

LATVIJAS
ŪNIVERSITĀTES RAKSTI
ACTA UNIVERSITATIS LATVIENSIS

ĶĪMIJAS FAKULTĀTES SERIJA

IV. SĒJUMS
TOMUS

№ 1—5

LATVIJAS ŪNIVERSITĀTE

R I G Ā, 1 9 3 8

PLW
144K

8

I. U. ZINATNISKA

BIBLIOTEKA

93-3383

Para-oksiazobenzola reakcija ar organomagnija savienojumiem.

(Saīsināta doktordisertācija.)

A. Tauriņš.

VISPĀRĒJĀ DAĻA.

Ievads.

Para-oksiazosavienojumiem piemīt īpatnējas papildu valences, kādu trūkst neaizvietojamam azobenzolam. Pēc P. Pfeiffer'a (1) uzskatiem papildu valences ir lokālizētas pie atsevišķiem atomiem vai atomu grupām un ir noteikti īpatnējas dabas, kas parādās spējā radīt ar zināmām savienojumu grupām molekulsavienojumus. p-Oksiazosavienojumi, pretēji azobenzolam, rada lielu skaitu molekulsavienojumus ar skābju chlōrīdiem (2), neorganiskiem chlōrīdiem, brēmīdiem un jōdīdiem (3), kā arī organomagnija halogēnīdiem un magnija dialkiliem (4). Tāpēc jāpieņem, ka papildu valences, kas pievieno augšminētos savienojumus, izriet no p-oksiazosavienojumu hidroksilgrupas.

Šinī darbā aprakstīti tālākie pētījumi par p-oksiazobenzola un organomagnija savienojumu reakciju. Vispirms pamatīgāk noskaidroti p-oksiazobenzola un Grignard'a savienojumu molekulsavienojumu rašanās apstākļi. Izrādījās, ka pastāv divi molekulsavienojumu veidi, kas iegūstami pie dažādiem nosacījumiem.

Pēc tam risināts jautājums, kā reaģē p-oksiazobenzols ar Grignard'a savienojumiem un magnija dialkiliem tad, ja šos organomagnija savienojumus ņem vairākkārtīgā daudzumā.

Noskaidrojās, ka šādos apstākļos visi organomagnija savienojumi hidrē p-oksiazobenzolu par anilīnu un p-aminofenolu, pie kam no organomagnija savienojumiem attīstās piesātināti un ne-

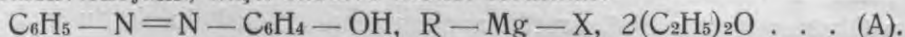
piesātināti oglūdeņraži. No pētījumiem izrietēja, ka p-oksiazobenzola molekulsavienojumi ar Grignard'a savienojumiem un magnija dialkiliem uzskatāmi par priekšsavienojumiem hidrēšanas reakcijā.

Turpināti tālāk arī pētījumi par Grignard'a savienojumu konstitūciju. Atrasti jauni fakti, kas runā par labu šo savienojumu bimolekulārai formulai.

I. p-Oksiazobenzola molekulsavienojumi ar Grignard'a savienojumiem.

Organisku vielu hidroksilgrupas reakcija ar organomagnija halogenīdiem ir tik vispārēja, ka uz tās dibinās „aktīvā ūdeņraža“ noteikšana pēc Tschugajew'a-Zerewitinow'a metodes (5). p-Oksiazobenzols tomēr ir tāda īpatnēja viela, kuŗas hidroksilgrupas tik viegli nereaģē ar Grignard'a savienojumiem, kā to dara parastie alkoholi un fenoli.

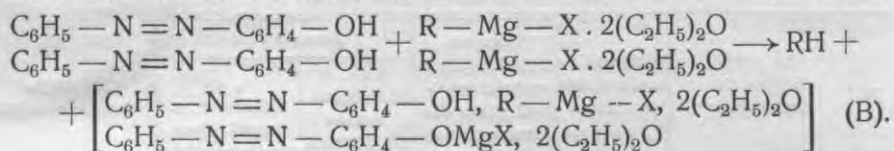
Ja dažus Grignard'a savienojumu šķīdumus uzmanīgi pilina pie p-oksiazobenzola šķīduma un rūpējas, lai katrs iekritušais Grignard'a savienojumu piliens samaisītos ar pārējo šķīdumu pēc iespējas ātrākā laikā, tad oglūdeņraža atskaldīšanās pavisam izpaliek. No šķīduma izkristalizējas sarkanbrūni, kristalliski molekulsavienojumi, kuŗu sastāvs atbilst formulai:



Pie šo savienojumu pagatavošanas jāievēro nosacījumi, ka p-oksiazobenzola šķīduma koncentrācija nedrīkst būt lielāka par 3—4% un ka Grignard'a reaģentu drīkst ņemt tikai 50—70% no p-oksiazobenzola daudzuma (lešot molus attiecībā 1:1). Kristalliskus molekulsavienojumus A izdevās pagatavot ar šādiem organomagnija brēmīdiem un jōdīdiem: C_2H_5MgBr , C_2H_5MgJ , $n-C_3H_7MgBr$, $n-C_3H_7MgJ$ un C_6H_5MgBr .

Ja piepilina iepriekš minētā veidā pie p-oksiazobenzola šķīduma n-propil- un n-butilmagnija chlōrīda šķīdumus, tad arī nav novērojamas gāzes atdalīšanās. Bet kristalliski molekulsavienojumi A tomēr nerodas. Nogulsnējas tikai nedaudz mīksta, pusšķidra viela, un šķīdums nokrāsojas intensīvi sarkanā krāsā, kas norāda, ka molekulsavienojums gan radies, bet lielas šķīdības dēļ palicis šķīdumā. Ja ļauj maisījumam ilgāku laiku stāvēt, tad mīkstā, sarkanā viela tomēr nekristalizējas. Šī iemesla dēļ molekulsavienojumi A ar organomagnija savienojumiem nav analizēti.

Ja turpretim pie koncentrētāka p-oksiazobenzola šķīduma (apm. 10%) ātri pielej Grignard'a reaģentu attiecībā 1:1, vai arī drusku vairāk, tad hidroksilgrupas reakcijā atdalās ogļūdeņradis, gan tikai puse no teorētiski iespējamā daudzuma. No šķīduma izkristalizējas dzeltens molekulsavienojums B. Tā tad notikusi šāda reakcija:



Kristalliskus molekulsavienojumus B rada organomagnija brōmīdi un jōdīdi. Chlōrīdi rada mikstas, tumšsarkanas nogulsnes, kas kristalizējas par savienojumiem B 6—12 stundu laikā. Ja pielej ātrā tempā organomagnija chlōrīda šķīdumu pie p-oksiazobenzola šķīduma, tad aizvien rodas tāds gāzes daudzums, kāds atbilst savienojumam B. No tā secināms, ka ar visiem Grignard'a savienojumiem un p-oksiazobenzolu notiek līdzīgas reakcijas. Vienīgā atšķirība ir tā, ka organomagnija chlōrīdi sākumā dod nekristalliskus savienojumus.

Molekulsavienojumus A nevar pagatavot ar visiem Grignard'a savienojumiem. Ir daži Grignard'a savienojumi, kas pie visrūpīgākā darba dod tikai molekulsavienojumus B. Tādi savienojumi ir metilmagnija jōdīds un α -naftilbrōmīds. Arī etil-magnija chlōrīds aizvien rada tādu gāzes daudzumu, kāds atbilst savienojuma B tapšanai.

Kristalliski molekulsavienojumi B pagatavoti ar šādiem Grignard'a savienojumiem: CH_3MgJ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgJ}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{MgCl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ un $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{MgBr}$.

Dažos gadījumos pie molekulsavienojumu B pagatavošanas ogļūdeņraža gāze atdalās mazāk, kā teorētiski aplēsts. Šī parādība izskaidrojama tā, ka Grignard'a reaģentu nevar pieliet pietiekoši ātri, un tāpēc pa daļai rodas arī savienojums A. Tas sevišķi novērojams pie augstākiem alkilmagnija halogenīdiem.

Ja reaģē viens mols p-oksiazobenzola (198,10 g) ar vienu molu Grignard'a savienojuma (10000 ccm $^{1/10}$ n RMgX šķīduma), tad teorētiski rodas 22,412 litri ogļūdeņraža gāzes, kādu tilpumu ieņem viens mols ideālas gāzes pie 0° un 760 mm. Vienkārša aplēse rāda, ka vienam gramam p-oksiazobenzola atbilst 50,5 ccm $^{1/10}$ n Grignard'a šķīduma un ka pie šādu vielu daudzumu reakcijas attīstās 113,1 ccm gāzes (0° , 760 mm).

Tabulās Nr. 1 un Nr. 2 sakopoti dati par to, cik gāzes atdalās pie molekulsavienojumu A un B pagatavošanas ar alifatiskiem Grignard'a savienojumiem.

Tabula № 1.
Molekulsavienojumu A rašanās.

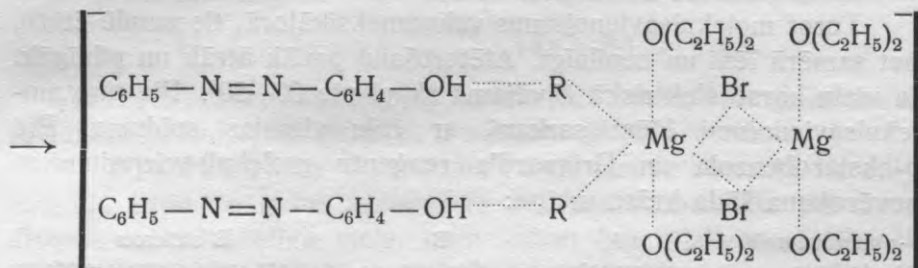
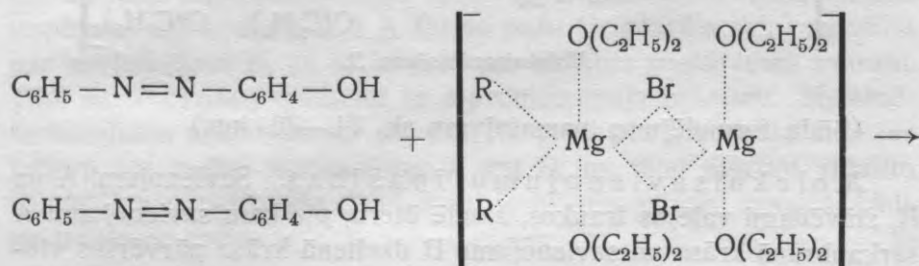
№	Grignard'a savienojums	Grignard'a savienojuma daudzums $\frac{1}{10}$ n ccm-os	Puse no hidroksilgrupas reakcijā iespējamā gāzes daudzuma ccm-os (0°, 760 mm)	Savāktā gāze		Reakcijas izvešanas veids
				Daudzums ccm-os (0°, 760 mm)	% no hidroksilgr. r. iespēj. gāzes daudzuma puses	
1.	C_2H_5MgBr	115	129	18	14	Lēnām, kratot, dzesējot
2.	C_2H_5MgJ	112	123	—	—	
3.	n- C_3H_7MgCl	140	157	—	—	
4.	n- C_3H_7MgBr	120	135	—	—	
5.	n- C_3H_7MgJ	112	123	—	—	
6.	n- C_4H_9MgCl	120	135	—	—	

Tabula № 2.
Molekulsavienojumu B rašanās.

№	Grignard'a savienojums	Grignard'a savienojuma daudzums $\frac{1}{10}$ n ccm	Puse no hidroksilgrupas reakcijā iespējamā gāzes daudzuma ccm (0°, 760 mm)	Savāktā gāze		Reakcijas izvešanas veids
				Daudzums ccm (0°, 760 mm)	% no hidroksilgr. r. iespēj. gāzes daudzuma puses	
1.	CH_3MgJ	100	112	111	99	Lēnām, dzesējot
2.	CH_3MgJ	100	112	125	111	Pielej strauji
3.	CH_3MgJ	100	112	99	88	Lēnām, dzesējot
4.	C_2H_5MgCl	120	135	116	86	Lēnām, dzesējot
5.	C_2H_5MgBr	100	112	135	120	Pielej strauji, nedzesē
6.	C_2H_5MgJ	140	157	126	80	Pielej strauji, nedzesē
7.	C_2H_5MgJ	140	157	157	100	Pielej strauji, nedzesē
8.	n- C_3H_7MgCl	140	157	45	29	Pielej strauji, nedzesē
9.	n- C_3H_7MgBr	150	168	103	61	Pielej strauji, nedzesē
10.	n- C_3H_7MgJ	168	188	132	70	Pielej strauji, nedzesē

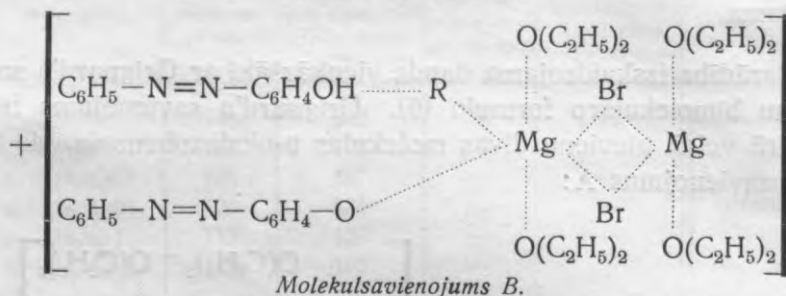
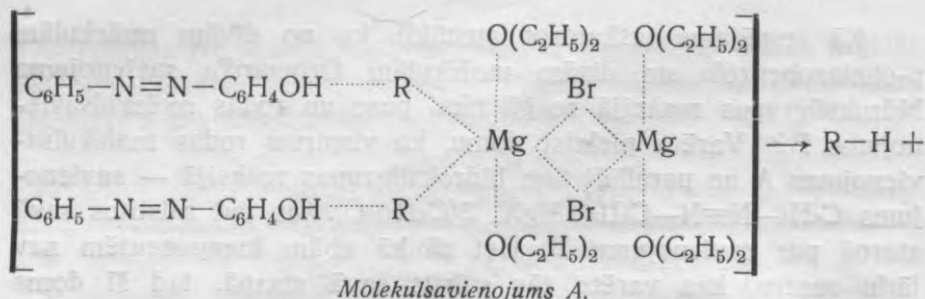
Kā iespējams izskaidrot apstākli, ka no divām molekulām p-oksiazobenzola un divām molekulām Grignard'a savienojuma hidroksilgrupas reakcijā reaģē tikai puse un rodas molekulsavienojums B? Varētu pielaist domu, ka vispirms rodas molekulsavienojums A un paralēli tam hidroksilgrupas reakcijā — savienojums $C_6H_5-N=N-C_6H_4OMgX$, $2(C_2H_5)_2O$, kas tad saistītos savā starpā par savienojumu B. Bet tā kā abām komponentēm nav tādu centru, kas varētu tās saistīt savā starpā, tad šī doma atmetama.

Parādība izskaidrojama daudz vienkāršāki ar Grignard'a savienojumu bimolekulāro formulu (6). Grignard'a savienojums bimolekulārā veidā pievieno divas molekulas p-oksiazobenzola, pie kam rodas savienojums A:



Molekulsavienojums A.

Ja no savienojuma A atskaldās viena molekula ogļūdeņraža, tad rodas savienojums B, pie kam saglabājas savienojuma simetrija un valenču sadalījums:



(Šāda formulējuma pamatojumu sk. 24.—26. lpp.)

