvas smaku. $d_{20}^0 = 0,870$. Pārtaicējot ar ūdens garaiņiem, iegūts 86,5% destilata ar šādām fizikalām īpašībām: $d_{20}^0 = 0,8588$; $\alpha_{\text{D}}^{20^0} = + 13^05'$; $n_D = 1,47544$. Pārtaicējot iegūtas šādas frakcijas:

16. tabula.

Frakcija	$d_{20^{\circ}}$	$\alpha \frac{20^{\circ}}{D}$	n_D	Daudzums %
—155 ⁰	—	—	—	—
155 ⁰ —160 ⁰	0,8668	+ 9 ⁰ 20'	1,46757	2,0
160 ⁰ —165 ⁰	0,8654	+ 13 ⁰ 20'	1,47053	13,0
165 ⁰ —170 ⁰	0,8636	+ 13 ⁰ 45'	1,47446	40,0
170 ⁰ —175 ⁰	0,8538	+ 12 ⁰ 58'	1,47544	23,0
175 ⁰ —180 ⁰	0,8670	+ 11 ⁰ 40'	1,47740	8,0
180 ⁰ —185 ⁰	0,8719	+ 10 ⁰ 42'	1,48033	4,8
>185 ⁰	0,8786	+ 12 ⁰ 32'	1,48405	7,0

Silvestrena reakcija atsevišķām frakcijām bija negatīva.

Juglas terpentīnēļa, tira I.

Gaiši dzeltens dzidrs aromatisks šķidrums. $d_{20^{\circ}} = 0,8606$; $\alpha \frac{20^{\circ}}{D} = + 11^{\circ}27'$;
 $n_{20^{\circ}} = 1,46856$. Pārtaicējot iegūtas šādas frakcijas:

17. tabula.

Frakcija	$d_{20^{\circ}}$	$\alpha \frac{20^{\circ}}{D}$	n_D	Daudzums %
—155 ⁰	—	—	—	—
155 ⁰ —160 ⁰	0,8626	+ 7 ⁰ 50'	1,46856	35,0
160 ⁰ —165 ⁰	0,8648	+ 11 ⁰ 35'	1,46954	47,0
165 ⁰ —170 ⁰	0,8658	+ 10 ⁰ 9'	1,47053	11,0
170 ⁰ —175 ⁰	0,8710	+ 5 ⁰ 10'	1,47250	2,0
>175 ⁰	0,9040	+ 4 ⁰ 8'	1,46062	5,0

Silvestrena reakcija atsevišķām frakcijām bija negatīva.

Mērsraga terpentīnēļa, tira I.

Gaišs dzidrs aromatisks šķidrums. $d_{20^{\circ}} = 0,8504$; $\alpha \frac{20^{\circ}}{D} = + 8^{\circ}30'$;
 $n_D = 1,46658$. Pārtaicējot iegūtas šādas frakcijas:

18. tabula.

Frakcija	$d_{20^{\circ}}$	$\alpha \frac{20^{\circ}}{D}$	n_D	Daudzums %
—155 ⁰	—	—	—	—
155 ⁰ —160 ⁰	0,8550	+ 9 ⁰ 5'	1,46261	16,0
160 ⁰ —165 ⁰	0,8568	+ 8 ⁰ 44'	1,46459	51,0
165 ⁰ —170 ⁰	0,8598	+ 7 ⁰ 53'	1,46757	22,0
170 ⁰ —175 ⁰	0,8602	+ 5 ⁰ 20'	1,47053	7,0
>175 ⁰	0,8766	+ 4 ⁰ 40'	1,47642	4,0

Silvestrena reakcija atsevišķām frakcijām bija negatīva.

Pēdējie divi paraugi — Juglas un Mērsraga iegūti no sveķainiem celmiem, pārtaicējot ar ūdens garaiņiem.

19. tabula.

Paraugi	$d_{20^{\circ}}$	$\alpha_{D}^{20^{\circ}}$	-155°	$155^{\circ}-165^{\circ}$	$165^{\circ}-180^{\circ}$	$>180^{\circ}$
Smārdes	0,882	$+10^{\circ}28'$	10,2	12,5	48,9	27,8
1930. g.						
Smārdes	0,882	$+11^{\circ}24'$	2,9	0,7	34,2	62,0
1930. g. no darvas						
Smārdes	0,865	$+14^{\circ}39'$	1,1	23,0	65,2	10,3
1944. g.						
Ventspils	0,869	$+12^{\circ}15'$	0,7	30,0	54,3	12,4
Ventspils	0,864	$+18^{\circ}$	—	13,2	70,0	16,8
(netīrīta)						
Popes	0,863	$+13^{\circ}30'$	3,1	16,7	74,6	5,2
Oliņu	0,863	$+15^{\circ}32'$	—	50,0	46,5	3,5
(tirdzniecības)						
Oliņu	0,867	$+8^{\circ}30'$	6,5	17,5	62,5	13,5
(netīrīta, tirdzn.)						
Oliņu	0,861	$+9^{\circ}20'$	2,9	15,0	71,1	12,56
I. 1942. g.						
Oliņu	0,908	$+42^{\circ}53'$	13,0	8,2	32,4	33,2
II. 1942. g.						
Ziemeņu	0,861	$+10^{\circ}10'$	7,7	11,5	70,5	9,3
Smiltenes	0,858	$+13^{\circ}5'$	—	17,0	71,0	11,8
Krāslavas	0,868	$+13^{\circ}30'$	13,85	32,05	43,55	10,14
Tukuma	0,861	$+15^{\circ}16'$	—	24,5	70,5	5,0
Juglas	0,860	$+11^{\circ}27'$	—	82,0	13,0	5,0
Mērsraga	0,850	$+8^{\circ}30'$	—	67,0	29,0	4,9
Kurzemes	0,865	$+16^{\circ}24'$	0,4	59,0	36,2	4,4
Juglas	0,870	$+9^{\circ}$	0,5	32,7	56,3	10,5
1941. g. (sveķu)						

19. tabulā sakopoti daži dati par izmeklētajām terpentīnēļām: īpatnējais svars, polarizācija un frakciju procentuālā attiecība. Frakcijā līdz 155° ietilpst koksnes, sveķu un terpentīnēļas mazvērtīgie šķelšanās produkti, frakcijā 155° līdz 165° galvenās sastāvdaļa ir pinēns, frakcijā 165° līdz 180° galvenās sastāvdaļa Δ^3 -karens, virs 180° — verdošās alkoholi un esteri sastāvdaļas.

No tabulā atzīmētām terpentīnēļām Juglas un Mērsraga terpentīnēļa, kā jau teikts, iegūtas no sveķainiem celmiem ar ūdens garaiņiem. Beidzamās divas — Kurzemes 1926. g. un Juglas 1941. g. — ir destilētas no sveķiem. Pinēna starpība šīs divās eļļās izskaidrojama ar to, ka 1941. gada sveķi kara darbības dēļ ilgāk bijuši pie koka, un šai laikā daļa pinēna varēja izgarot.

Dati par īpatnējo svaru un terpentīnēļas sadalīšanu frakcijās var dot, kā redzams, zināmus aizrādījumus par terpentīnēļas sastāvu. Protams, jāņem vērā arī eļļas krāsa un smaka, kā arī citādi tās tīrums.

Darba eksperimentālajā daļā piedalījušies farmācijas maģistri D. S l o b o d a R. C h a i t o v a, E. B ā r e n s un K. E m b r e k t s.

Farmācijas ķīmijas laboratorija.

L I T E R A T U R A.

1. С. Гордон и Т. Андреева. Сухоперегонные скипидары. 1934 г. В. Кинд. Скипидарный промысел в России. Зап. Русск. Технич. общ. 1914 г. №№ 10—11.
2. Я. Майзиге. Подсочка хвойных в России и получаемые при этом продукты подсочки. Зап. Русск. Технич. общ. 1914 г. № 10.
Über das Terpentingöl der Krim. Chemiker Zeitung 47, 169 (1923).
3. Tiemann und Schmidt. Über die Oxydation von Terpin, Terpinhydrat und Terpinöl. Ber. d. Deutsch. Ges. 28, 1871 (1895).
4. Доц. В. С. Васечкин. Технология экстрактовых веществ дерева. Москва 1944.
5. O. Aschan — Über den Vorlauf des finnischen Terpentingöls (Kienöls). Zeitschr. für angewandte Chemie 20, 1811 (1907); 26, 1709 (1913).
6. Tilden — Pharmac. Journ. III 8, 447 (1877).
7. A. Alterberg — Die Terpene des schwedischen Holzteeres aus Pinus silvestris. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 10, 1202 (1877).
8. H. Robinson. The Constituents of the oil of Pinus longifolia. Proc. of the Chem. Soc. London 27, 247 (1911).
9. J. Simonsen. The constituents of Indian Terpentine from Pinus longifolia. Journ. of the Chem. Soc. London 117, 570 (1920).
10. J. Simonsen. The Essential Oil from Andropogon Iwarancusa. Journ. of the Chem. Soc. London 119, 1644 (1921).
11. J. Simonsen. The constitution of the Terpene Present in the Essential Oil from Andropogon Iwarancusa. Journ. of the Chem. Soc. London 121 (2292), 1922.
12. B. Rao and J. Simonsen. The occurrence of Sylvestrene. Journ. of the Chem. Soc. London 127, 2494 (1925).
13. O. Wallach. Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele. Liebig's Annalen 239, 24 (1887).
14. O. Aschan und E. Hjelt. Über finnländisches Terpentingöl. Chemiker Zeitung 18, 1566, 1699, 1800 (1894).
15. O. Aschan. Über die genetischen Beziehungen in der Sylvestrengruppe. Liebig's Annalen 461, 1 (1928).
16. F. Semmler und H. v. Schiller. Beiträge zur Kenntnis des ätherischen Oeles aus den Kienstubben und Wurzeln von Pinus silvestris (Kiefern-wurzelöl) und sein Vergleich mit Stamm- und Nadelölen dieser Pinus Art. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 60, 1591 (1927).
17. J. Schindelmeiser — Über russisches Terpentingöl und russisches Kienöl. Chemiker Zeitung 32, 8 (1908).
18. K. Ichnatowicz — Czasopismo Techniczne 1911, №№ 23, 24. Chemik polski 1912, №№ 12—19.
19. Ф. Флавицкий. О некоторых свойствах терпенов и их взаимных отношениях. Дис. Казань 1880 г.
Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 12, 2355 (1879); 20, 1956 (1887).
20. И. Кондаков. О галоидгидратах пинена и о превращении их в углеводороды сантенного и цикленного типов. Журн. Русск. физхимич. общ. 42, 388 (1910).
21. P. Ehestaedt. Ber. v. Schimmel & Co 1910. April, 105.
22. Bertram und Walbaum. Journ. für prakt. Chemie II 49, 1 (1894).
23. E. Gildemeister und H. Köhler. Über das Vorkommen von β - Pinen und 1 - Pinocamphon im Isopöl und einige Beobachtungen über Isomerien in der Pinenreihe. Festschrift Otto Wallach 1909, 414.
24. O. Wallach. Über Nopinon. Liebig's Annalen 356, 228 (1907).
25. J. Maizite. Par Latvijas skuju eļļām. Latvijas Universitates raksti. Ķīmijas fak. serijs II, 13.
26. К. И. Ногин. Сухая перегонка дерева лиственных и хвойных пород. 1926.
27. В. П. Пантелеев. Сухая перегонка дерева. 1920.
28. В. А. Кинд. К современному положению скипидарного производства в России. 1914.