Molekulsavienojumu īpašības. Savienojumi A un B, stāvēdami valējos traukos, zaudē ēteru, pie kam savienojumu A sarkanbrūnā krāsa un savienojumu B dzeltenā krāsa pārvēršas violet-sarkanā. Pēc tam tie saista gaisa mitrumu, sadalās un kļūst dzelteni no p-oksiazobenzola atdalīšanās.

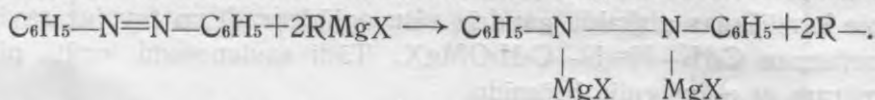
Turot molekulsavienojumus vakuūmeksikātorā, tie zaudē ēteru, bet samērā lēni un nepilnīgi. Atēterošanu panāk ātrāk un pilnīgāk, ja vielu karsē elektriskā žāvējamā skapī pie 60—80°. Pie tam molekulsavienojumi kļūst sarkani, ar zaļu virsmas spīdumu. Pie p-oksiazobenzola un Grignard'a reaģentu molekulsavienojumiem novērojama šāda krāsu maiņa:

p-oksiazobenzols	A	B	B atēterots
dzeltens	sarkanbrūns	dzeltens	sarkans, zaļu virsmas spīdumu

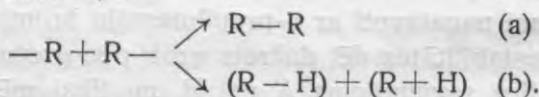
Šiem molekulsavienojumiem kušanas punkts nav raksturīga konstante, jo tie zināmās temperatūras robežās tikai sadalās (kļūst melni un saķep), bet nekūst. Viena un tā paša savienojuma sadalīšanās temperatūra dažreiz svārstās apm. 10° robežās. Šī parādība izskaidrojama tā, ka organomagnija halogenīdiem nav kušanas punkts un ka tie pie karsēšanas tikai sadalās. p-Oksiazobenzols

H. Gilman's un R. M. Pickens's (8) izdarījuši plašākus mēģinājumus, hidrējot azobenzolu un azotoluolu ar dažādiem Grignard'a savienojumiem. Arī viņi nav analizējuši gāzveidīgos produktus, tomēr apstiprina iepriekšējo autoru ieteikto reakcijas schēmu.

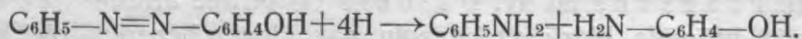
H. Rheinboldt's un R. Kirberg's (9) savos pētījumos piegriezušies arī gāzveidīgo produktu analīzei. Viņi atraduši, ka azobenzola reakcijā ar alkilmagnija halogenīdiem attīstās hidrazobenzols un nepiesātināti un piesātināti ogļūdeņraži. Autori dod šai reakcijai šādu izskaidrojumu. Vispirms notiek vienas molekulas azobenzola reakcija ar divām molekulām Grignard'a savienojuma:



Brīvi kļuvušie radikāli R— var reaģēt tālāk divējādi: vai nu savienoties savā starpā par piesātinātu ogļūdeņradi (pēc schēmas a), vai arī disproporcionēties par nepiesātinātu un piesātinātu ogļūdeņradi (pēc schēmas b):

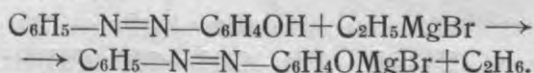


Ja pie Grignard'a šķīduma pilina p-oksiazobenzola šķīdumu ēterā, tad pēc tam, kad radušies molekulsavienojumi A un B, turpinās Grignard'a savienojuma reakcija ar p-oksiazobenzola hidroksilgrupu un azogrupu. Ja Grignard'a savienojumi satur metil-, etil-, n-propil- un n-butilradikālus, tad reakcijā atdalās gāzes, kas sastāv no piesātinātiem un nepiesātinātiem ogļūdeņražiem. Reakcijas maisījums pie sildīšanas atkrāsojas. Pēc reakcijas produkta sadalīšanās ar ūdeni ētera šķīdumā atrodami anilīns un p-aminofenols. Summārā reakcija ir šāda:



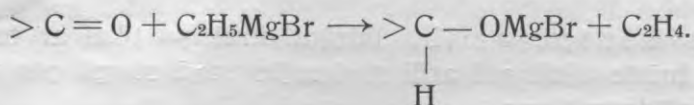
Reakcijas ķīmismu iespējams izdibināt, ja noskaidro, kādas vielas radušās reakcijā un kādos daudzumos.

Pirmais process starp p-oksiazobenzolu un Grignard'a savienojumiem ir „hidroksilgrupas reakcija“. Tanī no viena mola p-oksiazobenzola rodas viens mols ogļūdeņraža, piem. ar etilmagnija brēmīdu — etāns:

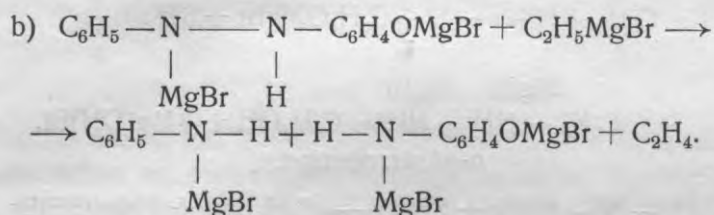
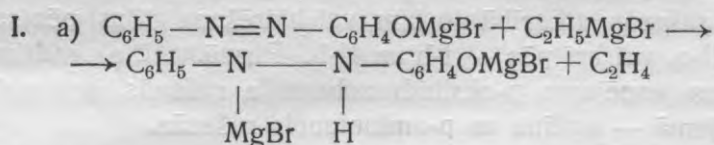


p-Oksiazobenzola azogrupas hidrēšana ar Grignard'a savienojumiem teorētiski var risināties trejādi.

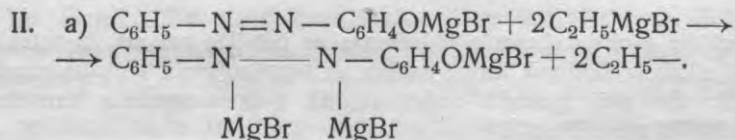
Pirmā iespējamība ir tā, ka hidrēšanas process norisinās līdzīgi karbonilsavienojumu hidrēšanai par alkoholiem (10), t. i. Grignard'a savienojums skaldās par nepiesātinātu ogleņūdeņradi, ūdeņraža atomu un magnija subhalogenīda grupu MgX. Pēdējie (H un MgX) pievienojas pie karbonilgrupas divkāršās saites:

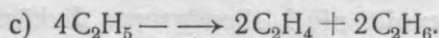
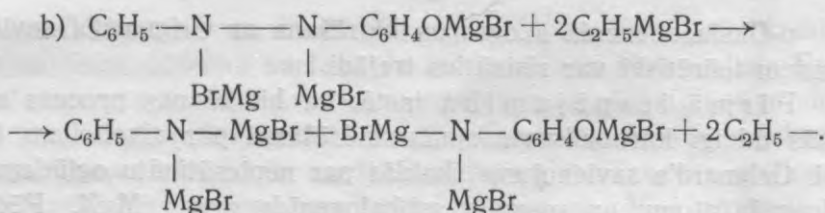


Ar p-oksiazobenzolu varētu notikt līdzīga reakcija, kurā ūdeņradis un magnija subhalogenīda grupa pievienotos pie azogrupas slāpekļa atomiem, iznīcinot saistību to starpā:



Otrā iespējamība ir tāda, ka hidrēšanas process norit līdzīgi pazīstamai azobenzola hidrēšanai par hidrazobenzolu (sk. 7. lpp.). Grignard'a savienojums skaldās par brīvu alkila vai arila radikālu un magnija subhalogenīda grupu. Divi brīvi alkilradikāli disproporcionējas par vienu molekulu piesātināta un vienu molekulu nepiesātināta ogleņūdeņraža. Magnija subhalogenīda grupas pievienojas pie azogrupas slāpekļa atomiem, iznīcinot saistību to starpā.

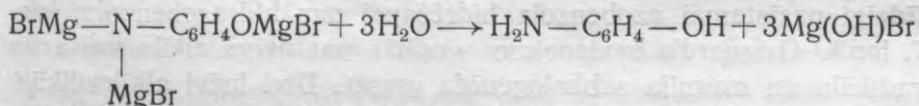
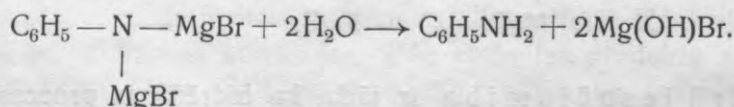
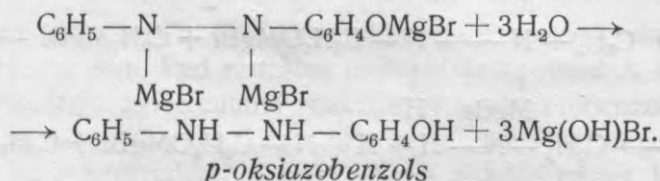




Trešā iespējamība līdzīga otrai, — tikai ar to atšķirību, ka brīvie alkili vai arīli savienojas savā starpā par piesātinātiem ogļūdeņražiem:



Pie reakcijas produktu sadalīšanas ar ūdeni, magnija subhalogenīda grupas apmainās pret ūdeņradi. Iespējama dažādu savienojumu rašanās, atkarībā no tam, vai hidrēšana gājusi pēc shēmas I-a un II-a, vai arī pēc — I-b un II-b. Pirmā, t. i. a) gadījumā pie hidrolīzes iespējama p-oksihidrazobenzola rašanās, bet otrā, t. i. b) gadījumā — anilīna un p-aminofenola rašanās.



Visos hidrēšanas mēģinājumos aizvien ieguva anilīnu un p-aminofenolu¹. Tas liecina, ka hidrēšana nav apstājusies pirmajās fazēs

¹ Arī pie p-oksiazobenzola hidrēšanas ar NH_4HS , vai arī Zn -putekļiem un ledusetiķi alkohola šķīdumā iegūst anilīnu un p-aminofenolu p-oksihidrazobenzola vietā (11). Šie paši produkti rodas arī pie p-oksiazobenzola karsēšanas ar Na_2S un NaOH pie 180° (12).

a), bet turpinājusies tālāk arī fazēs b). Bet atbildēt uz jautājumiem — vai hidrēšana notikusi pēc I-b vai II-b schēmas, un kas noticis ar organiskiem radikāliem, vai tie reaģējuši pēc II-c vai III. schēmas, — var vienīgi gāzveidīgo ogļūdeņražu analīze.

Ja hidrēšanas reakcija būtu gājusi pēc I. schēmas (9. lpp.), tad, kā redzams no I. schēmas nolīdzinājuma, reakcijā attīstītos vienīgi nepiesātināts ogļūdeņradis (no 1 mola p-oksiazobenzola — 2 moli etilēna C_2H_4). Ja turpretim reakcija sekotu II. schēmai, tad pēc nolīdzinājuma (10. lpp.) no viena mola p-oksiazobenzola rastos 2 moli nepiesātināta un 2 moli piesātināta ogļūdeņraža, t. i. gāžu maisījums sastāvētu no 50% nepiesātināta un 50% piesātināta ogļūdeņraža. Pēc III. schēmas sagaidāma vienīgi piesātināta ogļūdeņraža rašanās.

p-Oksiazobenzola hidroksilgrupas reakcijā ar Grignard'a savienojumiem attīstās viens mols piesātināta ogļūdeņraža (sk. 8. lpp.). Ja šo gāzes daudzumu pieskaita pie gāzes daudzuma, kas radies hidrēšanas reakcijā, un molu vietā liek moltilpumus, tad no 1 mola p-oksiazobenzola iegūstami šādi daudzumi ogļūdeņražu:

Pēc I. schēmas:	1	moltilpums	piesātināta	+	2	moltilpumi	nepiesātināta	ogļūdeņraža
" II.	"	3	moltilpumi	"	+	2	"	"
" III.	"	3	"	"	+	0	"	"

Ja izpētī gāzes, kas radušās pie Grignard'a savienojumu pārākuma iedarbības uz p-oksiazobenzolu un savāktas gāzometrā, tad izrādās, ka tanīs atrodas aizvien lielāks vai mazāks nepiesātināto ogļūdeņražu daudzums un ka tas nepārsniedz 30 tilpuma %. Tā kā pēc I. schēmas nepiesātinātu ogļūdeņražu sagaidāms $\frac{2}{3}$ no visa tilpuma un pēc III. schēmas — nemaz, tad tās abas pilnīgi atkrīt. Atliek pievērsties II. schēmai, kas prasa, lai reakcijas gāzē būtu 40% nepiesātinātu un 60% piesātinātu ogļūdeņražu.

Savāktā gāze nepiesātinātus ogļūdeņražus tomēr satur daudz mazāk par 40%, un proti 14,4—30,2 tilpuma procentus. Tas izskaidrojams sekojoši. Reakcija starp p-oksiazobenzola hidroksilgrupu un Grignard'a savienojumiem norit kvantitatīvi, turpretim hidrēšanas reakcija tikai daļai. Tā kā nepiesātinātais ogļūdeņradis attīstās vienīgi pēdējā reakcijā, tad visā savāktajā gāzē būs mazāk nepiesātinātu ogļūdeņražu, nekā tas teorētiski paredzams.

Pēc ņemtā p-oksiazobenzola daudzuma iespējams aplēst, cik daudz gāzes attīstās hidroksilgrupas reakcijā. Ja atskaita no kopējā gāzes tilpuma to tilpumu, kāds attīstās hidroksilgrupas reakcijā, tad dabū hidrēšanas reakcijā atdalītās gāzes daudzumu. Ja tagad attiecina nepiesātinātā ogļūdeņraža daudzumu tikai uz to tilpumu, kas radies hidrēšanas reakcijā, tad dabū nepiesātinātās gāzes procentuālo daudzumu hidrēšanas gāzē, kas pēc skaitliskās vērtības lielāks par to pašu visā gāzē. Hidrēšanas procesā pēc II. shēmas vajaga rasties 50% piesātinātu un 50% nepiesātinātu ogļūdeņražu. Nepiesātinātā ogļūdeņraža daudzums hidrēšanas gāzē arī izrādās tuvu stāvošs 50%. Viss tas runā par labu II. shēmai.

Tikai pāris izņēmuma gadījumos (reakcijā ar C_2H_5MgBr (1:5) un C_2H_5MgJ) nepiesātinātā ogļūdeņraža daudzums hidrēšanas gāzē ir stipri mazāks par 50%. Citos gadījumos tas atšķiras no 50% mazāk.

C_2H_5MgBr	35,30%	nepiesāt. ogļūdeņr. hidrēš. gāzē
C_2H_5MgJ	25,37%	" " " "
C_2H_5MgJ	36,42%	" " " "

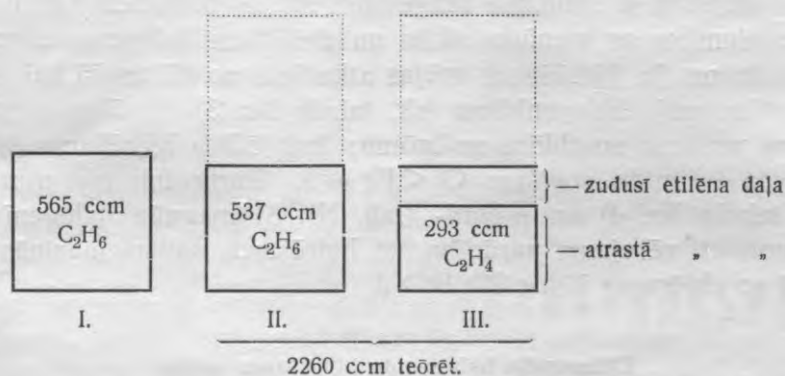
Šie izņēmumi diezgan grūti izskaidrojami, jo nav pielaižama iespēja, ka divi radikāli varētu disproporcionēties tā, ka piesātinātā ogļūdeņraža rastos vairāk nekā nepiesātinātā. Vienīgais izskaidrojums šim apstāklim ir tas, ka nepiesātinātais ogļūdeņradis gan radies, bet pazudis kādā blakusreakcijā.