Я. Майзите.

Латвийские сухоперегонные скипидары.

На территории Латвийской ССР издавна производится сухая перегонка пневого осмола, в последнее время главным образом ретортным способом. Встречаются и единичные печи для отгонки скипидара, а также имеются две фабрики для перегонки осмола с водяными парами.

В работе приведены данные более подробного исследования четырех образцов сухоперегонного скипидара из трех местностей Латвии: Вентпиле, Краслава и Смарде. Из последней местности исследованы два образца: один обычный сухоперегонный скипидар, другой отогнан из смолы. В этих двух образцах п и н е н не констатирован, в остальных двух он содержится. Во всех образцах имеются значительные количества Δ^3 -карен а. Присутствие силвестрена не обнаружено. Из одного образца приготовлен дипентендихлоргидрат, но исходным веществом для него мог быть и карен. Нопинен и Δ^4 -карен не содержатся. Не содержатся также лимснен, терпинен и терпинолен.

Констатированы небольшие количества ацетона и камфена.

В низких фракциях содержатся обычные продукты распада древесины, смолы и скипидара под влиянием температуры, которые в очищенных продуктах, конечно, отсутствуют.

Высшие фракции содержат вещества спиртового характера в свободном и в связанном виде, между прочим небольшие количества т е р п и н е о л а.

Кроме того приведены физические свойства 10 образцов сухоперегонного скипидара из разных местностей Латвии, а также и результаты разгонки этих скипидаров на разные фракции. Приведены также соответствующие данные о двух образцах скипидара, полученного с водяными парами из осмола.

Довольно ясную картину о составе скипидаров дает разгонка на следующие фракции: до 155° — продукты распада, $155-165^{\circ}$ — пинен; $165-180^{\circ}$ — карен и выше 180° — кислородсодержащие соединения. Некоторые указания о доброкачественности скипидара может дать и удельный вес, а также определение вращения плоскости поляризации.

Конечно нужно обращать внимание и на цвет и запах, а также и чистоту препарата.

J. Maizīte.

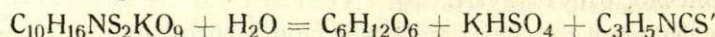
Par alilzotiocianāta noteikšanu farmaceitiskos preparātos. Latvijas PSR teritorijā audzēto melno sinepju sastāvs.

Dziedniecībā lieto galvenā kārtā melnās sinepes. Tās iegūst tiklab no *Brassica nigra* (L) Koch, kā arī no *Brassica juncea* Hooker fil. et Thomson, kas it sevišķi tiek kultivētas Padomju Savienībā un ir pazīstamas ar nosaukumu Sareptas sinepes¹. Pēdējās ir samērā izturīgākas dažādos zemes apstākļos un arī mazāk jūtīgas pret klimata pārmaiņām. Tādēļ tās var kultivēt diezgan tālu uz ziemeļiem un ar samērā labiem panākumiem arī pie mums Latvijā. Melnās sinepju sēklas ir apmēram divreiz mazākas par baltajām sēklām, kuras iegūst no *Sinapis alba* (L), kas arī pie mums diezgan labi pododas.

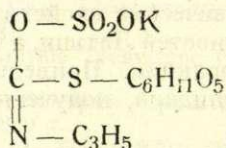
Melno un balto sinepju sēklu sastāvs ir dažā ziņā līdzīgs: tanīs ir tauku eļļa, vielas ar slāpekļa saturu, bezslāpekļa ekstraktīvas vielas, šķiedrvielas, mineralvielas un ferments mirozīns.

Izšķīrība ir glikozīdos: baltajās ir sinalbins (apmēram 2,5%), bet melnajās — sinigrīns (3,5—7,0%).

Ūdenī mirozīna klātienē sinalbins šķeļas glikozē, skābā sinapīna sulfatā un negaistošā p-oksibenzilsinepeļļā. Sinigrīns līdzīgos apstākļos šķeļas glikozē, kalija bisulfatā un gaistošā alilzotiocianātā.

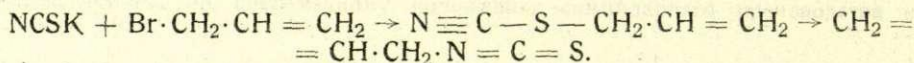


Sinigrīnu dēvē vēl arī par mironskābes kaliju.



Abu sinepju sēklu auksti izspiestā vai arī izekstrahētā tauku eļļa tiek lietota uzturam vai tehniskiem mērķiem, un to sastāvā nav lielas starpības. Turpretim no glikozīdu šķelšanās produktiem nozīme pašam par sevi ir vienīgi alilzotiocianātam vai alilsinepju eļļai. Tā ir šķidrums ar asu smaku un viršanas temperatūru 151—153°. Parasti gan viršanas temperatūrai min plašākas robežas — 148—154°, jo pārtvaicējot rodas daži blakus produkti, piem., rodanalīls, alilcianīds un sērogleklis. Aiz tā paša iemesla arī īpatnējam svaram tiek minētas plašākas robežas — 1,020 līdz 1,025.

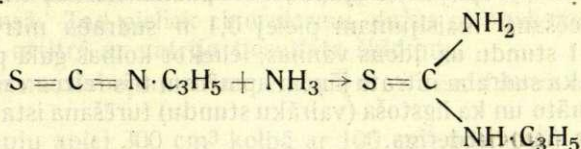
Pēdējā laikā sinepju eļļu iegūst lielāko tiesu sintētiski, iedarbojoties ar kalija rodanīdu uz alilbromīdu:



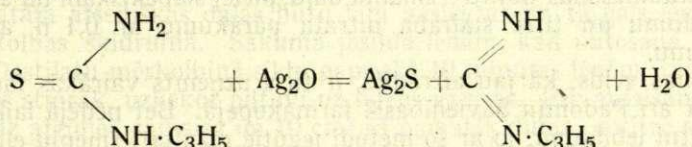
Kā redzams, te vispirms rodas tiociānskābes alilesteris, kas tad pārtvaicējot pārgrupējas par izotociānskābes alilesteri jeb alilsinepju eļļu. Šo eļļu ir atļauts

lietot dziedniecībā tāpat kā no sinigrina iegūto, un pret to nevarētu celt nekādus iebildumus, lai gan piemaisījumu ziņā liekas būt zināma starpība.

Iedarbojoties ar amonjaku, alilizotiocianats pārvēršas par aliltiourinvielu vai tiozinaminu:



Tiozinaminam var viegli jau aukstumā, ātrāk sildot, atņemt ar sudraba nitrātu amonjaka šķīdumā sērū, pie kam rodas sudraba sulfids un cianalilamids. Reaģē īstenībā sudrabs kā oksīds:



Šo reakciju izmanto alilizotiocianata kvantitatīvai noteikšanai un tātad arī sinepju sēklu, sinepju papīra, pašas eļļas un sinepju spirta labvērtības noteikšanai.

Agrāk to izdarīja, sverot iegūto sudraba sulfidu ar Ditrichu²⁻⁴ metodi, bet vēlāk šo metodi pārveidoja G a d a m e r s⁵ un K u n c e⁶, izstrādādami tilpumanalitisko noteikšanu, un tādā veidā tā tika uzņemta gandrīz visās farmakopejās. Pārskatu par šīs metodes vēlākām variācijām var iegūt no H. F r e r i c h a⁷ raksta.

Noteikšanu varētu iedalīt divās stadijās: 1) alilizotiocianata attīstīšanā un izolēšanā no sēklām vai sinepju papīra un 2) izolētās vielas noteikšanā. Pirmā operācija, noteicot pašu sinepju eļļu un spirtu, atkrit.

Alilizotiocianata izolēšana un noteikšana argentometriski.

Šim mērķim sasmalcinātas un pa lielākai daļai pēc tam izspiestas vai arī ar šķīdinātājiem no tauku eļļas atbrīvotas sēklas aplej ar ūdeni un tur 1—2 stundas 20—25^o temperatūrā. Laiks 1—2 stundas ir izrādījis pietiekams un ilgāks pat nelabvēlīgs⁸, bet optimālā temperatūra ir augstāka; tā pēc A s t r i k a un M u s e r o n a⁹ atzinuma līdzinās apmēram 68—70^o. M e z e m e k e r s un B u a v e n s¹⁰ saka, ka atejloto sēklu optimālā sinigrina šķelšanās temperatūra ir ap 40^o.

Šos novērojumus, kā būs redzams no tālākā, arī mēs varēsim apstiprināt. Tos būtu svarīgi zināt sinepju papīru saslapinot, bet ja eterisko eļļu nodala pārtvaicējot, tad temperatūra ceļas pamazām līdz 70^o, un tā tiek sasniegts optimums. Bet ja pašā sākumā temperatūra tiek ieturēta augstāka par 70^o, tad eteriskās eļļas iznākums ir gandrīz nulle. Ka attaukotām sēklām temperatūra var būt zemāka, ir saprotams.

Lai šķidrums neputotu, tam pirms pārtvaicēšanas tiek dažreiz ieteikts pieliet druku tauku eļļas. Bet šāds paņēmieni ir izrādījis par nelietderīgu, jo eļļa aiztur daļu izdalītā alilizotiocianata. Turpretim neliela daudzuma spirta pielīšana pirms pārtvaicēšanas ir pieļaujama. Literatūrā ir minēts, ka melno sinepju sēklās ir pietiekams daudzums mirozina, lai sašķeltu sinigrinu. Mūsu novērojumi rādīja, ka balto sinepju piemaisījums var tomēr stipri pacelt alilizotiocianata iznākumu.

Šo metodi vispirms ieteikuši Morvijè un Mezemekers¹³ un vēlāk arī Fibeks un Brechers¹⁴, kā liekas, nezinādami par pirmo darbu.

Morvijè un Mezemekers tiozinamina šķīdumu amonjaka šķīdumā neitralizē ar sērskābi un pēc tam paskābina ar to un tad ļauj 0,1 n joda šķīdumam iedarboties 15 minūtes tumsā. Tad pieliek chloroformu, dažus pilienus cietes šķīduma un joda pārākumu attitrē ar natrija tiosulfata šķīdumu.

Šī metode ar dažiem izlabojumiem uzņemta Šveices farmakopejā¹⁵ šādā redakcijā:

10 g melno sinepju aplej 300 cm³ kolbā ar 100 cm³ ūdens (20—25°) un noslēgti tur 2 stundas 20—25° temperatūrā. Tad pieliek 30 cm³ spirta un pārtvaicē 70 cm³, labi dzesinot 100 cm³ mērkolbā, iepriekš ielejot tur 5 cm³ ūdens un 7 cm³ atšķaidīta amonjaka šķīduma (apm. 2 n). Pārtvaicējot jāgādā par to, lai dzesinātāja atsevišķas daļas būtu labi noslēgtas un tā gals iegremdēts uz tverējas kolbas šķīdumā. Sākumā jāsilīda lēnām, kad putošana beigusies — stiprāk. Destilātu mērkolbiņā silīda papriekš 10 minūtes lēnām, tad turpmākās 10 minūtes stiprāk, uzliekot piltuvi uz ūdens vannas. Pēc atdzišanas šķīdumu uzpilda līdz atzīmei, samaisa un 10 cm³ šā pamatšķīduma, notitrē ar n sālsskābi no mikrobiretes, piepilinot 2 pilienus metilsarkanā šķīduma, līdz sarkanai krāsai. Pēc tam 300 cm³ Erlenmeijera kolbā ar stikla aizbāzni ielej 40 cm³ pamatšķīduma un 4 reizes tik daudz n sālsskābes, cik izlietots tikko minētajai titrēšanai, un tad vēl 10 cm³ n sālsskābes un 10 cm³ ledus etiķskābes. Šim maisījumam, pastāvīgi skalojot, ļauj lēnām no biretes pietecēt 12 cm³ 0,1 n joda šķīduma. Tad kolbu tur 2 stundas tumsā vietā un pēc tam joda pārākumu notitrē ar 0,1 n natrija tiosulfata šķīdumu no mikrobiretes līdz atkrāsošanai. 1 cm³ 0,1 n joda šķīduma = 0,0049554 g C₃H₅NCS.

Ar šo metodi iegūst daudz mazākus alilzotiocianata iznākumus nekā ar argentometrisko metodi.

Acidometriskā metode.

Fibeks un Brechers¹⁴ ir vēl arī izstrādājuši acidometrisku metodi alilzotiocianata noteikšanai sinepēs un sinepju eļļā. Tā pamatojas uz to, ka alilzotiocianats, oksidējot ar ūdeņraža peroksīdu, dod primāro aminu, oglekļa dioksīdu un sērskābi. Reakcija noris vāji alkaliskā vidē.

Rodanids sārmainā vidē dod merkaptanu un cianskābi. Merkaptans no ūdeņraža peroksīda pārvēršas sulfonskābē, kas tad kopā ar daļu cianskābes, skatoties pēc indikatora, tiek vi. pirms notitrētas. Vēlāk cianskābe skābā vidē sašķeļas amonjakā un ogļskābē. Tātad beidzot rodas pa vienai molekulai sulfonskābes un amonjaka, kas savstarpēji neitralizējas.

Noteikšanu izdara šādi:

Analīzei vajadzīgas divas kolbas: viena 200—300 cm³, otra 50 cm³ liela. Mazā kolbiņā ielej 2—3 cm³ 30% ūdeņraža peroksīda, ko atšķaida līdz 10—15 cm³, neitralizē pret dimetildzelteno un pielej 25 cm³ 0,1 n sārma. Pēc tam lielajā kolbā ar pipeti iemēri 5 cm³ 2% sinepju eļļas šķīdinājuma spirtā un tad vienā lēnienā pielej mazās kolbiņas saturu, iebāžot tās galu lielajā kolbā. Viegli paskalojot, tur maisījumu 3 minūtes un tad mazo kolbiņu izskalo un titrē ar 0,1 n sālsskābi, lietojot par indikatoru dimetildzelteno, līdz pilnīgai krāsas pārejai. Sārma patēriņš rāda alilzodoranīda un alilodoranīda kopējo saturu. Pēc tam pielej vēl 2 cm³ 0,1 n sālsskābes un pēc pusstundas titrē ar sārma līdz dzeltenai nokrāsai. Starpība starp kopējo sārma un skābes patēriņu tagad rāda tikai vienu — alilzodoranīda (C₃H₅NCS) daudzumu 1 cm³ 0,1 n natrijsārma = 9,912 mg alilzodoranīda.

Noteicot kādā Auces melno sinepju paraugā eterisko eļļu, iegūti šādi dati:

	I n.	II n.	Vid.
Argentometriskā metode (Gadamers-Kunze)	1,307	1,309	1,308%
Jodometriskā metode (Morvijē-Mezemekers)	1,225	1,229	1,227%

Kā redzams, ar jodometrisko metodi iegūst daudz mazākus skaitļus.

Ņemot eterisko sinepju eļļu un noteicot ar argentometrisko, jodometrisko un acidometrisko metodi, mēs ieguvām šādus datus:

1. tabula.

Argentometriskā metode:		
a) Valsts farmakopeja		102,23%
b) Ziemeļamerikas Savienoto valstu farmakopija X		101,46%
Jodometriskā metode:		
a) Pharmacopoea Helvetica V.		91,25%
b) Morville — Meesemaeker		91,37%
Acidometriskā metode:		
Vieboeck u. Brecher		92,25%

Kā redzams, jodometriskā metode dod apmēram par 10% mazākus rezultātus, un tie saskan diezgan labi ar acidometriskās metodes rezultātiem. Pieņemot melnajām sinepēm baltās, var eteriskās eļļas iznākumu pacelt (skat. 2. tabulu).

Tiklab melno, kā balto sinepju sēklas ņemtas no bij. Allažu II dārzkopības sabiedrības.

Eteriskā eļļa noteikta jodometriski pēc Šveices farmakopejas.

2. tabula.

Melnās sinepes.	Baltās sinepes.	
10 g	0 g	0,62—0,66 — 0,64%
8 „	2 „	0,66—0,68 — 0,67%
6 „	4 „	0,75—0,77 — 0,76%
5 „	5 „	0,80—0,80 — 0,80%

Kā redzams, ar balto sinepju sēklu piejaukšanu var eteriskās eļļas iznākumu pacelt par apmēram 25%.

Pārbaudot vietējās *Brassica juncea* melnās un dzeltenās šķirnes, kas ražotas Vecaucē, izrādījās, ka melnā šķirne dod lielāku eteriskās eļļas iznākumu. Noteikšana izdarīta pēc Šveices farmakopejas.

3. tabula.

	I	II	III
Melnā šķirne	0,72	0,74	0,73%
Dzeltenā šķirne	0,67	0,63	0,65%

Astriks un Museron⁹ bija novērojuši, ka vislabāk sinigrina šķelšanās notiek 68⁰ temperatūrā.

Mezemekers un Buaven¹⁰ aizrāda, ka tas attiecas uz neateļlotām sēklām, atēļlotām sēklām pietiekot ar 40⁰ temperatūru, lai pilnīgi sašķeltu sinigrinu. Šai temperatūrā pat varot sasniegt vislabākos rezultātus.

Pēdējie divi autori min arī kādu jaunu metodi sinepju eļļas noteikšanai, ar kuru tas esot izdarāms šādi:

200—220 cm³ kolbā ieliek 5 g smalka sinepju pulvera un ielej 100 cm³ destilēta ūdens. Kolbu pēc tam aizkorķē un iegremdē 68⁰ t ūdens vannā, kurā tur vienu stundu. Pēc tam to izņem no vannas, pielej 100 cm³ amonjaka šķīduma un tur 15 minutes. Tad šķīdumu atdzisina, papildina ar destilēto ūdeni līdz 200 cm³ un pielej 20 cm³ „Courtonne“ reaģenta*. Pēc tam šķīdumu filtrē caur kro-

*) Šis reaģents ir 30% svina acetata šķīdums.

kotu filtru. 100 cm³ filtrata ielej pudelē ar aizbāzni, neitralizē un pēc tam pakābina ar puskoncentrētu sērskābi. Tad pielej 100 cm³ 0,1 n joda šķīduma un pēc 5 minūtēm apmēram 10 cm³ benzina. Joda pārākumu notitrē ar 0,2 n natrija tiosulfata šķīdumu. Visu šo operāciju laiks nepārsniedz divas stundas, jo atkrit pārtvaicēšana. Citādi metode līdzinās Morvijē un Mezemekera metodei. Sinepju eļļas saturu aprēķina procentos šādi:

$$\left(10 - \frac{z}{2}\right) \times 0,00495 \times 4 \times 10 \times 1,1, \text{ kur } z = \text{cm}^3 \text{ 0,2 n natrija tiosulfata šķīduma.}$$

Noteicot bij. Allažu II dārzkopības biedrībā audzētās melnās sinepes pēc Šveices farmakopejas un ar Mezemekera un Buavena metodi, kas abas ir jodometriskas, tikai pēdējā bez pārtvaicēšanas, ar macerēšanu 68°, ieguvām šādus datus:

ar Šveices farmakopejas metodi	— 0,64%,
ar Mezemekera un Buavena metodi	— 0,73%.

Lai pārbaudītu temperatūras ietekmi, izdarījām macerāciju dažādā temperatūrā un sinepju eļļas noteikšanu ar Mezemekera un Buavena jodometrisko metodi bez pārtvaicēšanas. Macerācijas laiks — 1 stunda.

120°	— 0,58%;	220°	— 0,59%;	400°	— 0,61%;
550°	— 0,63%;	680°	— 0,68%;	800°	— 0,44%.

Tātad 680° temperatūra tiešām ir izdevīga, bet izrādās, ka, macerējot 20—250° temperatūrā un pēc tam pārtvaicējot, iegūst gandrīz tādus pašus rezultātus, kā iepriekš diģerējot 680° temperatūrā:

20 — 250° t-rā	— 0,77%,
680° „	— 0,80%.

Noteikšana izdarīta ar Holandes melnajām sinepēm.