Hidrēšanas gāzes īsto tilpumu, kuŗam būtu pieskaitīta arī zudusī nepiesātinātā ogļūdeņraža daļa, iespējams aplēst aritmētiski. Vispirms saskaita hidroksilgrupas reakcijā radušās gāzes un nepiesātinātā ogļūdeņraža gāzes daudzumus, un iegūto skaitli atņem no kopējā gāzes daudzuma. Iegūtais skaitlis rāda piesātinātā ogļūdeņraža daudzumu, kas radies hidrēšanas reakcijā.

Ja divkāršo hidrēšanas reakcijā atdalītā piesātinātā ogļūdeņraža daudzumu, tad iegūst hidrēšanas gāzes īsto, aplēsto tilpumu. Šādu tilpumu ieņemtu hidrēšanas procesā radusies gāze, ja tai nebūtu zudis zināms daudzums nepiesātinātā ogļūdeņraža (6. tabulas 14-ā nodalījumā minēti šie īstie, aplēstie hidrēšanas gāzes tilpumi).

Viegli pārskatāmu ainu iegūst, ja attēlo gāzes tilpumus grafiski.

Piemērs. 5 g p-oksiazobenzola reakcijā ar etilmagnija brēmīdu (molārās attiecības 1:5) atdalās 1395 ccm (0° , 760 mm) gāzes, kas satur 21% etilēna (pavisam 293 ccm).



I. laukums attēlo 565 ccm etāna, kas radies hidroksilgrupas reakcijā. II. laukums attēlo etāna daudzumu, III. laukums — etilēna daudzumu, kas teorētiski varētu rasties hidrēšanas reakcijā. Ar pārtrauktu līniju šo laukumu apzīmētās daļas attēlo tos gāzes tilpumus, kas iztrūkst līdz teorētiskam daudzumam gāzei, kuŗa radusies hidrēšanas reakcijā. Lai divkāršotu hidrēšanas reakcijā atdalītā etāna tilpumu, grafiski jāatzīmē iztrūkstošais etilēna tilpums III. laukumā.

Hidrēšanas gāzes aplēstam īstam tilpumam un atrastam anilīna daudzumam procentuāli (molu %) jābūt vienlīdzīgiem. Sakrišana liecinātu par to, ka hidrēšanas process patiesi noritējis pēc uzstādītās schēmas un ka izdarītās aplēses pareizas (sk. 16. lpp.).

Rezultātu diskusija.

p-Oksiazobenzola hidrēšana izdarīta ar šādiem Grignard'a savienojumiem: metilmagnija jōdīdu, etilmagnija chlōrīdu, brēmīdu un jōdīdu, n-propilmagnija chlōrīdu, brēmīdu un jōdīdu, n-butilmagnija chlōrīdu, brēmīdu un jōdīdu, un fenilmagnija brēmīdu.

Dažādiem Grignard'a savienojumiem vienlīdzīgās koncentrācijās, vienlīdzīgās molārās attiecībās un pie ētera vārīšanās temperatūras piemīt dažādas hidrēšanas spējas. Par hidrēšanas spējas mērauklu, bez šaubām, jāņem reakcijas produktu — hidrēšanas reakcijā atdalītās gāzes, anilīna un p-aminofenola — daudzumu attiecības pret teorētiski iespējamiem daudzumiem.

Ja salīdzina hidrēšanas spējas dažādiem Grignard'a savienojumiem ar vienādu halogenu un dažādiem alifatiskiem alkiliem, tad redzams, ka trūkst noteiktu likumību.

Turpretim ja salīdzina reaģēšanas spējas dažādiem Grignard'a savienojumiem ar vienādu alkilu un dažādiem halogena atomiem, tad redzams, ka hidrēšanas spējas atkarīgas no klātesošā halogena. Pie etilmagnija halogenīdiem (sk. tabulu Nr. 3) hidrēšanas spējas pieaug virzienā no chlōra uz brōmu; bet jōdīda hidrēšanas spējas līdzīgas brōmīda spējām: $Cl < Br = J$. Turpretim pie n-propil- (sk. tabulu Nr. 4) un n-butil- (tab. Nr. 5) magnija halogenīdiem ļoti noteikti vērojama parādība, ka hidrēšanas spējas mazinās virzienā no chlōra uz jōdu: $Cl > Br > J$.

Tabula № 3.
Etilmagnija halogenīdu hidrēšanas spējas.

Grignard'a savienojums (1 : 5)	Hidrēšanas reakcijā atdalītās gāzes aplēstā tilpuma attiecība pret teōrēt., procentos	Anilīna procentuālais daudzums
C_2H_5MgCl	31,06	33,67
C_2H_5MgBr	47,53	45,96
C_2H_5MgJ	49,02	44,18

Tabula № 4.
n-Propilmagnija halogenīdu hidrēšanas spējas.

Grignard'a savienojums (1 : 6)	Hidrēšanas reakcijā atdalītās gāzes aplēstā tilpuma attiecība pret teōrēt., procentos	Anilīna procentuālais daudzums
C_3H_7MgCl	59,00	55,03
C_3H_7MgBr	37,66	35,67
C_3H_7MgJ	16,39	13,40

Tabula № 5.
n-Butilmagnija halogenīdu hidrēšanas spējas.

Grignard'a savienojums (1 : 6)	Hidrēšanas reakcijā atdalītās gāzes aplēstā tilpuma attiecība pret teōrēt., procentos	Anilīna procentuālais daudzums
C_4H_9MgCl	34,02	57,00
C_4H_9MgBr	27,08	35,67
C_4H_9MgJ	18,80	18,58

p-Oksiazobenzola un alkilmagnija halogenīdu reakcijā iegūtie rezultāti sakopoti tabulā Nr. 6.

Tabula № 6.
p-Oksiazobenzola hidrēšana ar Grignard'a savienojumiem.

№	Grignard'a savienojums	Grignard'a savienojuma daudzums g	p-Oksiazobenzola daudzums g	p-Oksiazobenzola attiecība pret Grignard'a sav. (molu)	Kopējais gāzes tilpums (0°, 760 mm) ccm	Nepiesātinātās gāzes daudzums ccm (0°, 760 mm)		Hidroksilgrupas reakcijā atdalītās gāzes tilpums	Hidrēšanas reakcijā atdalītās nepiesātinātās gāzes + piesāt. gāzes tilpums	$\frac{[8] \times 100}{[10]}$	452 ccm \times [4]	$\frac{[10] \times 100}{[12]}$	Hidrēšanas reakcijā atdalītā piesātinātā ogļūdeņraža daudzums	Hidrēšanas reakcijā atdalītā piesātinātā ogļūdeņraža daudzums	Ap-lēstās hidrēšanas gāzes % no teorēt. iespēj. daudzuma	Anilīna procentuālais daudzums
						v/o	Kopējais daudzums									
						113 ccm \times [4]		[6] - [9]		$\frac{[8] \times 100}{[10]}$		[6] - (9 + 8) \times 2				
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	
1.	CH ₃ MgJ	2200	5	1:8	863	—	—	565	—	—	—	—	—	—	7,13	
2.a	C ₂ H ₅ MgCl	1262	5	1:5	1232	25,6	316	565	667	47,39	2260	29,51	702	31,06	33,67	
2.b	C ₂ H ₅ MgCl	1212	4	1:6	1154	27,2	314	452	702	44,73	1808	38,83	776	42,92	—	
3.a	C ₂ H ₅ MgBr	1262	5	1:5	1395	21,0	293	565	830	35,30	2260	36,73	1074	47,53	45,96	
3.b	C ₂ H ₅ MgBr	2800	8	1:7	2065	29,0	598	904	1161	51,50	3616	32,11	—	—	—	
4.a	C ₂ H ₅ MgJ	1262	5	1:5	1308	14,4	188	565	743	25,37	2260	32,88	1108	49,02	44,18	
4.b	C ₂ H ₅ MgJ	1767	5	1:7	1449	22,2	322	565	884	36,42	2260	39,12	1124	49,73	—	
5.	n-C ₈ H ₇ MgCl	1363	4,5	1:6	1524	27,2	414	508	1016	40,76	2034	49,95	1200	59,00	55,03	
6.	n-C ₈ H ₇ MgBr	1001	3,3	1:6	910	28,1	256	373	537	47,66	1492	35,99	562	37,66	38,12	
7.	n-C ₈ H ₇ MgJ	1121	3,7	1:6	665	16,6	110	418	247	44,69	1672	14,78	274	16,39	13,40	
8.	n-C ₄ H ₉ MgCl	1212	4	1:6	1067	30,2	322	452	615	52,36	1808	34,02	—	—	57,00	
9.	n-C ₄ H ₉ MgBr	1515	5	1:6	1177	29,4	346	565	612	56,53	2260	27,08	—	—	35,67	
10.	n-C ₄ H ₉ MgJ	1212	4	1:6	782	20,5	160	452	330	48,47	1808	18,25	340	18,80	18,58	

Piezīmes tabulai Nr. 6.

Tabulas 9.—14. nodalījumu sākumā (otrā horizontālā rindā) atrodas vienkāršas formulas, ar kuŗu palīdzību aplēsti skaitļi, kas uzdoti attiecīgos nodalījumos. Skaitļi, kas atrodas šķautnainās iekavās, norāda uz tiem nodalījumiem, no kuŗiem ņemti attiecīgie skaitļi ievietošanai formulās.

9. nodalījumā atrodas aplēstie gāzes daudzumi, kādi attīstās no dotā p-oksiazobenzola daudzuma hidroksilgrupas reakcijā. No 1 g p-oksiazobenzola šīnī reakcijā ar Grignard'a savienojumiem spēj attīstīties 113 ccm gāzes (0°, 760 mm).

12. nodalījumā atrodas gāzes tilpumi, kādi varētu teorētiski attīstīties hidrēšanas reakcijā pēc II. schēmas. No 1 g p-oksiazobenzola šīnī reakcijā spēj attīstīties 452 ccm gāzes (0°, 760 mm).

No tabulas redzams, ka hidrēšanas reakcija nekad nenorit kvantitatīvi, bet gan tikai 13,40—57,00%, ja spriež pēc anilīna daudzuma, vai arī — 14,78%—49,95%, ja spriež pēc hidrēšanas gāzes īstā, aplēstā tilpuma.

Alkilmagnija halogenīdu rindas pirmais loceklis — metilmagnija jōdīds reaģē ar p-oksiazobenzolu citādāk nekā rindas nākošie locekļi, un proti pēc III. schēmas. Reakcija notiek ar metilradikālu dimerizēšanos par etānu, ko var pierādīt, ja nosaka reakcijā atdalītās gāzes molekulsvāru, kas ir lielāks nekā metānam (sk. eksperiment. d.). Metilmagnija jōdīda hidrējošā darbība ir ļoti vāja, jo reakcija norit gausi un ar mazu reakcijas produktu iznākumu.

Līdzīgi metilmagnija jōdīdam pēc III. schēmas reaģē arī fenilmagnija brōmīds (kas nav minēts tabulā Nr. 6 tāpēc, ka tas nerada gāzveidīgus oģļūdeņražus), jo no reakcijas maisījuma var izolēt difenilu, kas radies fenilradikāliem saistoties savā starpā. Fenilmagnija brōmīds ar p-oksiazobenzolu reaģē samērā gausi, un reakcija iet tikai līdz 45% no teorētiski iespējamā.

Pārējie Grignard'a savienojumi, kuŗu alkili ir etils, n-propils un n-butils, reaģē visi pēc II. schēmas. Par to liecina fakts, ka hidrēšanas gāzes īstie aplēstie tilpumi un atrastie anilīna daudzumi procentuāli stāv tuvu otram un dažos gadījumos ir pilnīgi vienlīdzīgi (salīdz. tabulas Nr. 3, 4, 5 un 15. un 16. nodalīj. tabulā Nr. 6).

p-Oksiazobenzola reakcijā ar Grignard'a savienojumiem spilgti parādās sacensība starp galvenām un papildu valencēm. Tā jau ir

pazīstama lieta, ka gadījumā, kad divas vielas rada savā starpā stabilu molekulsavienojumu, istā reakcija abu savienojumu starpā norisinās grūti (13). Šādā gadījumā papildu valences izrādās spēcīgākas par galvenām valencēm.

Reakcijā starp Grignard'a savienojumiem un p-oksiazobenzolu vispirms darbojas papildu valences un rada divus molekulsavienojumus A un B. Pēc tam sākas hidroksilgrupas un hidrēšanas reakcijas, kā galveno valenču darbības sekas. Pie tam hidrēšanas reakcija ir tā, kas norisinās lēnām un nepilnīgi, kamēr molekulsavienojumu rašanās notiek ātri un kvantitatīvi. Tā tad p-oksiazobenzola un Grignard'a savienojumu papildu valences ir spēcīgākas par galvenām.

Apstākļi, ka aktīvākie hidrētāji ir organomagnija chlōrīdi, vidējo vietu ieņem brēmīdi, bet jōdīdi stāv pēdējā vietā (izņemot etilmagnija halogenīdus), atrodas labā saskaņā ar atklājumu, ka organomagnija chlōrīdi ar p-oksiazobenzolu rada viegli šķīstošus molekulsavienojumus, kas tikai nedaudz izkrīt no šķīduma mīksts masas veidā (sk. 2., 3. lpp.). Tā tad organomagnija chlōrīdu papildu valences ir vājākas par galvenām — molekulsavienojumi rodas grūti, bet hidrēšanas reakcija notiek viegli. Turpretim organomagnija jōdīdiem spēcīgākas ir papildu valences un tie gan dod viegli molekulsavienojumus ar p-oksiazobenzolu, bet grūti hidrē.

p-Oksiazobenzola reakcija ar Grignard'a savienojumiem atšķiras no līdzīgas azobenzola reakcijas ar to, ka: 1) rodas divi starpprodukti — molekulsavienojumi un 2) hidrēšanas reakcija nepastājas pie hidrazosavienojuma, bet iet vēl tālāk, radot anilīnu un p-aminofenolu.

III. p-Oksiazobenzola hidrēšana ar magnija dialkiliem.

Reakcija starp p-oksiazobenzolu un magnija dialkilu pārākumu ētera šķīdumā norit samērā gausi, pat hidroksilgrupas reakcija notiek tikai pie sildīšanas. Pētījumi noskaidroja, ka magnija dialkili, līdzīgi Grignard'a savienojumiem, hidrē p-oksiazobenzolu par anilīnu un p-aminofenolu, bet paši dehidrējas par piesātinātiem un nepiesātinātiem ogļūdeņražiem. Reakcijas produktu daudzums ir apmēram tāds pats, kā līdzīgu alkilu saturošiem alkilmagnija bromīdiem, tikai nepiesātināto ogļūdeņražu procentuālais daudzums kopējā reakcijā atdalītā gāzē ir mazāks.

Tā tad no viena mola p-oksiazobenzola — hidroksilgrupas un hidrēšanas reakcijās ar magnija dialkiliem rodas pavisam pieci moltilpumi gāzes, no kuriem trīs moltilpumi (60%) ir piesātinātu ogļūdeņražu, bet divi (40%) — nepiesātinātu.

Gāzes analīze rāda, ka magnija dialkila reakcija ar p-oksiazobenzolu notiek pēc uzstādītās reakcijas shēmas. Tāpat kā pie Grignard'a savienojumu un p-oksiazobenzola reakcijas, arī šeit kvantitatīvi norit vienīgi hidroksilgrupas reakcija, kamēr hidrēšanas reakcija — tikai daļai. Šie apstākļi ir par iemeslu tam, ka visā reakcijā iegūtā gāzē nepiesātinātu ogļūdeņražu ir mazāk par 40%. Bet arī hidrēšanas reakcijā atdalītā gāzē nepiesātinātu ogļūdeņražu nav tik daudz, cik vajadzīgs, t. i. 50%, bet gan tikai 30—40%. Acīm redzot nepiesātināto ogļūdeņražu daļa ir pazudusi kādā blakusreakcijā. To apstiprina fakts, ka hidrēšanas gāzes īstais, aplēstais procentuālais daudzums ir vienlīdzīgs ar anilīna procentuālo daudzumu, kāds radies hidrēšanas reakcijā.

Rezultātu diskusija.

p-Oksiazobenzola hidrēšanas mēģinājumi izdarīti ar magnija dietilu, magnija di-n-propilu un magnija di-n-butilu.

Visi trīs īstie organomagnija savienojumi reaģē apmēram vienādi, kā reakcijas ātruma, tā arī reakcijas produktu daudzuma ziņā. Saskaņa starp aplēsto īsto hidrēšanas gāzes procentuālo daudzumu un atrasto anilīna daudzumu ir laba, kā to rāda skaitļi tabulās Nr. 7 un 8.

Tabula № 7.
Magnija dialkila hidrēšanas spējas.

Magnija dialkili	Hidrēšanas reakcijā atdalītās gāzes aplēstā tilpuma attiecība pret teoret., procentos	Anilīna procentuālais daudzums
$(C_2H_5)_2Mg$	43,32	43,60
$(C_3H_7)_2Mg$	46,38	41,89
$(C_4H_9)_2Mg$	35,70	36,08

Reakcijas produktu daudzums atkarīgs arī no organomagnija savienojumu daudzuma. Visi tabulā Nr. 7 minētie mēģinājumi izdarīti ar seškārtīgu magnija dialkila daudzumu (lešot ekvivalentos).

T a b u l a
p-Oksiazobenzola hidrēšana

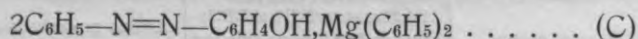
№	Magnija dialkils	Magnija dialkila daudzums $\frac{1}{10}$ n ccm	p-Oksiazobenzola daudzums g	p-Oksiazobenzola ekvivalentā attiecība pret magnija dialkil.	Kopējais gāzes tilpums (0°, 760 mm) ccm	Nepiesātinātā gāze		Hidroksilgrupas reakcijā atdalītās gāzes tilpums ccm
						v/o	Kopējais daudzums ccm	
								113 ccm × [4]
1.a	(C ₂ H ₅) ₂ Mg	909	3	1 : 6	810	22,0	178	339
1.b	(C ₂ H ₅) ₂ Mg	697	3	1 : 4,6	725	18,0	130	339
2.	(n-C ₃ H ₇) ₂ Mg	1060	3,5	1 : 6	922	17,2	159	396
3.	(n-C ₄ H ₉) ₂ Mg	848	2,8	1 : 6	697	22,2	155	316

Izdarīts paralēls mēģinājums ar magnija dietilu, ar komponentu ekvivalentu attiecību 1 : 4,6. Hidrēšanas reakcijā atdalītās gāzes tilpums aplēsts 37,77% no teorēt., anilīna iegūts 35,50%. Tātad, ja organomagnija savienojuma attiecība pret p-oksiazobenzolu ir lielāka, reakcijā rodas vairāk nepiesātinātu ogļūdeņražu, hidrēšanas gāzes un anilīna.

IV. Pētījumi par Grignard'a savienojumu konstitūciju.

1. Magnija halogenīdu atvietošana organomagnija halogenīdos ar citiem metālu halogenīdiem.

Iepriekšējā ziņojumā (4) es rakstīju, ka p-oksiazobenzola un magnija difenila molekulsavienojums



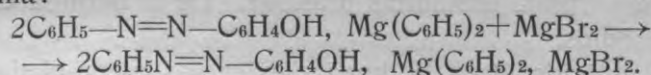
pievieno no ētera šķīduma magnija brēmīdu un magnija jōdīdu, pie kam rodas molekulsavienojums, kas pēc sastāva līdzīgs molekulsavienojumam A (skat. 2. lpp.), kuŗš iegūts tieši no attiecīga Grignard'a savienojuma un p-oksiazobenzola. Šāda pakāpeniska molekulsavienojumu pagatavošana izskaidrojama visvienkāršāki un dabīgāki tā, ka magnija halogenīda pievienošanās pie molekulsavienojuma (C) nav saistīta ar dziļāku ķīmisku reakciju starp magnija difenilu un magnija halogenīdu, bet ka tā ir papildu valenču reak-

№ 8.

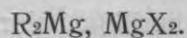
ar magnija dialkiliem.

Hidrēšanas reakcija atdalītās nepiesāt. + piesātinātās gāzes tilpums	Nepiesātinātās gāzes % hidrēšanas gāzē	Hidrēšanas gāzes teorētisk. daudzums	Hidrēšanas reakcija atdalītās gāzes % no teorētiski iespējamā daudzuma	Hidrēšanas reakcija atdalītā piesātinātā ogļūdeņraža divkāršots tilpums	Aplētās hidrēšanas gāzes % no teorētiski iespējamā daudzuma	Anilīna procentuālais daudzums
[6] - [9]	$\frac{[8] \times 100}{[10]}$	452 ccm \times [4]	$\frac{[10] \times 100}{[12]}$	$[6 - (9 + 8)] \times 2$		
471	37,79	1356	34,73	586	43,22	43,60
386	33,67	1356	28,47	512	37,77	35,50
526	30,23	1582	33,24	734	46,38	41,86
381	40,68	1266	30,09	452	35,70	36,08

cija, kurā magnija halogenīds bez pārvērtības pievienojas pie magnija difenila:



Bet tā kā molekulsavienojums, iegūts no p-oksiazobenzola un Grignard'a reaģenta, ir identisks ar pakāpeniski pagatavotu molekulsavienojumu, tad konsekventi tālāk ejot jāsecina par vienādu organomagnija halogenīdu uzbūvi abos savienojumos, t. i. jāpieņem, ka tas ir bimolekulārs:



Bet ja reiz p-oksiazosavienojuma un Grignard'a reaģenta molekulsavienojumā organomagnija halogenīds ir bimolekulārs, tad secināms, kā tāds tas ir arī Grignard'a šķīdumā.

Tāpat minētā ziņojumā aprakstīti mēģinājumi, ka molekulsavienojums (C) pievieno no ētera šķīduma cinka chlōrīdu un berillija chlōrīdu, pie kam rodas molekulsavienojumi, kas atšķiras no p-oksiazobenzola un organomagnija halogenīdu molekulsavienojumiem ar to, ka pirmajos magnija halogenīdu vietā ir stājies cits metālu halogenīds. Šo eksperimentu nozīme pastāv iekš tam, ka tie apstiprina augstāk izteikto domu par Grignard'a savienojumu bimolekulāro konstitūciju P. Jolibois (6) garā. Ja pēc P. Jolibois Grignard'a savienojumi uzskatāmi par magnija dialkili (diarili) un magnija halogenīdu komplekssavienojumiem, tad pielaižams, ka

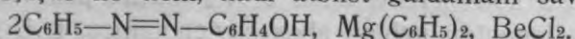
magnija dialkili (diarili) spēj saistīties ar citiem metālu halogēniem par līdzīgiem savienojumiem.

Šos mēģinājumus turpināju tālāk un meklēju pēc jauniem metālu halogēniem, kas varētu atvietot magnija halogēnīdus organomagnija halogēnīdos. Zināmu ierobežojumu divvērtīgo halogēnīdu izvēlē sagādā apstākļi, ka no tiem ne visi šķīst absolūtā ēterā. Bez tam halogēnīdu izvēlē jābūt uzmanīgiem tanī ziņā, lai patiesi atrastu savienojumus, kuŗu papildu valences pēc iespējas līdzinātos magnija halogēnīdu papildu valencēm attiecībā pret p-oksiazobenzolu un īstiem organomagnija savienojumiem. Ja pēdējais nosacījums nebūs ievērots, tad iespējamās pavisam citas reakcijas minēto komponentu starpā.

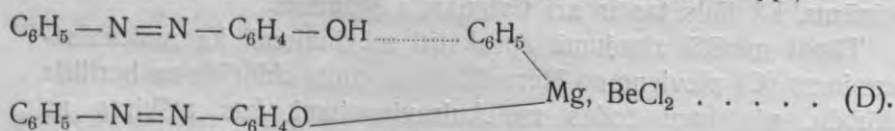
Tāds nepiemērots savienojums ir cinka chlōrīds, kas pievienojas pie molekulsavienojuma (C) citādās attiecībās nekā magnija halogēnīdi, acīm redzot citādāku koordinācijas apstākļu dēļ.

Izpētījot dažādus halogēnīdus, man izdevies līdz šim atrast divas sāļi, kas izpilda uzstādītās prasības. Tie ir berillija chlōrīds un mangāna jōdīds.

Berillija chlōrīds ētera šķīdumā pievienojas pie p-oksiazobenzola un magnija difenila molekulsavienojuma (C). Bet kā jau iepriekšējā darbā (337. lpp.) aprakstīts, iegūtā savienojuma analīzes rezultāti atšķiras no tiem, kādi atbilst gaidāmajam savienojumam:



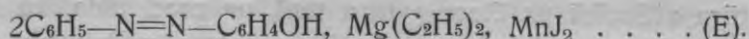
Izskaidrojums meklējams apstākļī, ka p-oksiazobenzola un magnija difenila starpā, pēc berillija chlōrīda pievienošanās, notikusi hidroksilgrupas reakcija ar ogļūdeņraža (benzola) atskaldīšanos. Analīzes rezultāti tad arī atbilst savienojumam, kas ir analogisks p-oksiazobenzola molekulsavienojumam B (sk. 3. lpp.):



Līdzīgs savienojums iegūts arī no p-oksiazobenzola, magnija di-n-propila un berillija chlōrīda.

Īpatnējs savienojums ir bezūdens mangāna jōdīds, kas, pretēji mangāna chlōrīdam un brēmīdam, šķīst absolūtā ēterā. Mangāna jōdīds ar p-oksiazobenzolu nedod molekulsavienojumu, kaut gan krāsa padziļinās, ja salej kopā šo vielu šķīdumus.

Mangāna jodīds, pretēji berillija chlōrīdam, pievienojas pie p-oksiazobenzola un magnija dialkilu (diarilu) molekulsavienojumiem (C) bez hidroksilgrupas reakcijas, radot savienojumus, kas atbilst aprakstītiem molekulsavienojumiem A (sk. 2. lpp.), piemēram ar magnija dietilu:

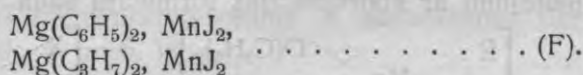


Līdzīgi savienojumi pagatavoti arī ar magnija di-n-propilu un magnija difenilu.

Pilnīgi izslēgts, ka mangāna jodīds, pievienodamies pie molekulsavienojumiem (C), varētu radīt ar magnija dialkiliem organomangāna savienojumus, jo tādi mangānam vispār nav pazīstami. Jāpiezīmē, ka mangānu uzskata piederošu pie tiem elementiem, kuriem organometallu savienojumi neiespējami (15).

2. Magnija dialkilu (diarilu) molekulsavienojumi ar mangāna jodīdu.

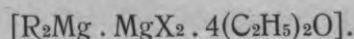
Mangāna jodīds, pievienojoties pie molekulsavienojumiem (C), saistās pie magnija dialkila. To apstiprina atradums, ka magnija dialkili (diarili), bez p-oksiazobenzola klātbūtnes, rada molekulsavienojumus ar mangāna jodīdu. Šie molekulsavienojumi izkrīt gaiši rozā vai iedzeltenu pārslainu nogulšņu veidā, kad pie magnija dialkilu šķīduma pielej mangāna jodīda šķīdumu ēterā. Ar magnija difenilu nogulsnes rodas gandrīz kvantitatīvi, bet ar magnija dietilu un di-n-propilu — ne, jo pēdējie molekulsavienojumi ir šķīstošāki par pirmo un tāpēc pa daļai paliek šķīdumā. Šīs vielas ir diezgan nestabilas un viegli oksidējas gaisam pieklūstot, pie kam tās paliek brūnas. Tās pēc nosūkšanas uz stikla filtrplates īsu laiku susina vakuumsikātorā. Iegūst iedzeltenas vielas, kuŗu analīzes gan pilnīgi nesakrīt ar teorētiski aplēstiem daudzumiem, kādi atbilst komponentu attiecībām 1:1, bet tomēr stāv tiem tuvu. Pagatavoti mangāna jodīda molekulsavienojumi ar magnija difenilu un magnija di-n-propilu:



Magnija dialkilu un mangāna jodīda molekulsavienojumu eksistence liecina, ka magnija dialkiliem vispār piemīt spējas pievienot dažādus halogenīdus, to skaitā vispirms — magnija halogenīdus.

Tāpēc arī var skaitīt par pierādītu P. Jolibois Grignard'a savienojumu bimolekulāro formulu, pēc kuņas tie uzskatāmi par magnija dialkilu (diarilu) un magnija halogenīdu komplekssavienojumiem.

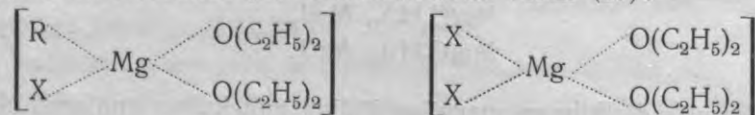
Jāpiezīmē, ka P. Jolibois formulā izdarāma neliela korektūra attiecībā uz ētera saturu tanī, un proti tāda, ka šinī formulā divu ētera molekulu vietā jāliek četras molekulas, jo pēc W. Tschelinzew'a (16), J. Meisenheimer'a un J. Casper'a (17), W. Schlenk'a jun. (18), M. Gomberg'a un W. E. Bachmann'a (19) u. c. pētījumiem Grignard'a savienojumi satur divi molekulas ētera uz vienu magnija atomu. Tā tad papildināta P. Jolibois formula būs šāda:



3. Organomagnija savienojumu un to molekulsavienojumu koordinācijas formulas.

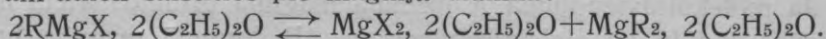
Šinī nodaļā mēģināts p-oksiazobenzola molekulsavienojumu rašanos un ķīmiskās īpašības attēlot un izskaidrot ar koordinācijas formulām. Tās visos sīkumos nav stingri pierādāmas, bet uzstādītas saskaņā ar novērotiem faktiem, nenonākot pretrunā ar pastāvošām teorijām. [Šāda veida formulējumu jau mēģināju uzstādīt iepriekšējā rakstā (4). Esmu tomēr spiests to grozīt tādā veidā, ka par locekļiem, kas komplekssavienojumos saista abus magnija atomus, uzskatāmi halogēnu atomi, nevis alkilu vai arilu grupas. Alkilu grupām formulās jābūt brīvām, jo, kā novērojumi rāda, tās ir spējīgas arī molekulsavienojumos vēl reaģēt ar p-oksiazobenzola hidroksilgrupām. Radikālu gatavība — stāties reakcijā ar hidroksilgrupām, formulās izteicama ar koordinatīvu saistību radikālu un hidroksilgrupas starpā (sk. zemāk).]