Tātad, macerējot 20—250° temperatūrā un tad pārtvaicējot, pie tam lēnām paaugstinot temperatūru līdz 680°, var temperatūras ziņā iegūt optimālus iznākumus.

Noteicot pēc Šveices farmakopejas, diviem melno sinepju paraugiem no Vecauces apkārtnes un Baltgales-Zentenes atrasts 0,61% sinepju eļļas saturs.

Latvijas PSR teritorijā audzēto melno sinepju sastāvs.

Priekš kara gados mūsu republikas dažādos apgabalos tika izdarīti mēģinājumi ar melno, Sareptas un balto sinepju kultivēšanu, kuru rezultātā noskaidrojās, ka Sareptas un it sevišķi baltās sinepes padodas pie mums itin labi. Tās tika kultivētas pat lielākos daudzumos un par to ir uzkrājušies zināma literatūra¹⁶⁻¹⁷⁻¹⁸, bet melnās sinepes mūsu klimatiskajos apstākļos kultivēt ir mazāk izdevīgi. Tomēr interesanti ir arī šo sinepju kultūras rezultāti, par kuriem tiks referēts tālāk. Par Sareptas un balto sinepju kultūras rezultātiem būs runa atsevišķi. Noteikšanai tika ņemti vairāki paraugi, par kuriem jau bija runa. Tuvāk tika izmeklētas Vecaucē, kā arī Rīgā ražotās sinepes. Salīdzināšanai tika noteikts dažu no Holandes atsūtītu paraugu sastāvs.

Sinepju sēklās vispirms tika noteikts ūdens, žāvējot 4—5 stundas, sākmā zemākā, tad 1050° temperatūrā.

1) Saņemtas no Farmakognoziņas katedras.

Eterisko eļļu te noteicām ar Gadamera un Kunces metodi, ņemot vērā, ka tā uzņemta pagaidām gandrīz visās farmakopejās, to starpā arī Padomju Savienības un Latvijas farmakopejā.

Tauku eļļu noteicām, ekstrahējot 5 g izžāvētu sēklu pulvera 24 stundas ar petroleteri Soksleta aparatā.

Slāpekli noteicām ar Kjeldala metodi.

Šķiedrvielas noteiktas ar Heneberga un Stomaņa metodi.

Pelni tika noteikti, sadedzinot 2 g sēklu pulvera porcelana tigeli.

Rezultāti redzami 4. tabulā.

4. tabula.

Melno sinepju sastāvs.

	Auces	Rīgas	Holandes
Ūdens	6,33	5,78	5,78
Eteriskās eļļas	0,92	1,308	0,91
Tauku eļļa	28,62	24,76	32,60
Slāpekļi	4,71	5,404	3,85
Šķiedrvielas	10,82	10,99	10,46
Pelni	5,44	5,29	4,21

Eteriskās eļļas iznākums ir samērā liels, it īpaši Rīgā audzētām melnajām sinepēm, bet toties zemāks tauku eļļas saturs. Liekas, ka ir kāda attiecība starp eteriskās un tauku eļļas saturu: jo vienas vairāk, jo otras mazāk.

Slāpekļa saturs turpretim ceļas un krīt līdztekus eteriskās eļļas saturam. Tauku eļļai parastā kārtā tika noteiktas vēl arī fizikalās un ķīmiskās konstantes. Varētu tikai piezīmēt, ka joda skaitlis tika noteikts ar Hanuša metodi. Iegūtie dati sakopoti 5. tabulā. Tur redzams, ka joda skaitlis Latvijas melno sinepju tauku eļļai ir lielāks nekā Holandes sēklu eļļai, kas saskan ar krievu zinātnieku novērojumiem par klimata ietekmi uz nepiesātināto tauku skābju saturu tauku eļļās.

5. tabula.

Melno sinepju tauku eļļas konstantes.

	Auces	Holandes
Īpatnējais svars	0,916	0,918
Sastingšanas punkts	-15,8°	-15,5°
Staru laušanas koeficients n_D	1,4750	1,4740
Skābes grāds	4,74	2,90
Skābes skaitlis	2,66	1,62
Saziepēšanās skaitlis	175,6	175,9
Joda skaitlis	115,75	107,8
Reichert-Meisļa skaitlis	0,45	0,52
Polenskes skaitlis	0,17	0,21

Mēslojuma ietekme uz sinepju sēklu sastāvu

Tālākie mūsu pētījumi tika izdarīti, lai šo sakaru noskaidrotu pilnīgi, ņemot vērā arī mēslojuma ietekmi. Šie mēģinājumi lielāko tiesu izdarīti Vecaucē¹⁾. Noteiktas trīs svarīgākās sastāvdaļas: eteriskās eļļas, tauku eļļas un slāpekļa saturs. Pie tam jāpiebilst, ka turpmākās eteriskās eļļas noteikšanas izdarītas pēc Šveices farmakopejas, t. i., ar jodometrisko metodi, jo vēlākie pētījumi par alilizotiocianata noteikšanas metodēm nepārprotami aizrādīja uz jodometrisko metožu lielāku pareizību un lietderību, lai gan tās vēl maz ievestas

¹⁾ Tos izdarījuse Kirsteins pēc Grauzes aizrādījumiem mēslojuma jautājumā. (Prof. E. Svirlovska paziņojums.)

farmakopejās. Saprotams, ka pareizi rīkojoties ar argentometrisko metodi, varam arī dabūt salīdzināmus datus, bet tie arvien būs lielāki par jodometriskajiem: vidēji apmēram par 6 procentiem. Iegūtie rezultāti redzami 6. un 7. tabulā.

6. tabula.

Mēslojuma ietekme.	
I m ē ģ i n ā j u m s.	
Melnās sinepes bez mēslojuma	0,88%
sērs	0,82%
sērs + slāpekļi	0,92%
II m ē ģ i n ā j u m s.	
Sareptas sinepes bez mēslojuma	0,73%
sērs	0,73%
sērs + slāpekļi	0,77%
III m ē ģ i n ā j u m s.	
Sareptas sinepes bez mēslojuma	0,75%
Slāpekļi 40 kg uz ha	0,75%
„ 80 kg uz ha	0,82%
„ 120 kg uz ha	0,85%

7. tabula.

Mēslojuma ietekme uz Brassica nigra un Brassica juncea.

Sinepju paraugi	Mēslojums	Eteriskās eļļas %	Tauku eļļas %	Slāpekļa saturs %
1. Brassica nigra, Vecauce	nemēslots	0,94	25,0	3,58
2. „ „	sēra pulv.	1,05	24,9	4,57
3. „ „	amonija sulf.	1,10	23,7	4,84
4. „ „ Holande	nemēslots	0,91	30,6	3,57
5. „ „ Holandes, Vageningas	nemēslots	0,74	31,5	3,77
6. „ „ Holandes, Leidenes	nemēslots	0,87	34,5	4,12
1. Brassica juncea, Vecauce	nemēslots	0,65	34,2	3,28
2. „ „ „	slāpekļi 40 kg/ha	0,66	34,5	3,43
3. „ „ „	120 kg/ha	0,64	34,7	3,67
4. „ „ „ (dzeltenās sēklās)	„	0,68	34,4	2,98

8. tabula.

Brassica nigra un Brassica juncea sēklu tauku eļļas īpašības.

Sinepju paraugi	Sastingšanas temperatūra	Saziepšanās skaitlis	Joda skaitlis	Rodana skaitlis
1. Brassica nigra, Vecauce		177,9	109,0	76,9
2. „ „ „	17 ⁰	179,6	116,1	79,58
3. „ „ „	18 ⁰	174,7	114,3	85,60
4. „ „ „ Holande	17 ⁰	176,1	107,8	73,33
5. „ „ „ Holandes, Vageningas	15 ⁰	162,7	117,0	80,32
6. „ „ „ Holandes, Leidenes	15 ⁰	162,8	109,0	77,31
1. Brassica juncea, Vecauce	17 ⁰	180,4	118,0	77,25
2. „ „ „	18 ⁰	183,3	118,8	81,66
3. „ „ „	17 ⁰	182,4	116,1	84,22
4. „ „ „ (dzeltenās sēklās)	„	174,3	106,3	72,33

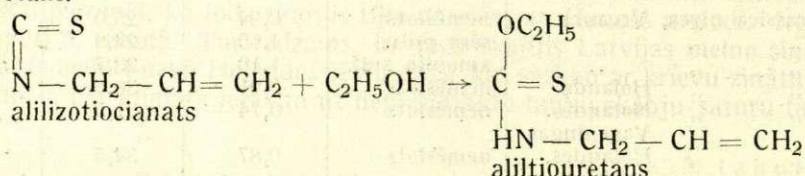
No šiem datiem, it īpaši pirmajā tabulā, varētu zināmā mērā saskatīt slāpekļa ietekmi uz eteriskās eļļas un slāpekļa saturu sēklās, bet otrā mēģinājumu serijā, kas izdarīti vēlāk, šī starpība nav liela. Sēra ietekmei nav nekādas redzamas nozīmes.

Analizējot tauku eļļu, varam arī te saskatīt zināmu klimata ietekmi uz nepiesātinātām taukskābēm, kas izpaužas joda un rodana skaitļos. Pēdējais skaitlis, kā zināms, aptver tikai daļu nepiesātināto saišu (8. tabula).

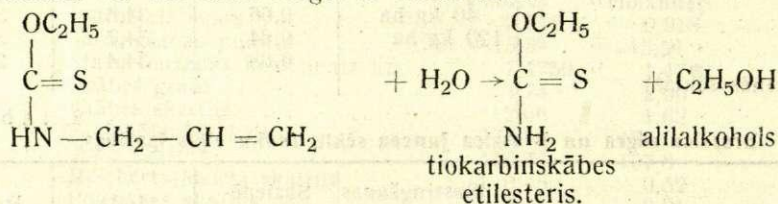
Te būtu vietā teikt kādus vārdus par mēslojuma ietekmi uz sinepēm pēc literatūras datiem. Tādus pētījumus izdarījuši Vesters¹⁹, Daferts un Toma²⁰, Morens²¹, Goldoni²² un K. Borshats²³. Par šo jautājumu ir izdarījuši pētījumus Latvijas PSR arī Grauze²⁴. Novērojumu rezultātus kopā savēlot, varētu secināt, ka sinepēm it sevišķi patīkams ir slāpekļa mēslojums, kas labvēlīgi ietekmē visu augu pašu par sevi, bet uz atsevišķām sēklas sastāvdaļām ietekme ir mainīga un nav ievērojama.

Sinepju spirts.

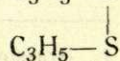
Sinepju spirts ir bieži lietots preparāts. To pagatavo, šķīdinot 1 daļu eteriskās sinepju eļļas 49 daļās 90° spirta. Novērojumi no vairākām pusēm ir rādījuši, ka alilizotiocianāts diezgan ātri reaģē ar spirtu, pie kam rodas aliltiuretāns.



Aliltiuretāns var vēl tālāk reaģēt ar ūdeni šādi:



Bez tam sinepju spirtā konstatēti alilrodanīds $\text{C}_3\text{H}_5\text{SCN}$ un dialililsulfīds $\text{C}_3\text{H}_5 - \text{S}$

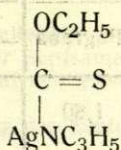


Ja mēs uz alilizotiocianātu iedarbojamies ar amonjaku, tad rodas tiozinamīns, kas amonjaka vidē saista divas sudraba nitrāta molekulas, bet skābā vidē pievieno divus joda atomus.

Aliltiuretāns, amonjaku pielejot, nemainās, bet skābā vidē var arī pievienot divus joda atomus. Tātad, jodometriski noteicot, mēs noteicam ne tikai alilizotiocianātu, bet arī no tā radušos aliltiuretānu, kaut gan pēdējo var atsevišķi noteikt skābā vidē bez amonjaka pielikšanas.

Alilrodanīds reaģē ar amonjaku, radīdams alilamīnu, alilalkoholu, amonija rodanīdu un rodanūdeņradi. Neviena no šīm vielām nereaģē ar jodu.

Aliltiuretans alkaliskā amonjaka vidē un arī tieši pielejot sudraba nitrata šķīdumu dod baltu vai iedzeltenu sudraba savienojumu



kas ļoti lēnām pāriet sudraba sulfidā. Tā kā te uz 1 molekulas sinepju eļļas iziet tikai 1 molekula sudraba nitrata, tad sinepju eļļas saturs tiks atrasts mazāks, nekā tas īstenībā ir.

Izmantojot tikko minētās īpašības tiozinaminam un aliltiuretānam pievienot skābā vidē pa diviem atomiem joda, var tos noteikt kopā un tad bez amonjaka pielikšanas skābā vidē noteikt tikai aliltiuretānu. No starpības var beidzot aprēķināt pirmatnējo alilizotiociānata saturu.

To var izdarīt šādi²⁵.

a) Kopējā alilizotiociānata un aliltiuretāna noteikšana.

25 gramiem sinepju spirta 100 cm³ mērkolbiņā pielej 5 cm³ koncentrēta amonjaka šķīduma un silda papriekš 10 minūtes lēnām, tad, uzliekot mazu piltuvīti, turpmākās 10 minūtes stiprāk ūdens vannā. Pēc atdzišanas uzpilda ar ūdeni līdz atzīmei, samaisa un ņem 20 cm³ un titrē ar n sālsskābi, piepilinot 5 pilienus metilsarkanā šķīduma līdz krāsas maiņai. Tad 100 cm³ Erlenmeijera kolbā ar stikla aizbāzni ņem 20 cm³ pirmatnējā šķīduma, pielej tam neitralizācijai vajadzīgo n sālsskābi un bez tam vēl 5 cm³ n sālsskābes un 5 cm³ ledus etiķskābes. Šim maisījumam, pastāvīgi maisot, lēnām pielej no biretes 0,1 n joda šķīduma. Aiztaisīto kolbu tur 2 stundas tumšā vietā un pēc tam brīvo jodu notitrē ar 0,1 n nātrija tiosulfāta šķīdumu, pieliekot beigās 2 cm³ cietes šķīduma. Joda patēriņš atbilst alilizotiociānata un aliltiuretāna kopējam jodam.

b) Aliltiuretāna noteikšana.

10 gramiem sinepju spirta pielej 15 cm³ spirta, 5 cm³ n sālsskābes un 5 cm³ ledus etiķskābes un pēc tam, pastāvīgi maisot, 20 cm³ 0,1 n joda šķīduma. Tad kolbu aiztaisa un liek 2 stundas stāvēt tumšā vietā. Pēc tam titrē joda pārākumu ar 0,1 n nātrija tiosulfāta šķīdumu, pielejot iepriekš 30 cm³ chloroforma. Chloroforms ir derīgs grūti šķīstošā perjodīda izšķīdināšanai, lai vieglāk notitrētu jodu. Atņemot pirmajā noteikšanā reagējušam joda daudzumam otrā noteikšanā saistīto jodu, varam aprēķināt, cik joda saistījis alilizotiociānats.

1 cm³ 0,1 n joda šķīduma = 0,0049554 g C₃H₅NCS.

Lai pārbaudītu tikko teikto un izsekotu alilizotiociānata pārvēršanās gaitu, sinepju spirtu uzglabājām istabas temperatūrā gaismā un tumšā un pagrabā, laiku pa laikam noteicot aliltiociānata un aliltiuretāna saturu.

No 9. tabulas var redzēt, ka pēc apmēram 8 mēnešiem sinepju spirtā vairs nav kosnatējams aliltiociānats, kura dēļ īstenībā sinepju spirtu lietojam. Tas viss ir pārvērties par aliltiuretānu vai arī par gaistošo alilrodanīdu.

Svarīgi ir atzīmēt, ka te neiestājas arī nekāds ķīmiskais līdzsvars, kā tas bieži mēdz būt ķīmiskās reakcijās, bet pārvēršanās noris līdz galam.

9. tabula.

Uzglabāšanas ilgums dienās	Alilizotiocianata saturs ‰			Aliltiuretana saturs ‰		
	Istabas temperatūrā		Pagrabā	Istabas temperatūrā		Pagrabā
	gaismā	tumsā		gaismā	tumsā	
1	1,80	1,80	1,80	0,02	0,02	0,02
4	1,72	1,76		0,04	0,03	
9	1,58	1,59		0,06	0,05	
18	1,50	1,57	1,68	0,15	0,125	0,04
54	1,10	—		0,41	0,36	
120	0,81	0,85	1,25	0,82	0,72	0,44
160	0,76	—		0,88	—	
220	0,60	0,50	0,75	0,92	0,91	0,64
250	nav	—	0,06	0,95	—	
300	nav	—		1,01	0,95	0,80

Secinājumi.

1. Pēc pašreizējiem novērojumiem vispareizākā un samērā vieglākā ir alilizotiocianata, t. i. eteriskās sinepju eļļas jodometriskā noteikšana.

2. Noteicot ar šo metodi sinepju sēklu pulverī saistīto alilizotiocianatu, var iztikt arī bez pārtvaicēšanas. Šai gadījumā vislabāk ieturēt macerācijas temperatūru 40—68°, skatoties pēc tā, vai sēklas ir attaukotas vai ne.

3. Pārtvaicējot radušos alilizotiocianatu, nav vajadzīgs ieturēt šo temperatūru, jo pārtvaicēšanas gaitā radīsies arī optimāla temperatūra.

4. Balto sinepju pulvera pielikšana palielina alilizotiocianata iznākumu.

5. Latvijas PSR ražotās melnās sinepes dod vairāk alilizotiocianata nekā Sareptas sinepes, bet pēdējās ir vairāk izturīgas mūsu klimatiskajos apstākļos.

6. Latvijas PSR audzēto melno sinepju sēklas dod vairāk eteriskās eļļas nekā Holandes sēklas. Arī slāpekļa saturs tanīs ir lielāks par Holandes sēklām, bet tauku eļļas saturs mazāks.

7. No mākslīgiem mēslojumiem vislabākā ietekme uz sinepēm ir slāpeklim, bet kā N, tā arī citu mēslojumu ietekme uz galvenajām sastāvdaļām — sīnigrīnu, tauku eļļu un slāpekli ir svārstīga un, kā liekas, atkarīga arī no citiem apstākļiem.

8. Latvijas PSR audzēto melno sinepju sēklu tauku eļļā ir nedaudz lielāki joda un rodona skaitļi nekā Holandes sēklu eļļā.

9. Sinepju spirtā notiek diezgan strauja alilizotiocianata pārvēršanās par neaktīvo aliltiuretanu, un tamdēļ šis spirts jāpagatavo svaigs vai arī tikai neilgam laikam.

10. Ir pavisam nepareizi piemaisīt sinepju spirtu ilgi uzglabājamiem maisījumiem.

Darba eksperimentālajā daļā piedalījušies farmācijas maģistri V. Tišumnieks, M. Laiviņš un A. Ašmane.

Farmacijas ķīmijas laboratorija.

L I T E R A T U R A.