Ir noskaidrots, ka organomagnija halogenīdi (16, 17, 18, 19) un magnija halogenīdi (20) ētera šķīdumā atrodas kā ēterāti un formulējumi ar koordinācijas formulām šādā veidā (17):

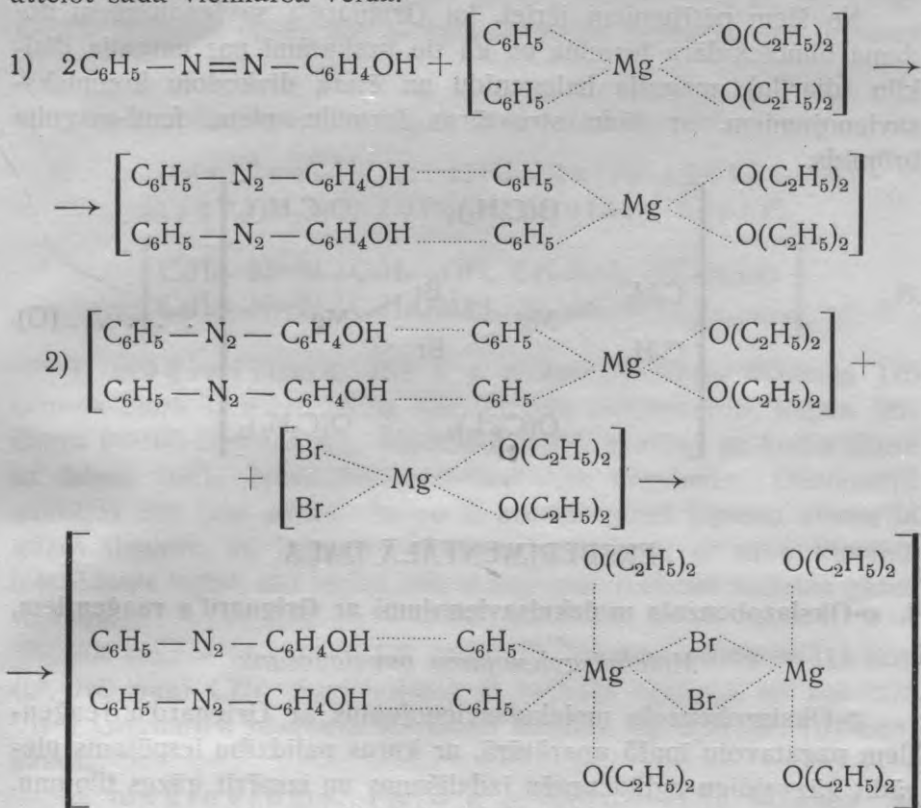


Domājams, ka arī īstie organomagnija savienojumi ētera šķīdumā atrodas ēterātu veidā, jo disociējot divām Grignard'a savie-

nojuma molekulām, kas satur pavisam četras molekulas ētera, no tām tikai divas var saistīties pie magnija halogenīda, bet otrām divām atliek saistīties pie magnija dialkila:



p-Oksiazobenzola molekulsavienojumu A pakāpenisku rašanos, piem., ar magnija difenila un magnija brēmīda palīdzību iespējams attēlot šādā vienkāršā veidā.



Molekulsavienojums A.

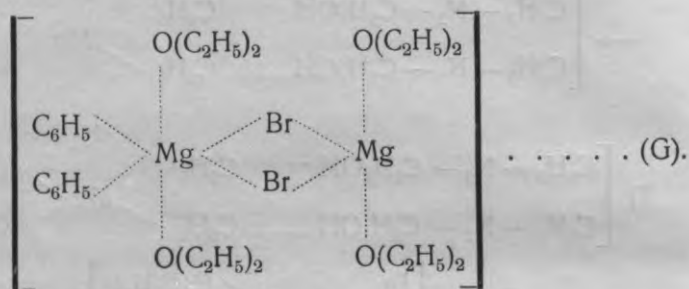
Molekulsavienojuma A rašanos no p-oksiazobenzola un Grignard'a reaģenta, kā arī molekulsavienojuma A pārvēršanos par molekulsavienojumu B sk. 5. un 6. lpp.

Šādam formulējumam atbilst fakti: 1) ka molekulsavienojumos A un B uz vienu magnija atomu saistītas divas molekulas ētera, 2) ka molekulsavienojums A viegli spēj atšķelt vienu molekulu ogleņūdeņraža, pārvēršoties par molekulsavienojumu B, un 3) ka pa-

rastākie magnija koordinācijas skaitļi ir 4 un 6. Punktos 1) un 3) attēlojas arī J. Meisenheimer'a uzstādītie principi.

Ja molekulsavienojuma A formulā magnija brēmīda vietā liek mangāna jōdīdu un molekulsavienojuma B formulā magnija brēmīda vietā liek berillija chlōrīdu, tad var uzrakstīt līdzīgas molekulsavienojumu koordinācijas formulas.

No šiem pētījumiem izriet, ka Grignard'a savienojumiem dodama bimolekulāra formula un ka tie uzskatāmi par magnija dialkilu (diarilu), magnija halogenīdu un ētera divkodolu kompleks-savienojumiem, ar šādu struktūras formulu, piem. fenil-magnija brēmīds.



EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA.

I. p-Oksiazobenzola molekulsavienojumi ar Grignard'a reaģentiem.

Molekulsavienojumu pagatavošana.

p-Oksiazobenzola molekulsavienojumus ar Grignard'a reaģentiem pagatavoju īpašā aparātūrā, ar kuņas palīdzību iespējams pierādīt gāzveidīgu ogleņražu izdalīšanos un izmērīt gāzes tilpumu.

250 ccm apalkolbai pievienoti ar divkārši caururbta aizbāžņa palīdzību dzesētājs un pilināmā piltuve. Dzesētājs savienots ar graduētu gāzometru. Darba gaita šāda. Kolbā ielej p-oksiazobenzola šķīdumu ēterā. Ja vajadzīgs, kolbu iegremdē traukā ar ūdeni, kam istabas temperatūra. Ļauj spiedienam aparātūrā izlīdzināties ar atmosfairas spiedienu caur piltuves aizgriezni. Tad pilināmā piltuvē ielej vajadzīgo daudzumu Grignard'a reaģenta, un piltuvei uzliek aizbāžni ar caurulīti, kas savienots ar Kipā aparātu, kurš attīsta ūdeņradi. Ūdeņradiem divējāds uzdevums: 1) aizsargāt

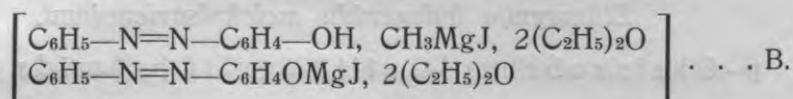
Grignard'a šķīdumu no oksidēšanās, un 2) spiest kolbā Grignard'a šķīdumu, pārvarot aparātā radušās gāzes pretspiedienu.

Ja grib pagatavot molekulsavienojumu A, tad Grignard'a šķīdumu pilina lēnām pie p-oksiazobenzola šķīduma un visu laiku kolbu rūpīgi krata, lai katrs iekritušais Grignard'a šķīduma piliens, pēc iespējas ātri, samaisītos ar kolbā esošo šķīdumu.

Ja turpretim grib pagatavot molekulsavienojumu B, tad Grignard'a šķīdumu pielej pie p-oksiazobenzola šķīduma pēc iespējas strauji.

Metilmagnija jodīda molekulsavienojums.

Benzolazofenols, metilmagnija jodīds, jodmagnija benzolazofenolāts, ēters².



1. mēģinājums. Pie 4 g p-oksiazobenzola šķīduma 120 ccm-os ētera lēnām pilina klāt 75 ccm metilmagnija jodīda šķīdumu (=100 ccm $\frac{1}{10}$ n.). Šķīdumu kolbā skalina, un kolbu dzesē ar ūdeni (18°). Izkrīt brūngani-dzeltenas nogulsnes. Gāzometrā sakrājas 200 ccm gāzes. Ja no šī kopējā gāzes tilpuma atņem to gāzes tilpumu, ko izspiedis Grignard'a šķīdums ar savu tilpumu, ietecēdams kolbā, tad iegūst hidroksilgrupas reakcijā radušās gāzes tilpumu.

200 ccm — 75 ccm = 125 ccm (25°, 762 mm) gāzes = 111 ccm (0°, 760 mm) CH₄. Savienojuma B rašanās reakcijā no 100 ccm $\frac{1}{10}$ n Grignard'a reaģenta teorētiski attīstās 112 ccm (0°, 760 mm) gāzes.

2. mēģinājums. Pie 3 g p-oksiazobenzola šķīduma 50 ccm-os ētera strauji piepilina 50 ccm metilmagnija jodīda šķīduma (=100 ccm $\frac{1}{10}$ n.). Izkrīt kristalliskas, dzeltenbrūnas nogulsnes. Atdalās 200 ccm gāzes.

200 ccm — 50 ccm = 150 ccm (22°, 758 mm) = 125 ccm (0°, 760 mm) CH₄ (111% no 112 ccm teorēt.).

² Lai molekulsavienojumu B sastāvu varētu izteikt vārdiem, tad nosaukuma „p-oksiazobenzols“ vietā lietoju vecāku terminu „benzolazofenols“.

Dzelteno kristallisko vielu rūpīgi nosūc un analizē.

1,1000 g vielas: 0,0846 g MgO; 0,5634 g vielas: 0,2600 g AgJ; 2,0310 g vielas: 0,5914 g ētera.

Atrasts: Mg 4,63%; J 24,95%; ēters 29,53%

Aplēsts: 4,82%; 25,17%; 29,38% savienojumam B (M=1009,07).

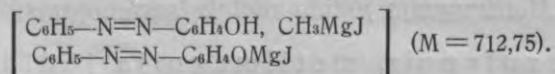
Atēterotās vielas analīze.

Sadalās virs 175°.

0,9156 g vielas: 0,0970 g MgO; 0,9980 g vielas: 0,6130 g AgJ.

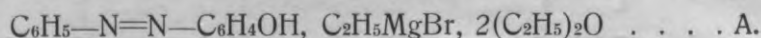
Atrasts: Mg 6,39%; J 33,21%

Aplēsts: 6,82%; 35,61% savienojumam.



Etilmagnija halogenīdu molekulsavienojumi.

p-Oksiazobenzols, etilmagnija brōmīds, ēters.



Pie 4 g p-oksiazobenzola šķīduma 120 ccm-os ētera pilina klāt — lēnām un kratot — 50 ccm etilmagnija brōmīda šķīduma (=100 ccm $\frac{1}{10}$ n.). Kad viss Grignard'a reaģents piepilināts, lēnām izkristalizējas sarkanbrūnas nogulsnes. Divos paralēlos mēģinājumos gāzes atdalījās 60 un 70 ccm. 50 ccm no šīs gāzes ir gaiss, ko izspiedis no aparātūras ietekošais Grignard'a šķīdums. Tā tad hidroksilgrupas reakcijā gāze radusies 10, resp. 20 ccm, kas sastāda 8% un 18% no teorēt. iespējama daudzuma (112 ccm no 100 ccm $\frac{1}{10}$ n. Grignard'a šķ.). — Sarkanbrūno vielu nosūc un tūlī analizē.

1,9600 g vielas: 0,1482 g MgO; 1,2390 g vielas: 0,4726 g AgBr; 2,2692 g vielas: 0,6868 g ētera.

Atrasts: Mg 4,48%; Br 16,24%; ēters 30,27%.

Aplēsts: 5,07%; 16,66%; 30,89% savienojumam A (M = 479,54).

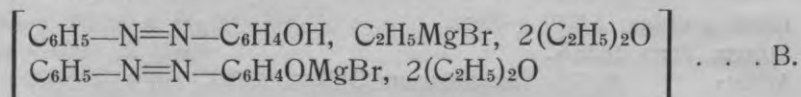
Šī viela pie izkarsēšanas elektriskā skapītī pie 70—80°, līdz pastāvīgam svaram, zaudē ēteru, kā arī etānu hidroksilgrupas reakcijā. Viela kļūst sarkana. Radies savienojums $\text{C}_6\text{H}_5\text{—N=N—C}_6\text{H}_4\text{OMgBr}$, kā to pierāda analīze.

1,8272 g vielas: 0,2440 g MgO; 0,7256 g vielas: 0,4326 g AgBr.

Atrasts: 8,05% Mg; Br 25,14%.

Aplēsts: 8,07% 26,51% savienojumam $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OMgBr}$ (M=301,39).

Benzolazofenols, etilmagnija brēmīds, brēm-
magnija benzolazofenolāts, ēters.



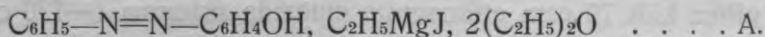
Pie 2 g p-oksiazobenzola šķīduma ēterā pielej 40 ccm etilmag-
nija brēmīda šķīduma (=100 ccm $\frac{1}{10}$ n.). Izkrīt spilgti dzeltenas,
kristalliskas nogulsnes. Atdalās 190 ccm — 40 ccm = 150 ccm
(22°, 764 mm) gāzes = 135 ccm (0°, 760 mm) etāna (119,8% no
113 ccm teorēt.).

1,6170 g vielas: 0,1394 g MgO; 1,2970 g vielas: 0,5426 g AgBr.

Atrasts: Mg 5,20%; Br 17,80%.

Aplēsts: 5,24%; 17,21% savienojumam B(M=929,02).

p-Oksiazobenzols, etilmagnija jōdīds, ēters.



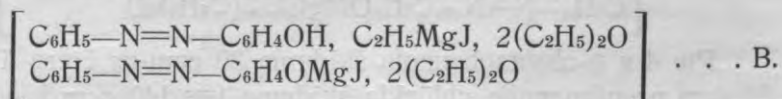
Pie 4 g p-oksiazobenzola šķīduma 120 ccm-os ētera pilina klāt
70 ccm etilmagnija jōdīda šķīduma (=112 ccm $\frac{1}{10}$ n.) — lēnām,
kratot. Atdalās tikai 70 ccm gāzes, t. i. hidroksilgrupas reakcija
nav notikusi. Uz trauka sienām nogulsnējas sarkana, kristalliska
viela. To nosūc un analizē.

2,8300 g vielas: 0,1954 g MgO; 1,6890 g vielas: 0,6856 g AgJ.

Atrasts: Mg 4,16%; J 21,94%.

Aplēsts: 4,62%; 24,11% savienojumam A(M=526,54).

Benzolazofenols, etilmagnija jōdīds, jōdmag-
nija benzofenolāts, ēters.