1. Д. Н. Бекетовский. Введение в изучение лекарственных и ароматических растений. 1937 г.
2. E. un K. Dietrich. Helfenberger Annalen 1886, 59, 1900, 182; 1901, 116.
3. Ueber den Senfoelgehalt der Senfsamen. Pharmaz. Zeitung 46, 563 (1901).
4. R. Firbas. Zur quantitativen Bestimmung des aetherischen Senfoels. Chem. Zentralblatt 1904. I 549.
5. J. Gadamers — Pruefung des Senfoels und des Senfsspiritus. Archiv der Pharmazie 237, 110 (1899).
6. J. Gadamers — Zur Gehaltsbestimmung des Senfoels und des Senfsspiritus. Archiv der Pharmazie 237, 372 (1899).
7. M. Kuntze. Die massanalytische Bestimmung des Allylsenfoels. Archiv der Pharmazie 246, 58 (1908).
8. F. Wehrmann, K. Wegner, F. Braunwarth und R. Meyer. Vergleichende Untersuchungen ueber die Wertbestimmung von Semen Sinapis, Spiritus Sinapis, Oleum Sinapis und Charta sinapisata nach den verschiedenen dafuer angegebenen Methoden. Archiv der Pharmazie 253, 306 (1915).
9. L. Rosenthaler. Zur Wertbestimmung des schwarzen Senfs. Schweiz. Apoth. Zeit. 62, 508, 519 (1924).
10. Astruc et M. Mousseron — Sur la formation et le dosage de l'isocyanate d'allyle dans la farine de moutarde. Journ. de Pharmacie et de Chimie (VIII) T. V, 313 (1927).
11. R. Meesmaecker et J. Boivin — Nouveau procédé de dosage de l'allyl-sénévol dans la poudre de moutarde noire. Journ. de Pharmacie et de Chimie (VIII), T. XI, 478 (1930).
12. H. Will — Zur Bestimmung des Senfoels in Semen Sinapis D. A. B. 6. Apotheker Zeitung 47, 351 (1932).
13. Государственная фармакопоя. VII и VIII изд., 1937 и 1946.
14. Я. А. Фиалков. Методы исследования лекарственных веществ 1946, 255.
15. M. Morvillez et Meesmaecker. Nouveau procédé de dosage de l'allyl-sénévol et étude comparée des divers procédés usités. Journ. de Pharmacie et de Chimie (VII) T. XXX 236 (1924).
16. F. Vieboeck und C. Brecher — Methoden zur Bestimmung von Senfoel. Pharmaz. Monatshefte XI, 149 (1930).
17. Pharmacopoea Helvetica. Ed. V, 831 (1933).
18. R. Šēniņš. Ārstniecības augi 1927, 58.
19. J. Kiršteins. Sinepju audzēšana. Latv. Farmac. žurn. 13, 149 (1935).
20. Norādījumi sinepju audzētājiem. Ārstniecības augu uzņēmuma izdevums.
21. D. Wester — Ueber den Oelgehalt von Semen Sinapis (nigrae). Ber. d. Deutsch. Pharmaz. Ges. 24, 123 (1914).
22. O. Dafert und F. Thoma. Einfluss verschiedener Duengung auf den Gehalt des Senfes an Senfoel. Zeitsch. fuer das landwirtschaftliche Versuchswesen in Deutschoesterreich 1921, 1—10.
23. E. Maurin — L'augmentation de l'isocyanate (Sénévol allylique) dans la moutarde noire par l'action fertilisante du soufre. Bull. des Sciences pharmacologiques 29, 76 (1922).
24. K. Goldoni. Vermehrung des Senfoels (Isocyanallyls) bei Brassica nigra durch Duengung mit Schwefel. Jahresber. der Pharmazie 58, 20 (1923).
25. K. Boshart — Neue deutsche Arbeiten ueber Duengung im Arzneipflanzenanbau Heil- und Gewuerzpflanzen XVIII, 79 (1939).
26. O. Grauze. a) Sēra un amonija sulfata mēslojuma ietekme uz gaistošās eļļas saturu sinepju sēklās. Latv. Farmac. žurn. 15, 434, 1937.
27. b) Zemes mēslojuma ietekme uz eteriskās eļļas saturu sinepju sēklās. Turpat 18, 102 (1940).
28. J. Buechi — Zur Haltbarkeit des Spiritus Sinapis Ph. H. V. Pharmac. acta Helvet. X, 90 (1935).
29. А. Ф. Гаммерман. Курс Фармакогнозии 1948.
30. Д. Н. Бекетовский. Лекарственные растения, их культура и сбор 1926.
31. Лекарственные и технические растения СССР. Труды первого всесоюзного совещания по лекарственным и техническим растениям 1925.
32. В. В. Пашкевич. Лекарственные растения, их культура и сбор 1929.
33. Е. Н. Залесова и О. В. Петровская. Полный русский словарь-травник и цветник 1900.

Я. Майзите.

Об определении аллилового изотиоцианата в фармацевтических препаратах.

Работа произведена с целью исследовать состав черной горчицы местного происхождения и влияние удобрения на качество упомянутой горчицы.

Для этой цели подвергнута экспериментальному сравнению методика количественного определения аллилового изотиоцианата, который является главным продуктом распада гликозида синигрина и которому свойственно главное фармакологическое действие препаратов горчицы.

При этом оказалось, что:

1. Наиболее правильным и сравнительно удобно производимым является йодометрическое количественное определение аллилового изотиоцианата, т. е. эфирного горчичного масла. Получаемые при этом результаты приблизительно на 10% ниже аргентометрических способов, которые приняты в большинстве фармакопей, но приблизительно равны результатам, полученным ацидометрическим путем.
2. Определяя йодометрическим способом связанный аллиловый изотиоцианат в порошке горчицы, можно обойтись и без перегонки, придерживаясь температуры мацерации в 40°—68°, смотря по тому, обезжирен порошок горчицы или нет. Отгоняя же аллиловый изотиоцианат, нет необходимости придерживаться этой температуры, ибо в процессе перегонки будет достигнута и оптимальная температура.
3. Некоторое прибавление порошка белой горчицы к порошку черной горчицы увеличивает выход аллилового изотиоцианата.
4. Дальше оказалось, что культивированные в Латвийской ССР семена черной горчицы дают больший выход аллилового изотиоцианата, чем сарептская горчица, культуры последней являются однако более выгодными при наших климатических условиях.
5. Культивированные в Латвийской ССР семена черной горчицы дают большие выходы эфирного масла, чем культивированные в Голландии, но содержание жирного масла, наоборот, в голландских семенах выше.
6. Из искусственных удобрений наилучшее влияние на горчицу оказывает азот, но оно выражается главным образом в общем развитии растения, между тем как влияние минеральных удобрений на главные составные части: синигрин, жирное масло, а также содержание общего азота изменчиво и зависит и от других обстоятельств.
7. У жирного масла Латвийской черной горчицы констатированы несколько более высокие йодные и родановые числа, чем в масле голландских семян.
8. В горчичном спирте происходит довольно быстрое превращение аллилового изотиоцианата в недействующий аллилтиоуретан, почему этот спирт нужно готовить каждый раз свежим или же на короткий срок. Поэтому совершенно неправильно примешивать горчичный спирт к долго сохраняемым смесям, добавляя еще и в некоторых случаях нашатырный спирт.

A. Kešāns, Ed. Mačujskis.

Mazu fosforskābes daudzumu kvantitatīva noteikšana ar amonija molibdatu.

Nogulsnējot PO_4''' ionu ar amonija molibdatu, pēc izkarsēšanas dabū $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$ nogulsnes ar 3,946% P_2O_5 saturu.

Pieņemot, ka svēršanas kļūda uz parastajiem analitiskajiem svāriem ir $\pm 0,1$ mg, var sagaidīt noteikšanas precizitāti $\pm 0,004$ mg. Taču sasniedzamā precizitāte, nosakot mazus fosforskābes daudzumus ar P_2O_5 iesvaru zem 10 mg ir ievērojami mazāka.

Woy'a oriģinaldarbā (Chem. Ztg. 21 (1897) 441) fosforskābes noteikšanai ar amonija molibdatu ir paredzēta divreizēja nogulsnēšana, ja noteicamais daudzums nav mazs. Turpretī mazu daudzumu noteikšanai Woy's ieteic tikai vienreizēju nogulsnēšanu.

Pēc W. M. Fišera kristalizēšanas likuma (Fischer W. M. Zeitschrift f. anorg. und allgem. Chemie 145, 311, 1925), jo lielāks ir nogulsnējamās vielas daudzums, jo lielāks ir arī šķīduma pārsātinājums pēc reaģentu pielikšanas. Tādā gadījumā izkritušām nogulsnēm ir liela aktīva virsma, uz kuras pilnīgi var izkristalizēties nogulsnējamā viela. Ja analizē ir mazi daudzumi nogulsnējamās vielas, tad arī pārsātinājums iznāk mazs un nogulsnes rodas lēni un mazā daudzumā, ar mazu aktīvu virsmu. Nogulsnējamā viela tad neizkristalizējas pilnīgi.

Šī regula ir attiecināma uz visām nogulsnēšanas analizēm, un taisni šī iemesla dēļ maziem fosforskābes daudzumiem Woy's ir ieteicis vienreizēju nogulsnēšanu.

No otras puses ir zināms, ka pirmo reizi dabūtās amonija fosformolibdata nogulsnes $(NH_4)_3[PO_4 \cdot 12MoO_3]$ nekad nav tīras, tādēļ tās jāizšķīdina un vēlreiz jānogulsnē.

No tā var spriest, ka mazu fosforskābes daudzumu kvantitatīva noteikšana būs daudz mazāk precīza, nekā lielāku daudzumu noteikšana.

Kādus daudzumus uzskatīt par maziem, to Woy's nav norādījis.

Nosakot pēc Woy'a metodes fosforskābes daudzumus ar divkārtēju nogulsnēšanu mazākus par 5 mg P_2O_5 , ir iegūti mainīgi rezultāti.

Lai noskaidrotu, kādu īsti precizitāti izdodas sasniegt ar iesvāriem virs 5 mg P_2O_5 , tika izdarītas vairākas serijas noteikšanas mēģinājumu ar amonija molibdatu pēc Treadwell'a grāmatas priekšraksta, nogulsnējot pēc Woy'a metodes, ar iesvāriem no 5—10 mg P_2O_5 .

Analizēm lietoja Na_2HPO_4 standartšķīdumu ar apm. 5 mg P_2O_5 vienā mililitrā.

Šo šķīdumu ievadīja analizē ne pēc tilpuma, bet pēc svara, sverot uz analitiskajiem svāriem.

Tādā kārtā dozēšanas precizitāte bija apm. 0,001 mg.

Vajadzīgie reģentu šķīdumi:

1) amonija molibdata šķīdums: 3% — 120 gr $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ četros litros;

- 2) amonija nitrata šķīdums: 34% — 340 gr NH_4NO_3 vienā litrā;
- 3) slāpekļskābe: ar īp. sv. 1,153, (ar 25% HNO_3 saturu);
- 4) amonija hidroksīds ar 8% NH_3 saturu;
- 5) mazgājamais šķīdums: 200 gr NH_4NO_3 + 160 ml HNO_3 (īp. sv. 1,2) četros litros.

Pirmanalizes tilpums ņemts 25 ml, t. i., puse no priekšrakstā nosacītā, jo analizēm ņemtie P_2O_5 daudzumi ir mazāki par 0,05 gr P_2O_5 . Attiecīgi samazināts citu reaģentu daudzums, lai izpildītu priekšraksta nosacījumus reaģentu daudzumiem fosforskābes nogulsnešanai ar mazu P_2O_5 saturu (Treadwell, Kurzes Lehrbuch d. Analyt. Chemie (1930) 372).

Nogulsnējot pirmo reizi, pie 25 ml analīzes šķīduma, kas ieliets 100 ml tilp. Erlenmeiera kolbā pielej

- 20 ml amonija nitrata šķīduma,
- 10 ml slāpekļskābes

un nogulsnē ar 15 ml amonija molibdata šķīduma. Dekantēšanai, resp. nogulšņu mazgāšanai ņem

- 25 ml mazgājamā šķīduma,

izdarot dekantēšanu divos paņēmienos: pirmo reizi dekantējot ar 15 ml, otro reizi ar 10 ml mazgājamā šķīduma.

Dabūtās nogulsnes šķīdina

- 5 ml 8% NH_3 .