Pie 4 g p-oksiazobenzola šķīduma 50 ccm-os ētera strauji pielej
40 ccm etilmagnija jōdīda šķīduma (=140 ccm $\frac{1}{10}$ n.). Izkrīt oranž-
dzeltenas nogulsnes. Gāze atdalās: 210 ccm — 40 ccm = 170 ccm
(21°, 780 mm) = 157,6 ccm (0°, 760 mm) etāna (100,4% no 156,9
ccm teorēt., kāds daudzums var attīstīties no 140 ccm $\frac{1}{10}$ n. Grign.
šķ., rodoties savienojumam B). Molekulsavienojumu nosūc, žāvē

2 stundas vakuumeksikatorā, kur tas zaudē daļu ētera. Pēc tam izkarsē pie 80° līdz pastāvīgam svaram (3¹/₂ stundu laikā).

7,7816 g vielas: 2,4280 g ētera.

Atrasts: ēters 31,20%.

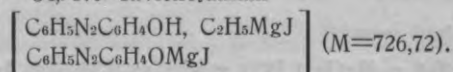
Aplēsts: 28,97% savienojumam B (M=1023,02).

Atēterotās vielas analīze.

1,2346 g vielas: 0,1384 g MgO; 0,1650 g vielas: 0,1042 g AgJ (pēc Carius'a paņēmiena).

Atrasts: Mg 6,76%; J 34,13%.

Aplēsts: 6,69%; 34,93% savienojumam

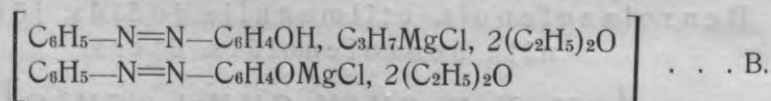


Etilmagnija chlōrīda iedarbība uz p-oksiazobenzola pārākumu.

Pie 5 g p-oksiazobenzola šķīduma 180 ccm-os ētera lēnām pilina klāt 70 ccm etilmagnija chlōrīda šķīduma (=120 ccm ¹/₁₀ n.). Nogulsnējas nedaudz tumši sarkanas, mīkstas nogulsnes, kas, stāvot zem ētera, nekristalizējas vienas nedēļas laikā. Gāze atdalās: 200 ccm — 70 ccm = 130 ccm (20°, 749 mm) = 116 ccm (0°, 760 mm). Ja rodas savienojums B, tad no 120 ccm ¹/₁₀ n. Grign. reaģenta teorēt. jāatdalās 134,7 ccm gāzes. 116 ccm sastāda no 134,7 ccm 86,2%.

n-Propilmagnija halogenīdu molekulsavienojumi.

Benzol-azofenols, propilmagnija chlōrīds,
chlōrmagnija benzolazofenolāts, ēters.



Pie 4 g p-oksiazobenzola šķīduma 80 ccm-os ētera ātri pielej 50 ccm propilmagnija chlōrīda šķīduma (= 140 ccm ¹/₁₀ n.). Gāze atdalās 100 ccm — 50 ccm = 50 ccm (21°, 760 mm) = 45 ccm (0°, 760 mm) (28,75% no 156,9 ccm teor.). Tas norāda, ka, neskatoties uz Grignard'a savienojuma ātro pieliešanu, radies, galvenā kārtā, savienojums A. — Uz trauka sienām nogulsnējas melni sarkanas, mīkstas nogulsnes. Pēc 6 stundām no spilgti sarkanā šķīduma un mīkstajām nogulsnēm izkristalizējas dzeltena viela.

Iespējams, ka notikusi arī ogljūdeņraža tālākā atskaldīšanās. Molekulsavienojumu nosūc un analizē.

1,6860 g vielas: 0,1700 g MgO; 1,0590 g vielas: 0,3384 g AgCl

Atrasts: Mg 6,08%; Cl 7,90%.

Aplēsts: 5,69%; 8,29% savienojumam B(M=854,14).

p-Oksiazobenzols, propilmagnija chlōrīds.

Pie 4 g p-oksiazobenzola šķīduma 80 ccm-os ētera lēnām un skalinot piepilina 60 ccm propilmagnija chlōrīda šķīduma (= 140 ccm $\frac{1}{10}$ n.). Izkrīt nedaudz tumšsarkanas nogulsnes, bet tās drīz saiet mīkstā, melnsarkanā masā. Šķīdums virs nogulsnēm ir intensīvi sarkanā krāsā, kas norāda, ka molekulsavienojums gan ir radies, bet ir visai šķīstošs. Mīkstā masa pie ilgākas stāvēšanas nekristalizējas. Šinī mēģinājumā gāze neatdalās, kas liecina par to, ka radies savienojums $C_6H_5-N=N-C_6H_4OH$, C_3H_7MgCl .

p-Oksiazobenzols, propilmagnija brōmīds, ēters.

$C_6H_5-N=N-C_6H_4OH$, C_3H_7MgBr , $2(C_2H_5)_2O$ A.

Pie 4 g p-oksiazobenzola šķīduma 110 ccm-os ētera lēnām un skalinot piepilina 50 ccm n-propilmagnija brōmīda šķīduma (= 120 ccm $\frac{1}{10}$ n.). Nogulsnējas sarkani brūna, kristalliska viela. Gāze neatdalās. Nogulsnes nosūc, atētero — vispirms vakuumeksikatorā, pēc tam sildot pie 70° līdz pastāvīgam svaram ($2\frac{1}{2}$ stundas).

4,4656 g vielas: 1,5352 g karsēšanas zudums.

Aplēsts: ēters 30,03%; ēters + $\frac{1}{2}(C_3H_8)$ 33,88% savienojumam A(M=493,55).

Atrasts: „ + $\frac{1}{2}(C_3H_8)$ 34,39%.

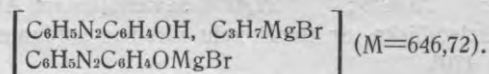
Atēterotās vielas analīze.

Kušanas punkta nav. Sadalās pie $200-208^{\circ}$.

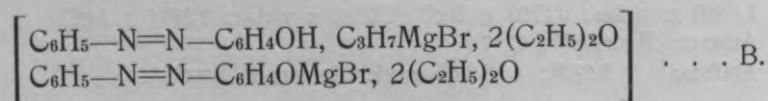
0,9866 g vielas: 0,1240 g MgO; 0,4794 g vielas: 0,2740 g AgBr.

Atrasts: Mg 7,58%; Br 24,32%.

Aplēsts: 7,52%; 24,72% savienojumam



Benzolazofenols, propilmagnija brēmīds, brēm-
magnija benzolazofenolāts, ēters.



4 g p-oksiazobenzola izšķīdina 60 ccm-os ētera un pie šķīduma ātri pielej 50 ccm n-propilmagnija brēmīda šķīduma (= 220 ccm $\frac{1}{10}$ n.). Izkrīt dzeltenas, kristalīniskas nogulsnes. Gāze atdalās: 200 ccm — 50 ccm = 150 ccm (21°, 760 mm) = 135,5 ccm (0°, 760 mm) propāna (54,80% no 246 ccm teorēt.).

Dzelteno vielu nosūc un analizē.

8,9836 g vielas: 3,1550 g ētera.

Atrasts: 32,03% ētera.

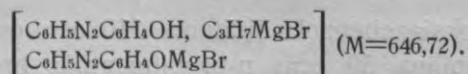
Aplēsts: 31,42% „ savienojumam B(M=943,04).

Atēterotās vielas analīze.

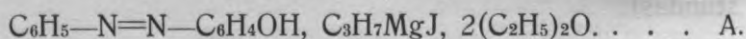
Sadalās pie 200—210°. 1,5848 g, 0,8170 g vielas: 0,2010 g MgO, 0,4762 g AgBr.

Atrasts: Mg 7,65%; Br 24,80%.

Aplēsts: 7,52%; 24,72% savienojumam



p-Oksiazobenzols, propilmagnija jōdīds, ēters.



4 g p-oksiazobenzola izšķīdina 120 ccm-os ētera, un pie šī šķīduma lēnām un skalinot piepilina 70 ccm n-propilmagnija jōdīda šķīduma (= 112 ccm $\frac{1}{10}$ n.). Gāze neatdalās. Izkrīt sarkanas kristalīniskas nogulsnes. Tās nosūc un analizē.

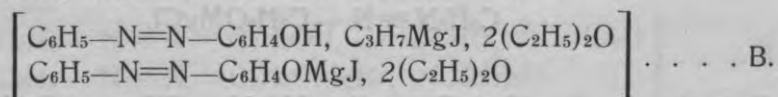
3,0700 g vielas: 0,2254 g MgO; 0,6782 g vielas: 0,2960 g AgJ; 6,3356 g vielas: 1,5920 g ētera.

Atrasts: Mg 4,75%; J 23,59%; ēters 25,13%.

Aplēsts: 4,50%; 23,48%; 27,42% savienojumam A(M=540,56).

Atēterotā viela ir kristalīsa, ar tumši zaļu virsmas spīdumu. Saberzta — sarkana. Sadalās virs 170°.

Benzolazofenols, propilmagnija jōdīds, jōd-
magnija benzolazofenolāts, ēters.



Pie 4 g p-oksiazobenzola šķīduma 50 ccm-os ētera pielej straujā tempā 55 ccm n-propilmagnija jōdīda šķīduma (= 168 ccm $^{1/10}$ n.). Gāze atdalās: 200 ccm — 55 ccm = 145 ccm (20°, 760 mm) = 132 ccm (0°, 760 mm) propāna (70% no 188 ccm teorēt.). Izkrīt oranždzeltenas, kristalliskas nogulsnes. Nogulsnes nosūc, atētero vakuumeksikatorā un elektriskā žāvējamā skapī pie 70° līdz pastāvīgam svaram (2 $^{1/2}$ stundas).

8,0204 g vielas: 2,4896 g ētera.

Atrasts: ēters 31,05%.

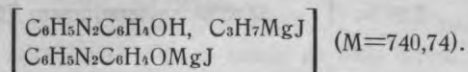
Aplēsts: 28,58% savienojumam B (M=1037,06).

Atēterotās vielas analīze.

1,0570 g vielas: 0,1160 g MgO; 0,1624 g vielas: 0,0984 g AgJ (pēc Carius'a).

Atrasts: Mg 6,62%; J 32,75%.

Aplēsts: 6,57%; 34,28% savienojumam



n-Butilmagnija chlōrīda iedarbība uz p-oksiazobenzolu.

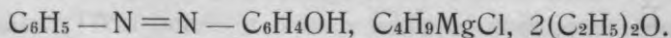
4 g p-oksiazobenzola izšķīdina 80 ccm-os ētera, un pie šī šķīduma lēnām piepilina 50 ccm n-butilmagnija chlōrīda šķīduma (= 108 ccm $^{1/10}$ n.). Gāze neatdalās. No šķīduma izkrīt mīksta, melni sarkanā nogulsnes, kas kļūst cietas tikai pēc 6 dienām. Tad tās nosūc, atētero vakuumeksikatorā un žāvējamā skapītī pie 70° līdz pastāvīgam svaram. Sadalās pie 155—165°.

0,7564 g vielas: 0,1292 g MgO; 0,5048 g vielas: 0,2906 g AgCl.

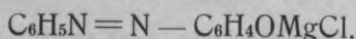
Atrasts: Mg 10,30%; Cl 14,24%.

Aplēsts: 9,47%; 13,80% savienojumam C₆H₅N₂C₆H₄OMgCl (M=256,87).

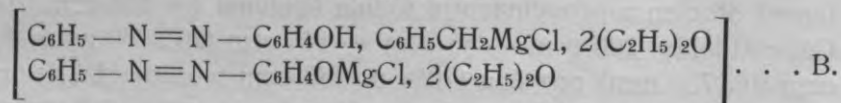
Tā kā piepilinot Grignard'a šķīdumu pie p-oksiazobenzola šķīduma gāze neatdalījās, tad jāsecina, ka šķīdriai tumšsarkanai masai dodams sastāvs



Bet masai kristalizējoties, ir notikusi pilnīga hidroksilgrupas reakcija un radies chlōrmagnija benzolazofenolāts



Benzolazofenols, benzilmagnija chlōrīds, chlōrmagnija benzolazofenolāts, ēters.



4 g p-oksiazobenzola izšķīdina 120 ccm-os ētera, un pie šī šķīduma lēnām piepilina 50 ccm benzilmagnija chlorīda šķīduma (= 103 ccm $\frac{1}{10}$ n.). Katrs Grignard'a šķīduma piliens, iekritis p-oksiazobenzola šķīdumā, rada dzeltenas nogulsnes, kas tūlīt pazūd. No šķīduma vēlāk atdalās mīksta, tumši sarkanā nogulsnes. Tās, stāvot reakcijas maisījumā, pēc 24 stundām kristalizējas par dzeltenu, cietu masu. To nosūc un analizē.

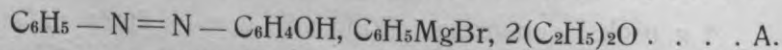
0,8856 g vielas: 0,0800 g MgO; 0,7465 g vielas: 0,2360 g AgCl; 1,5420 g vielas: 0,3996 g ētera.

Atrasts: Mg 5,45%; Cl 7,77%; ēters 32,62%.

Aplēsts: 5,39%; 7,86%; 32,85% savienojumam B (M = 902,12).

Fenilmagnija brōmīda molekulsavienojumi.

p-Oksiazobenzols, fenilmagnija brōmīds, ēters.



Pie 4 g p-oksiazobenzola šķīduma 120 ccm-os ētera lēnām pilina klāt 60 ccm fenilmagnija brōmīda šķīduma (= 100 ccm $\frac{1}{10}$ n.). No sākuma izkrīt brūngana, amorfā nogulsnes, bet tās drīz pazūd, un tad izkristalizējas sarkanbrūnā, kristalliskā nogulsnes. Tās nosūc un analizē.

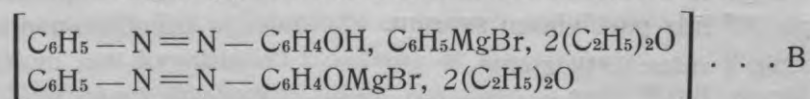
1,2200 g vielas: 0,3822 g AgBr; 2,0300 g vielas: 0,1706 g MgO.

Atrasts: Br 13,33%; Mg 5,07%.

Aplēsts: 15,15%; 4,61% savienojumam A (M = 527,54).

Atēterotu vielu grūti dabūt ar pastāvīgu sastāvu, jo kad vielu silda, tad tā zaudē ne tikai ēteru, bet hidroksilgrupas reakcijā arī benzolu, pie kam rodas savienojumi, kas pēc sastāva tuvojas savienojumam B.

Benzolazofenols, fenilmagnija brēmīds, brōmmagnija benzolazofenolāts, ēters.



3 g p-oksiazobenzola izšķīdina 75 ccm-os ētera, un pie šī šķīduma pielej 60 ccm fenilmagnija brēmīda šķīduma (= 130 ccm $1/10$ n.). No sākuma izkrīt amorfas, sarkanas nogulsnes, kas drīz pazūd, un tad izkristalizējas dzeltena, kristalliska viela. To nosūc, žāvē 1 stundu vakuumeksikatorā un pēc tam skapītī pie 50° līdz pastāvīgam svaram.

5,7952 g vielas: 1,7410 g ētera.

Atrasts: ēters 30,03%.

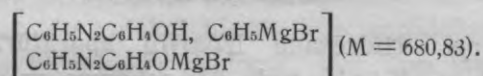
Aplēsts: 30,36% savienojumam B ($M = 976,03$).

Atēterotās vielas analīze.