Pie dabūtā šķīduma lej klāt

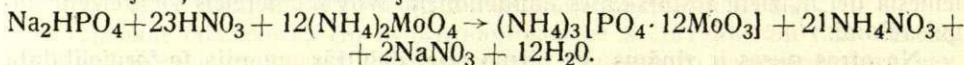
- 10 ml amonija nitrata šķīduma,
- 15 ml dest. ūdens,
- 1 ml amonija molibdata šķīduma un

šādi sagatavotam šķīdumam pielej

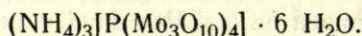
- 10 ml slāpekļskābes,

pieturoties pie Woy'a izstrādātā nogulsnešanas priekšraksta pēc Treadwell'a.

Reakcijas ķīmiskais vienādojums:



Izkrit dzeltenas amonija fosformolibdata nogulsnes, pareizāk: amonija-4-trimolibdofosfats:



Dabūtās nogulsnes filtrē caur Guča tīģeli, mazgā ar mazgājamo šķīdumu un izkarsē elektriskā tīģeļa krāsnī 400^o—500^oC temperatūrā līdz pastāvīgam svaram, kad kļūst melni-zilas. Rodas fosformolibdenskābes anhidrīds ar konstantu sastāvu $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24 \text{MoO}_3$, kas satur 3,946% P_2O_5 .

Atdzesē 30 minūtes un nosver.

Nogulsnešanu izdara vairākās serijās, mainot arī dažus ārējos apstākļus, kā nogulsnešanas laiku, maisīšanu u. c.

Rezultātus aplēsa, attiecinot tos uz 1,0000 g standartšķīduma.

Noteikšanas rezultātus skat. klātpieliktajā tabulā.

Slēdziens: 1) Noteicot 5—10 mg lielus P_2O_5 daudzumus pēc Treadwell'a grāmatas priekšraksta un nogulsnējot pēc Woy'a metodes, ar divkārtēju nogulsnešanu var sagaidīt vismaz ap 0,03 mg precizitāti.

2) Woy'a ieteiktā vienreizējā nogulsnešana precizitāti šādiem daudzumiem nepaliekina, bet pamazina.

- 3) Ja vajadzīgs noteikt mazākus par 5 mg P_2O_5 daudzumus, tad analizē iepriekš jāievada standartšķīdums ar 5—10 mg zihāmu daudzumu P_2O_5 un jānosaka fosforskābe pēc Woy'a metodes, Treadwella'a priekšraksta. Pēc izdarītas noteikšanas šis ievadītais daudzums jāatskaita.

Noteikšanas rezultāti ar iesvērumu apm. 5 mg P_2O_5 , ar divkārtēju nogulsnešanu:

Ser. №№	Iesvērts stand. šķīd. g	Atrastais $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$ g	Atrastais P_2O_5 mg	P_2O_5 uz 1.0000 g iesv. mg	Δ mg
1.	1,0094	0,1246	4,918	4,872	0,028
	1,0184	0,1250	4,934	4,844	
2.	1,0344	0,1286	5,076	4,906	0,021
	1,0100	0,1250	4,934	4,885	
3.	1,0296	0,1276	5,036	4,891	0,022
	0,9874	0,1218	4,807	4,869	

Rezultāti — vislielākais 4,906
 vismazākais 4,844
 vidējais no 6 4,878

Noteikšanas rezultāti ar iesvaru apm. 5 mg P_2O_5 , ar divkārtēju nogulsnešanu, lejot analīzes šķīdumu reagenta šķīdumā caur kapilārpiltuvi un maisot kratāmā aparatā:

4.	1,0156	0,1254	4,949	4,873	0,058
	1,0340	0,1292	5,099	4,931	
5.	0,9944	0,1228	4,847	4,874	0,089
	1,0402	0,1308	5,162	4,963	

Rezultāti — vislielākais 4,963
 vismazākais 4,873
 vidējais no 4 4,910

Noteikšanas rezultāti ar iesvērumu apm. 5 mg P_2O_5 ar vienreizēju nogulsnešanu:

6.	0,9672	0,1216	4,799	4,962	0,048
	0,9768	0,1240	4,894	5,010	
7.	1,0634	0,1354	5,344	5,025	0,018
	1,0064	0,1286	5,076	5,043	

Rezultāti — vislielākais 5,043
 vismazākais 4,962
 vidējais no 4 5,010

Noteikšanas rezultāti ar iesvērumu virs 5 mg P₂O₅ ar divkārtēju nogulsnešanu trijām serijām:

Ser. №№	Iesvērts stand. šķīd. g	Atrastais P ₂ O ₅ ·24MoO ₃ g	Atrastais P ₂ O ₅ mg	P ₂ O ₅ uz 1.0000 g iesv. mg	Δmg
8.	1,5288	0,1932	7,625	4,988	0,010
	1,5240	0,1930	7,618	4,998	
9.	1,5250	0,1926	7,602	4,984	0,001
	1,5398	0,1944	7,673	4,983	
10.	1,8724	0,2362	9,322	4,979	0,017
	1,8834	0,2384	9,409	4,996	
				Rezultāti — vislielākais	4,998
				vismazākais	4,979
				vidējais no 6	4,988

Noteikšanas rezultāti ar iesvērumu virs 5 mg P₂O₅ ar divkārtēju nogulsnešanu četrām serijām:

11.	1,3386	0,1684	6,646	4,965	0,007
	1,3168	0,1654	6,528	4,958	
12.	1,6490	0,2070	8,170	4,955	0,015
	1,6424	0,2068	8,162	4,970	
13.	1,6400	0,2056	8,115	4,948	0,001
	1,6284	0,2042	8,060	4,949	
14.	1,9182	0,2414	9,528	4,967	0,017
	1,8882	0,2368	9,346	4,950	
				Rezultāti — vislielākais	4,970
				vismazākais	4,948
				vidējais no 8	4,958

Neorganiskā laboratorija.

А. Кешан* и Эд. Мачульский.

Определение малых количеств фосфорной кислоты осаждением молибдатом аммония.

Определяя фосфорную кислоту осаждением молибдатом аммония Вой (Woy) в опубликованной работе (*Chem. Ztg.* 21, 1897/441), предложил двукратное осаждение, если определяемые количества не малы.

Малые же количества фосфорной кислоты по Войю можно определять однократным осаждением. Какие количества определяемой кислоты считать малыми — Вой в своей работе не указал.

Известно, что чем меньше определяемое количество вещества, тем большее количество его остается в растворе. Это можно объяснить законом кристаллизации из пересыщенных растворов (В. М. Фишер. Исследования над пересыщенными растворами солей, 1913 г., стр. 41).

При малом пересыщении кристаллизация происходит медленно, образуется мало кристаллизующих центров с малой активной поверхностью.

Осаждая фосфорную кислоту молибдатом аммония, получается прокаленный осадок $P_2O_5 \cdot 24 MoO_3$, содержащий всего 3,946% P_2O_5 . Считая точность взвешивания на обыкновенных аналитических весах $\pm 0,1$ мг, получается точность определения 0,004 мг P_2O_5 .

Чтобы проверить, какой именно точности можно достигнуть определяя навески от 5 до 10 мг P_2O_5 , был проделан ряд количественных определений, исходя из стандартного раствора Na_2HPO_4 , содержащего около 5 мг P_2O_5 в 1 мл. Раствор этот вводился в анализ не по объему, а по весу. Осаждение фосфорной кислоты производилось методом Войя по учебнику Тредвелла.

Так как навески P_2O_5 брались меньше 0,05 г, осаждение производилось в 25 мл. раствора, уменьшая соответственно и прочие реактивы, чтобы сохранить предписанные условия осаждения.

Заключение: 1) Определяя количество P_2O_5 от 5 до 10 мг по методу Войя двукратным осаждением, можно ожидать точности определения не менее 0,03 мг.

2) Если применить предложенное Войем однократное осаждение, то для количеств P_2O_5 от 5 мг до 10 мг точность определения уменьшается.

3) Если нужно определить малые количества P_2O_5 (меньше 5 мг), предлагается следующий способ.

В анализ вводится определенная навеска от стандартного раствора с определенным содержанием P_2O_5 и после произведенного определения вычитывается прибавленное количество.

Нургалиева М.

Осаждение нитроформа органическими красящими веществами.

Тема ставит своей задачей — подобрать органическое красящее вещество, пригодное для количественного определения нитроформа методом осаждения, и выработать условия осаждения для получения благоприятных результатов.

К разработке темы приступили с качественного испытания нитроформа на возможность осаждения его с целым рядом красящих веществ, принадлежащих к различным классам органических красок: субстантивные краски, азокрасители, нитро-нитрозокрасители, трифенилметановые и гетероциклические красящие вещества. Испытывали подряд все краски по той причине, что заранее трудно было предугадать, какие из красок или какой класс красок способен осадить нитроформ и какой из них даст более полное осаждение. Предвидеть мы могли только то, что краски, обладающие основным характером, в противоположность кислым краскам, должны полнее осаждать нитроформ как сильную кислоту, то есть, осадок должен получаться менее растворимым или совсем нерастворимым.

Для исследования был взят не сам нитроформ, а его калиевая соль из-за того, что нитроформ, как известно, неустойчив не только в свободном состоянии, а также в водном растворе. Водные растворы этой соли готовились различной концентрации, но благоприятные результаты показали растворы, содержащие приблизительно один грамм соли на литр ($1,2520 \text{ г } \text{KC}(\text{NO}_2)_3$, что при расчете на нитроформ отвечает одному грамму на литр.)

Качественные испытания 715 красок показали, что 66 из них, относящиеся к различным классам органических красок, осаждают нитроформ; среда осаждения нейтральная, температура комнатная. Большинство красок, осаждающих нитроформ, относится к гетероциклическим и трифенилметановым красителям.

Количественные исследования на полноту осаждения нитроформа показали, что и следовало ожидать, что краски, обладающие основными свойствами, дают более полное осаждение, чем кислые. При чем благоприятные результаты получаются с красками, у которых все водороды в аминогруппах замещены на радикалы и если даже в составе краски имеется один водород аминогруппы, не замещенный на радикал, то данная краска с нитроформом дает уже растворимый осадок.