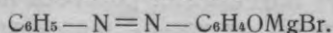
0,4564 g vielas: 0,2468 g AgBr; 0,9194 g vielas: 0,1088 g MgO.

Atrasts: Br 23,00%; Mg 7,14%.

Aplēsts: 23,48%; 7,15% savienojumam



Pie stiprākas karsēšanas viela B zaudē ne tikai ēteru, bet arī atskalda otru molekulu benzola, pie kam rodas savienojums



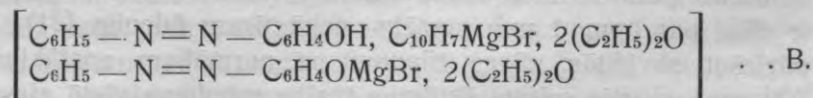
Paraugs karsēts 45 minūtes pie 100°.

Atrasts: 7,91% Mg.

Aplēsts: 8,07% Mg savienojumam $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OMgBr}$ ($M = 301,39$).

α -Naftilmagnija brēmīda molekulsavienojums.

Benzolazofenols, α -naftilmagnija brēmīds, brōmmagnija benzolazofenolāts, ēters.



Pie 2 g p-oksiazobenzola šķīduma 50 ccm-os absolūta ētera lēnām piepilina 100 ccm α -naftilmagnija brēmīda šķīduma (= 100 ccm $1/10$ n.). No sākuma rodas nedaudz sarkanas nogulsnes, bet tās drīz pazūd. Šķidrums paliek ilgu laiku dzidrs, acīm redzot tas ir pārsātināts. Tikai berzējot trauka iekšpusi zem šķidruma ar stikla

spieķīti izkrīt dzeltenas, kristalliskas nogulsnes. Tās nosūc, izmazgā ar ēteru, tur 1 stundu vakuumeksikatorā un pēc tam skapītī pie 50° līdz pastāvīgam svaram.

3,2540 g vielas: 0,9438 g ētera.

Atrasts: 29,00% ētera.

Aplēsts: 28,50% „ savienojumam B ($M = 1027,05$).

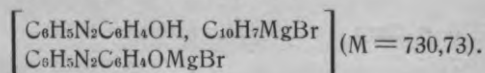
Atēterotās vielas analīze.

Kristalli ar zaļu virsmas spīdumu; sasmalcināta viela — sarkana.

0,4574 g vielas: 0,2340 g AgBr; 0,6142 g vielas: 0,0686 g MgO.

Atrasts: Br 21,27%; Mg 6,74%.

Aplēsts: 21,88%; 6,66% savienojumam



II. p-Oksiazobenzola hidrēšana ar Grignard'a savienojumiem.

Hidrēšanas izvešana un reakcijas produktu analīze.

Aparātūra. Hidrēšanu izdariju aparātūrā, būvētā pēc Rheinboldt'a un Kirberg'a (9) shēmas ar dažiem grozījumiem (atmesta gāzes pirmo 2—300 ccm savākšana pneumatiskā vannā virs ūdens). Arī darba gaita paturēta līdzīga, izņemot to, ka reakciju izdariju pie ētera vārišanās temperatūras.

Gāžu savākšana un analīze. Reakcijā atdalītās gāzes nevar savākt virs tīra ūdens, jo nepiesātināto ogļūdeņražu šķīstamība ir ievērojama³, un tā pieaug līdz ar molekulas lielumu. Ir zināms, ka nepiesātinātu ogļūdeņražu šķīstamību ūdenī ievērojami samazina neorganisko sāļu klātbūtne. Tāpēc par gāzometra noslēdzošo šķīdumu ņēmu piesātinātu natrija sulfāta šķīdumu ūdenī. Šā šķīduma īpatnība ir tā, ka tā tvaika spiediens parastā temperatūrā ir tikai par apm. 1 mm mazāks nekā tīram ūdenim (21). Tāpēc, pārlešot savāktās gāzes tilpumu uz normāliem apstākļiem (0°, 760 mm), natrija sulfāta šķīduma tvaika spiediena vietā aizvien lietoju tīra ūdens tvaika spiediena lielumus, pieņemot, ka mazo starpību kompensē ētera tvaiki, kas nokļūst nelielā daudzumā gāzometrā.

Rheinboldt's un Kirberg's (l. c.) nepiesātinātu ogļūdeņražu absorbcijai lietojuši kūpošu sērskābi. Pēc F. Haber'a un

H. Oechelhäuser'a (22) pētījumiem kūpošā sērskābe šķīdina arī piesātinātus oglūdeņražus, sākot jau ar etānu. Tāpēc etilēna un citu nepiesātinātu oglūdeņražu atdalīšana no piesātinātiem oglūdeņražiem nav kvantitatīvi izdarāma ar kūpošu sērskābi un šādā ceļā iegūtie gāzes analīzes rezultāti nav pareizi. Etilēna absorbcija ir kvantitatīva ar brōmūdeni, kā to pierādījuši Treadwell's un Stockes's (23), kā arī Haber's un Oechelhäuser's (l. c.). Tāpēc gāžu analīzes nepiesātinātu oglūdeņražu atdalīšanai nepieciešams lietot brōmūdeni, ko arī es darīju.

³ 1 ccm ūdens absorbē: pie 0° 0,256 ccm etilēna,
 „ 20° 0,149 „ „ .

Nepiesātināto oglūdeņražu noteikšanu gāzēs izdarīju Hempela aparātūrā. Vispirms Hempela bīretē, kas pildīta ar 50%-īgu kalija hidroksīda šķīdumu, ielaidu 100,0 ccm gāzes. Bīreti pievienoju pie Hempela pipetes, kurā atradās brōmūdens, ielaidu gāzi no bīretes pipetē un saskaloju brōmūdeni kopā ar gāzi apm. 10 minūtes, līdz telpa pipetē virs brōmūdens bija piesātināta ar brōma tvaikiem. Pēc tam gāzi ielaidu atpakaļ bīretē, kur ieplūdušos brōma tvaikus absorbēja kalija hidroksīda šķīdums. Pēc tam lāvu bīretei stāvēt 10 minūtes un nolasiņu atlikušo gāzes tilpumu.

Lai raksturotu nepiesātinātos oglūdeņražus, pārvērtu tos par dibrōmīdiem, laižot gāzi caur brōmu, kas atrodas skalotnē zem ūdens. Dibrōmīdi atdalās smagu eļļainu šķīdumu veidā, kurus atdala no ūdens, izsusina ar kalcija chlōrīdu, pārdestillē, un no destilēšanas temperatūras secina, kāds nepiesātināts oglūdeņradis atradies gāzē.

Piesātinātos gāzveidīgos oglūdeņražus noteicu pēc molekulsvara. Vispirms gāzi no gāzometra ielaidu tubulētā pudelē ar brōmūdeni, un pēc nepiesātinātā oglūdeņraža absorbcijas gāzi pārlaidu tādā pašā pudelē virs 50% kalija hidroksīda. Tālāk rīkojos līdzīgi Reinboldt'am un Kirberg'am (l. c.). No pudeles piesātinātā oglūdeņraža gāzi ielaidu evakuētā balonā, kas iepriekš bija nosvērts. Balonā gāze ieplūst caur evakuētām caurulēm, pildītām ar kalcija chlōrīdu un fosfora pentoksīdu. Aplēses izdarīju pēc formulas:

$$D = \frac{G_1 - G_0}{G_L - G_0} \cdot 28,97,$$

kur G_1 — balona svars ar gāzi, G_L — balona svars ar gaisu un G_0 — tukša balona svars.

Anilīna un p-aminofenola noteikšana. Reakcijas produktu sadala ar ūdeni, dzesējot trauku no ārpuses ar ledusūdeni. Ētera kārtu nolej, magnija baziskās sāls nogulsnes vēlreiz izskalo ar ēteru, un ētera šķīdumus, kas satur anilīnu un p-aminofenolu, savieno. Ētera šķīdumu susina ar bezūdens nātrija sulfātu, ēteru atdestillē un atlikumu destillē vakuumā. Pie 20 mm spiediena un 100—110° pāriet iedzeltenā šķīdumā, kuŗu identificē ar anilīnu, pārvēršot to par acētanilīdu. Tālāk temperatūrai ceļoties līdz 190° pārdestillējas kristalliska viela, kas nosēžas kolbas augšdaļā un dzesētājā. Šo cieto vielu identificē ar p-aminofenolu (kuŗ. p. 184°).

Mēģinājumu lielākā daļā noteicu vienīgi anilīna daudzumu. Reakcijas produktu sadalīju ar ūdeni un sālsskābi, skābes šķīdumu atdalīju no ētera slāņa. Anilīnu saturošo skābes izvilkumu pasārmoju ar nātrija hidroksīda šķīdumu un ar ūdens tvaikiem atdestillēju anilīnu. Destillēšanu turpināju tik ilgi, kamēr notekošais destillāts vairs nedeva reakciju ar chlorkaļķu šķīdumu. Tad anilīna šķīdumam pielēju 25—30 ccm konc. sālsskābes, atdzesēju ar ledusūdeni un anilīnu notitrēju ar $\frac{1}{2}$ nātrija nitrīta šķīdumu, lietojot jōdkalija-cieŗu papīrīti kā indikātoru (24). — Pusnormālu nātrija nitrīta šķīdumu pagatavoju izšķīdinot aplēstu daudzumu 99,3%-īga NaNO_2 (Schering-Kahlbaum Natriumnitrit zur Analyse mit Garantiechein) vajadzīgā daudzumā destillēta ūdens. — 1 ccm $\frac{1}{2}$ NaNO_2 šķīduma atbilst 0,04653 g anilīna.

Hidrēšana ar metilmagnija jōdīdu.

5 g p-oksiazobenzola reakcijai ar 8-kārtīgu metilmagnija jōdīda daudzumu (molārās attiecības) vajadzīgs:

50,5 ccm $\frac{1}{10}$ n. $\times 5 \times 8 = 2020$ ccm $\frac{1}{10}$ n. Grignar d'a reaģenta.

Nem 101 ccm metilmagnija jōdīda šķīduma (= 2020 ccm $\frac{1}{10}$ n.) un pie tā piepilina 5 g p-oksiazobenzola šķīdumu 50 ccm absolūtā ētera. Bez sildīšanas notiek hidroksilgrupas reakcija un atdalās apmēram puse no iespējamā ogļūdeņraŗa daudzuma (600 ccm gāzes no 1130 ccm teōr.). Izkrīt dzeltenas, kristalliskas nogulsnes. Pēc gāzes daudzuma un nogulŗņu ārējā izskata sprieŗams, ka radies molekulsavienojums B. Pēc tam reakciju turpina, sildot kolbu ūdens katlīnā. Reakcija tomēr norit gausi, un izkrituŗās nogulsnes ļoti

lēni reaģē ar Grignard'a savienojumu pārākumu. Maisījumu silda 5 stundas, pēc tam atstāj pa nakti, un otrā dienā vēl silda 2 stundas, līdz gāzes vairs neatdalās.

Savākts 940 ccm gāzes (17°, 758 mm) = 863 ccm (0°, 760 mm). Nepiesātinātu ogļūdeņražu gāzē nav.

Gāzes molekulārsvars.

	Gaiss	Gāze	Metāns	Metāns + etāns
Svars	0,2536 g	0,1626 g	—	80,4v/0 19,6v/0
Molekulārsvars	28,97	18,60	16,03	18,78

Reakcijā atdalītās gāzes bilance.

Hidroksilgrupas reakcijā rodas	565 ccm metāna
Hidrēšanas	„ „ 169 „ etāna.
„	„ „ 129 „ metāna.

Anilīna noteikšana.

3,6 ccm $n/2$ NaNO_2 šķīduma: 0,1675 g anilīna (7,13% no 2,349 g teorēt.).

Hidrēšana ar etilmagnija chlōrīdu.

1. mēģinājums. 5 g p-oksiazobenzola hidrē ar 5-kārtīgu (molos lešot) Grignard'a savienojuma daudzumu (1262,5 ccm $1/10$ n.).

Pie 87 ccm etilmagnija chlōrīda šķīduma pilina klāt 5 g p-oksiazobenzola šķīdumu 50 ccm ētera. Kolbu silda ūdens katlīnā. Katrs p-oksiazobenzola šķīduma piliens, iekritis Grignard'a šķīdumā, rada biezas, dzeltenas nogulsnes. Reakcija norit samērā viegli, jo pēc 1 stundas maisījums kļūst pelēki balts un gāzes atdalīšanās beidzas.

Savākts 1330 ccm gāzes (16°, 761 mm) = 1232 ccm (0°, 760 mm).

Gāze satur 25,6 v/o nepiesātināta ogļūdeņraža; visā gāzē 316 ccm etilēna.

Piesātinātās gāzes molekulārsvars.

	Gaiss	Gāze I.	Gāze II.	Etāns
Svars	0,2500 g	0,2652 g	0,2656 g	—
Molekulārsvars	28,97	30,74	30,83	30,05

Reakcijā atdalītās gāzes bilance.

Hidroksilgrupas reakcijā attīstās	565 ccm etāna
Hidrēšanas	„ „ 316 „ etilēna
„	„ „ 351 „ etāna

} 29,51% no 2260 ccm teor.

Divkāršotais hidrēšanas reakcijā atdalītais etāna daudzums:
 $351 \text{ ccm} \times 2 = 702 \text{ ccm}$ (31,06% no 2260 ccm teorēt.).

Anilīna noteikšana.

17,0 ccm $n/2$ NaNO_2 šķīduma: 0,7911 g anilīna (33,67% no 2,349 g teor.).

2. mēģinājums. 4 g p-oksiazobenzola hidrē ar 6-kārtīgu (molos lešot) etilmagnija chlōrīda daudzumu (1212 ccm $1/10$ n.).

4 g p-oksiazobenzola izšķīdina 40 ccm ētera, un šo šķīdumu pilina pie 84 ccm etilmagnija chlōrīda šķīduma. Reakcija norit līdzīgi 1. mēģinājumā aprakstītai.

Savākts 1250 ccm (16° , 759 mm) = 1154 ccm (0° , 760 mm) gāzes.

Nepiesātinātu ogleņdeņražu 27,2 v/o; visā gāzē 314 ccm (0° , 760 mm) etilēna.

Reakcijā atdalītās gāzes bilance.

Hidroksilgrupas reakcijā attīstās 452 ccm etāna

Hidrēšanas	"	"	388	"	"	} 38,83% no 1808 ccm teor.
"	"	"	314	"	etilēna	
"	"	"		"		

Divkāršotais hidrēšanas reakcijā atdalītais etāna daudzums:
 $388 \text{ ccm} \times 2 = 776 \text{ ccm}$ (42,9% no 1808 ccm teorēt.).

Piesātinātās gāzes molekulārsvaru nenoteicu, jo reakcijā atdalīto gāzi izlietoju etilēna identificēšanai, pārvēršot to ar brōma palīdzību par sim. dibrōmetānu $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$ (vār. p. 131^o).

Hidrēšana ar etilmagnija brōmīdu.

1. mēģinājums. 8 g p-oksiazobenzola, izšķīdinātu 70 ccm ētera, hidrē ar 7-kārtīgu etilmagnija brōmīda daudzumu (150 ccm = 2830 ccm $1/10$ n.). Reakcija norit samērā viegli, jo šķidrums pats sasilst un sāk vārīties. Beigās vēl silda trauku ūdens katliņā, kamēr gāze vairs neatdalās. Reakcijas ilgums $1\frac{1}{2}$ stundas.