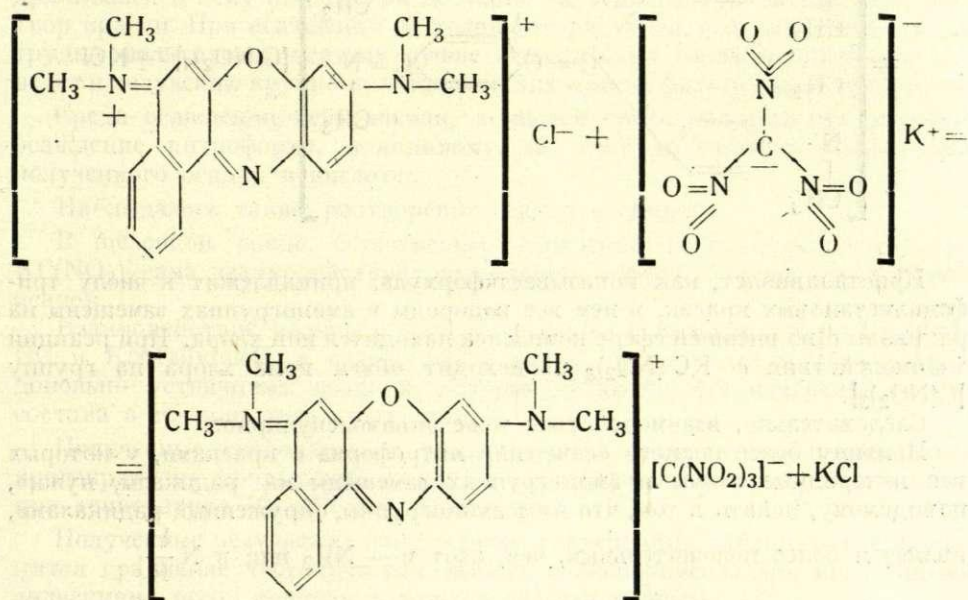
Некоторое предположительное объяснение этому явлению мы приведем ниже.

Из количественно нами исследованных 30 красок основного типа, принадлежащих к различным классам органических красителей, пригодными для количественного определения нитроформа оказались две:

Neumetilenblau GG и Kristallviolett.

Neumetilenblau GG принадлежит к группе оксазиновых красок и в составе краски все водороды аминогрупп замещены на радикалы.

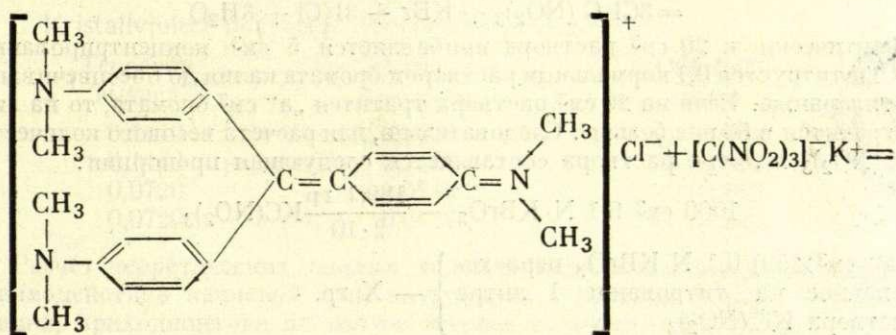
Реакция взаимодействия с калиевой солью нитроформа идет по уравнению:

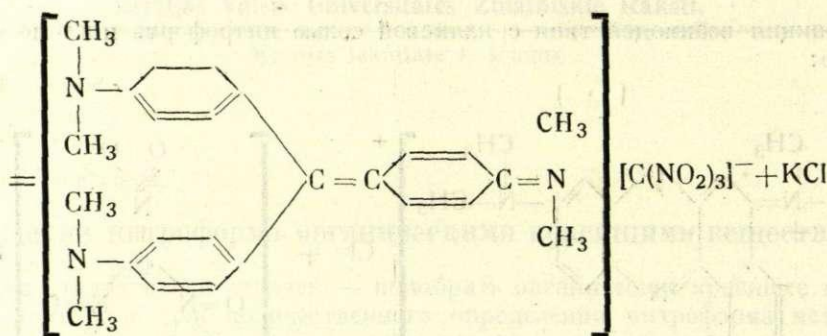


Как видно из уравнения, одна молекула нитроформа взаимодействует с одной молекулой Neumetilenblau GG, образуя соль, где вместо хлора в молекуле краски становится группа $[\text{C}(\text{NO}_2)_3]$.

В пользу такого изображения реакции взаимодействия, то есть доказательства происхождения обменного действия между ионами, говорит тот факт, который наблюдается не только с Neumetilenblau, но и со всеми красками, дающими осадок с нитроформом, а именно, что взаимодействие, ведущее к выделению осадка, происходит моментально и на холоду.

Вторая краска — Kristallviolett, которая дала хорошие результаты, взаимодействует с K солью нитроформа по аналогичной схеме.





Кристаллвиолет, как показывает формула, принадлежит к числу трифенилметановых красок, в нем все водороды в аминогруппах замещены на радикалы и во внешней сфере комплекса находится ион хлора. При реакции взаимодействия с $\text{KC}(\text{NO}_2)_3$ происходит обмен иона хлора на группу $[\text{C}(\text{NO}_2)_3]^-$.

Следовательно, взаимодействие тоже эквимолекулярное.

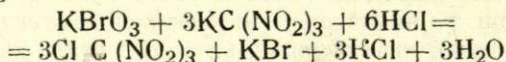
Причину более полного осаждения нитроформа с красками, у которых все водородные атомы в аминогруппах замещены на радикалы, нужно, повидимому, искать в том, что азот аминогруппы, окруженный радикалами, является более положительным, чем, азот в $-\text{NH}_2$ или в $\text{N} \frac{\text{H}}{\text{R}}$.

Ход определения.

Условия и методика осаждения нитроформа аналогичны для обеих красок. Поэтому приведем описание метода осаждения только с одной краской.

Готовился водный раствор калиевой соли нитроформа из расчета 1 гр нитроформа на литр, то есть 1,2520 гр $\text{KC}(\text{NO}_2)_3$ на литр. Было замечено, что концентрация раствора не остается долгое время постоянной, поэтому через каждые 6—7 дней производилась проверка реактива на количественное содержание в нем $\text{KC}(\text{NO}_2)_3$. Проверка эта проводилась с применением метода броматометрического титрования в присутствии индикатора метилоранжа.

Взаимодействие бромата калия с калиевой солью нитроформа происходит по уравнению



Практически к 20 см³ раствора прибавляется 5 см³ концентрированной HCl и титруется 0,1 нормальным раствором бромата калия до обесцвечивания метилоранжа. Если на 20 см³ раствора тратится „а“ см³ бромата, то на литр затратится в 50 раз больше. Следовательно, для расчета весового количества $\text{KC}(\text{NO}_2)_3$ в литре раствора составляется следующая пропорция:

$$1000 \text{ см}^3 \text{ 0,1 N} \cdot \text{KBrO}_3 - \frac{189,1 \text{ гр}}{2 \cdot 10} \text{KC}(\text{NO}_2)_3$$

(„а“ см³ × 50) 0,1 N KBrO_3 израсходованное на титрование 1 литра раствора $\text{KC}(\text{NO}_2)_3$ } — X гр.

Для проведения осаждения в превалирующем количестве опытов было взято 50 см³ раствора КС(NO₂)₃ вышеуказанной концентрации. Раствор подогревался до температуры 50—55° (выше КС(NO₂)₃ разлагается) и приливался к нему подогретый до такой же температуры насыщенный раствор краски. При осаждении из холодного раствора, получающиеся осадки трудно фильтруемы, поэтому лучше осаждать из горячего раствора, что ведет к получению крупно-кристаллических и легко фильтрующихся осадков.

Среда осаждения нейтральная, в кислой среде наблюдается неполное осаждение нитроформа, повидимому, за счет некоторого растворения полученного осадка в кислоте.

Наблюдалось также растворение осадка в спирте.

В щелочной среде, естественно, осаждение вести невозможно, ибо КС(NO₂)₃ сама взаимодействует со щелочью, образуя трудно растворимый осадок.

Взаимодействие калиевой соли нитроформа с красками Neumetilenblau GG и Kristallviolett в случае нейтральной среды ведет к образованию довольно устойчивых осадков, которые остаются без изменения своего состава в течение двух-трех дней.

Полученные, следовательно, в нейтральной среде осадки подвергались многократному промыванию водой, а затем эфиром, после просушивались при температуре 50—55° и взвешивались.

Полученные результаты даны в ниже приведенных таблицах, где проводится сравнение теоретических данных с экспериментально полученными значениями весов осадков в каждом отдельном опыте.

Полученные результаты с Neumetilenblau GG приведены в следующей таблице:

Теоретич. вычисл.	Получ. эксперим.	Ошибка опыта
0,0620	0,0620	± 0,0000
0,1550	0,1556	+ 0,0006
0,2345	0,2334	— 0,0011
0,1545	0,1543	— 0,0002
0,1545	0,1549	+ 0,0004

Из-за получения хорошо совпадающих результатов и из-за ограниченности имеющихся в нашем распоряжении красок, мы ограничились пятью анализами в первом случае и четырьмя анализами во втором.

С Kristallviolett получены следующие результаты:

Теоретич. вычисл.	Получ. эксперим.	Ошибка опыта
0,1440	0,1446	+ 0,0006
0,1440	0,1436	— 0,0004
0,0720	0,0719	— 0,0001
0,0720	0,0717	— 0,0003



Расчет теоретических данных ведется, исходя из эквимолекулярного взаимодействия калиевой соли нитроформа с краской и вычисляется вес осадка, приходящегося на взятое весовое количество КС(NO₂)₃.

Например, в первом опыте взято 20 мл раствора калиевой соли нитроформа, содержащего 0,0250 гр соли, следовательно, 0,0250 гр $\text{KC}(\text{NO}_2)_3$ (молекулярный вес 189,1) должны дать с избытком Neumetilenblau GG 0,0620 гр осадка, ибо молекулярный вес полученного соединения равен 468.

Экспериментально в данном опыте, как видно из таблицы, получено 0,0620 гр осадка.

С Neumetilenblau проведено пять определений, с Kristallviolett — четыре.

Кроме того, в составе осадков, полученных с Neumetilenblau, был определен азот по микрометоду Дюма.

В нижеследующей таблице приводится процентное содержание азота в составе осадка, полученного в одном из опытов.

Эти экспериментальные данные сравниваются с теоретически вычисленным процентным содержанием азота в соединении, которое получается между $\text{KC}(\text{NO}_2)_3$ и Neumetilenblau GG.

Определение азота.

	Эксперим.	Теоретич.
1. 5,757 мгр	18,36% N	17,95% N
2. 4,100 мгр	18,20% N	

Выводы.

1. Проведено исследование нитроформа на полноту осаждения его с органическими красящими веществами.
2. Установлено, что с красками основного типа наблюдается более полное осаждение в том случае, если все водороды в аминогруппах замещены на радикалы.
3. Краски Neumetilenblau GG и Kristallviolett являются пригодными для количественного определения нитроформа методом осаждения.

Аналитическая лаборатория.



Maksā 4 rbl. 75 kap.