Savākts 2220 ccm (18° , 771 mm) = 2065 ccm (0° , 760 mm) gāzes.

Nepiesātinātu ogleņdeņražu 29,0 v/o; visā gāzē 598 ccm (0° , 760 mm) etilēna:

Hidroksilgrupas reakcijā attīstās 906 ccm etāna

Hidrēšanas	"	"	561	"	"	} 32,0% no 3625 ccm teor.
"	"	"	598	"	etilēna	
"	"	"		"		

2. mēģinājums. 5 g p-oksiazobenzola, izšķīdinātu 60 ccm ētera, hidrē ar 5-kārtīgu (molos lešot) etilmagnija brōmīda daudzumu (105 ccm = 1262 ccm $1/10$ n.). Uz beigām reakcija strauja,

šķidrums pats no sevis vārās, reizēm viss strauji uzputo. Bez sildīšanas izdalās apm. 1000 ccm gāzes. Silda 3 stundas.

Savākts 1580 ccm (21°, 744 mm) = 1395 ccm (0°, 760 mm) gāzes.

Gāze satur 21,0v% etilēna. Visā gāzē 293 ccm etilēna.

Piesātinātās gāzes molekulārsvars.

	Gaiss	Gāze I.	Gāze II.	Etāns
Svars	0,2400 g	0,2488 g	0,2520 g	—
Molekulārsvars	28,97	30,04	30,42	30,05

Reakcijā atdalītās gāzes bilance.

Hidroksilgrupas reakcijā attīstās 565 ccm etāna

Hidrēšanas " " 537 " " } 36,73% no 2260 ccm teōr.
 " " " 293 " etilēna

Divkārtotais hidrēšanas reakcijā atdalītais etāna daudzums: 537 ccm \times 2 = 1074 ccm (47,53 no 2260 ccm teōr.).

Anilīna noteikšana.

23,2 ccm $n/2$ NaNO₂ šķīduma: 1,080 g anilīna (45,96% no 2,349 g teōr.).

Hidrēšana ar etilmagnija jōdīdu.

1. mēģinājums. 5 g p-oksiazobenzola, izšķīdinātu 60 ccm ētera, hidrē ar 5-kārtīgu (molos lešot) etilmagnija jōdīda daudzumu (100 ccm C₂H₅MgJ šķ. = 1262 ccm $1/10$ n.). No sākuma gāze atdalās bez sildīšanas un sasniedz apm. 460 ccm tilpumu. Silda ar pārtraukumiem 4 stundas, kamēr gāze vairs neatdalās.

Savākts 1450 ccm (20°, 756 mm) = 1308 ccm (0°, 760 mm) gāzes.

Gāze satur 14,4v% etilēna; pavisam — 189 ccm (0°, 760 mm).

Piesātinātās gāzes molekulārsvars.

	Gaiss	Gāze	Etāns
Svars	0,2460 g	0,2524 g	—
Molekulārsvars	28,97	29,73	30,05

Reakcijā atdalītās gāzes bilance.

Hidroksilgrupas reakcijā attīstās 565 ccm etāna

Hidrēšanas " " 554 " " } 32,88% no 2260 ccm teōr.
 " " " 189 " etilēna

Divkārtotais hidrēšanas reakcijā atdalītais etāna daudzums: 554 ccm \times 2 = 1108 ccm (49,02% no 2260 ccm teōr.).

Anilīna noteikšana.

22,3 ccm $n/2$ NaNO₂ šķīduma: 1,038 g anilīna (44,18% no 2,349 g teōr.).

2. mēģinājums. 5 g p-oksiazobenzola, izšķīdinātu 50 ccm ētera, hidrē ar 7-kārtīgu etilmagnija jodīda daudzumu (140 ccm = 1767 ccm $^{1/10}$ n.). p-Oksiazobenzola šķīdumu pilina klāt pie sildīta Grignard'a reaģenta. Apmēram 1000 ccm gāzes izdalās nepārtraukti. Pēc tam ar pārtraukumiem silda 3 stundas.

Savākts 1570 ccm (20°, 773 mm) = 1449 ccm (0°, 760 mm) gāzes.

Gāze satur 22,2v% etilēna; pavisam 322 ccm (0°, 760 mm) etilēna.

Piesātinātās gāzes molekulārsvars.

	Gaiss	Gāze	Etāns
Svars . . .	0,2460 g	0,2524 g	—
Molekulārsvars	28,97	29,73	30,05

Reakcijā atdalītās gāzes bilance.

Hidroksilgrupas reakcijā attīstās 565 ccm etāna

Hidrēšanas " " 562 " " } 39,12% no 2260 ccm teorēt.

" " " 322 " etilēna

Divkārstotais hidrēšanas reakcijā atdalītais etāna daudzums:

562 ccm $\times 2 = 1124$ ccm (49,73% no 2260 ccm teorēt.).

Hidrēšana ar n-propilmagnija chlōrīdu.

4,5 g p-oksiazobenzola, izšķīdinātu 50 ccm ētera, hidrē ar 6-kārtīgu (molos lešot) n-propilmagnija chlōrīda daudzumu (98 ccm = 1363 ccm $^{1/10}$ n.). Vispirms izkrīt sarkanas, amorfas nogulsnes, kas tikai lēni izšķīst Grignard'a reaģentā, atdalot gāzi. Lai reakciju paātrinātu, kolbu silda ūdens katlīnā. 1 $\frac{1}{2}$ stundu laikā reakcija beigusies. Reakcijas produkts — smalkas, pelēki baltas nogulsnes.

Savākts 1650 ccm gāzes (21°, 777 mm) = 1524 ccm (0°, 760 mm).

Gāze satur 27,2v% propilēna; pavisam — 414 ccm (0°, 760 mm).

Piesātinātās gāzes molekulārsvars.

	Gaiss	Gāze	Propāns
Svars . . .	0,2580 g	0,3880 g	—
Molekulārsvars	28,97	43,57	44,06

Ētera šķīdumu pārdestillējot tanī nebija atrodams n-heksāns (v. p. + 69°).

Reakcijā atdalītās gāzes bilance.

Hidroksilgrupas reakcijā attīstās 510 ccm propāna.

Hidrēšanas " " 600 " " } 49,85% no 2034 ccm teorēt.

" " " 414 " propilēna

Divkārstotais hidrēšanas reakcijā atdalītais propāna daudzums:
 $600 \text{ ccm} \times 2 = 1200 \text{ ccm}$ (59,00% no 2034 ccm teorēt.).

Anilīna noteikšana.

25,0 ccm $n/2$ NaNO_2 šķīduma: 1,163 g anilīna (55,03% no 2,113 g teorēt.).

Hidrēšana ar *n*-propilmagnija brēmīdu.

3,3 g *p*-oksiazobenzola, izšķīdinātu 40 ccm ētera, hidrē ar 6-kārtīgu *n*-propilmagnija brēmīda daudzumu (91 ccm = 1000 ccm $1/10$ n.). Reakcija norit lēni un tikai sildot. Šķīdums no sākuma melnibrūns; tikai vēlāk atdalās melna, mīksta masa un šķidrums kļūst oranždzeltens. Pie sildīšanas, kas velkas 3 stundas, nogulsnes kļūst gaišpelēkas.

Savākts 1000 ccm gāzes (19°, 759 mm) = 910 ccm (0°, 760 mm).

Gāze satur 28,1% propilēna; pavisam — 256 ccm (0°, 760 mm).

Propilēna identificēšana. No gāzometra gāzi laiž caur brēmūdeni. Rodas smags šķidrums — propilēnbrēmīds (1,2-dibrōmpropāns) $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHBr}-\text{CH}_3$. To atdala no ūdens, izsusina ar kalcija chlōrīdu un pārdestillē: varīšanās punkts 141—142°. Pārdestillēto propilēnbrēmīdu ievieto stobriņā, pieliek alkoholu un natrija amalgamu, un silda. Atdalās degoša gāze — propilēns, ko savāc cilindrā virs ūdens.

Piesātinātās gāzes molekulārsvars.

	Gaiss	Gāze	Propāns
Svars . . .	0,2506 g	0,3738 g	—
Molekulārsvars	28,97	43,22	44,06

Reakcijā atdalītās gāzes bilance.

Hidroksilgrupas reakcijā attīstās 373 ccm propāna

Hidrēšanas	"	"	281	"	"	} 35,99% no 1492 ccm teorēt.
"	"	"	256	"	propilēna	

Divkārstotais hidrēšanas reakcijā atdalītais propāna daudzums:
 $281 \text{ ccm} \times 2 = 562 \text{ ccm}$ (37,66% no 1492 ccm teorēt.).

Anilīna noteikšana.

12,7 ccm $n/2$ NaNO_2 šķīduma: 0,5907 g anilīna (38,12% no 1,550 g teorēt.).

Hidrēšana ar *n*-propilmagnija jōdīdu.

3,7 g *p*-oksiazobenzola, izšķīdinātu 40 ccm ētera, hidrē ar 6-kārtīgu *n*-propilmagnija jōdīda daudzumu (100 ccm $\text{C}_3\text{H}_7\text{MgJ}$ šķīd. = 1121 ccm $1/10$ n.). Reakcija notiek gausi, tikai sildot. Izkrīt

smalkas, pulverveidīgas, dzeltenas nogulsnes, kas nepazūd arī pēc 3 stundu sildīšanas. Šķidrums virs nogulsnēm melns.

Savākts 730 ccm gāzes (17°, 752 mm) = 665 ccm (0°, 760 mm).

Gāze satur 16,6% propilēna; visā gāzē — 110 ccm (0°, 760 mm).

Piesātinātās gāzes molekulārsvars.

	Galss	Gāze	Propāns
Svars . . .	0,2460 g	0,3806 g	—
Molekulārsvars	28,97	44,83	44,06

Reakcijā atdalītās gāzes bilance.

Hidroksilgrupas reakcijā attīstās 418 ccm propāna

Hidrēšanas	"	"	137	"	"	} 14,78% no 1672 ccm teorēt.
"	"	"	110	"	propilēna	
"	"	"		"		

Divkārtotais hidrēšanas reakcijā atdalītais propāna daudzums:

137 ccm $\times 2 = 274$ ccm (16,39% no 1672 ccm teor.).

Anilīna noteikšana.

5,0 ccm $n/2$ NaNO_2 šķīduma: 0,2326 g anilīna (13,40% no 1,738 g teor.).

Hidrēšana ar n-butilmagnija chlōrīdu.

4 g p-oksiazobenzola hidrē ar 6-kārtīgu (molos lešot) n-butilmagnija chlōrīda daudzumu (100 ccm $\text{C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$ šķīd. = 1201 ccm $1/10$ n.). Reakcija pie sildīšanas norisinās viegli. Gāzes atdalīšanās beidzas pēc $1\frac{1}{2}$ stundām. Kolbā baltas nogulsnes, virs tām ētera šķīdums dzelteni oranžs. (Dzesētājā ūdens ar temper. $+10^\circ$.)

Savākts 1160 ccm gāzes (20°, 770 mm) = 1067 ccm (0°, 760 mm).

Gāze satur 30,2% butilēna; pavisam — 322 ccm (0°, 760 mm).

Piesātinātās gāzes molekulārsvars.

	Galss	Gāze	Gāze	Butāns
Svars . . .	0,2516 g	0,5016 g	0,5024 g	—
Molekulārsvars	28,97	57,62	57,72	58,08

Reakcijā atdalītās gāzes bilance.

Hidroksilgrupas reakcijā attīstās 452 ccm butāna

Hidrēšanas	"	"	293	"	"	} 34,02% no 1808 ccm teorēt.
"	"	"	322	"	α -butilēna	

Anilīna noteikšana.

23,0 ccm $n/2$ NaNO_2 šķīduma: 1,070 g anilīna (57,0% no 1,879 g teor.).

Hidrēšana ar *n*-butilmagnija brēmīdu.

5 g p-oksiazobenzola hidrē ar 6-kārtīgu *n*-butilmagnija brēmīda daudzumu (84 ccm C_4H_9MgBr šķīd. = 1515 ccm $^{1/10}$ n.). Reakcija notiek tikai sildot un velkas 4 stundas. Kolbā pelēki balta masa. (Dzesētājā ūdens ar temper. + 10°.)

Savākts 1310 ccm gāzes (20°, 753 mm) = 1177 ccm (0°, 760 mm).

Gāze satur 29,4v/o α -butilēna; pavisam — 346 ccm (0°, 760 mm).

α -Butilēna pierādīšana. Gāzi lēnām laiž caur brēm-ūdeni, kam pielikts brōma pārākums. Beigās brōma pārākumu iznīcina ar natrija hidroksida šķīdumu. Zem ūdens paliek smags, bezkrāsains šķidrums. To atdala no ūdens, izsusina ar graudiņu kalcija chlōrīda un pārtvaicē pie 166—167°. α -Dibrōmbutilēns (1,2-dibrōmbutāns) $CH_2Br-CHBr-CH_2-CH_3$ vārās pie 165,5—166°.

Reakcijā atdalītās gāzes bilance.

Hidroksilgrupas reakcijā attīstās 565 ccm butāna

Hidrēšanas	"	"	266	"	"	} 27,08% no 2260 ccm teōr.
"	"	"	346	"	α -butilēna	
"	"	"		"		

Anilīna noteikšana.

18,0 ccm $n/2$ $NaNO_2$ šķīduma: 0,8377 g anilīna (35,67% no 2,349 g teōrēt.).

Hidrēšana ar *n*-butilmagnija jōdīdu.

4 g p-oksiazobenzola hidrē ar 6-kārtīgu *n*-butilmagnija jōdīda daudzumu (81 ccm C_4H_9MgJ šķīdums = 1212 ccm $^{1/10}$ n.). Reakcija norit gausi. Tikai pēc 1½ stundas sildīšanas parādās nogulsnes. Sildīšanu vēl turpina 2 stundas, līdz gāzes atdalīšanās izbeidzas.

Savākts 870 ccm gāzes (20°, 753 mm) = 782 ccm (0°, 760 mm).

Gāze satur 20,5 v/o α -butilēna; visā gāzē — 160 ccm (0°, 760 mm).

Piesātinātās gāzes molekulārsvars.

	Gaiss	Gāze	Butāns
Svars	0,2490 g	0,4978 g	—
Molekulārsvars	28,97	57,92	58,08

Reakcijā atdalītās gāzes bilance.

Hidroksilgrupas reakcijā attīstās 452 ccm butāna

Hidrēšanas	"	"	170	"	"	} 18,25% no 1808 ccm teōr.
"	"	"	160	"	α -butilēna	
"	"	"		"		

Divkārstotais hidrēšanas reakcijā atdalītais butāna daudzums:

$$170 \text{ ccm} \times 2 = 340 \text{ ccm} (18,80\% \text{ no } 1808 \text{ ccm teorēt.}).$$

Anilīna noteikšana.

7,5 ccm $n/2$ NaNO_2 šķīduma: 0,3490 g anilīna (18,58% no 1,879 g teorēt.).

Hidrēšana ar fenilmagnija brēmīdu.

8 g p-oksiazobenzola hidrē ar 6-kārtīgu fenilmagnija brēmīda daudzumu. — Pie 120 ccm $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ šķīduma (= 2424 ccm $1/10$ n.) pilina klāt, sildot un mēchaniski maisot, 8 g p-oksiazobenzola šķīdumu 80 ccm ētera. Reakcija norit gausi, un tikai pēc 2 stundu sildīšanas parādās nogulsnes. Sildīšanu un maisīšanu vēl turpina 3 stundas. Traukā nogulsnējusies cieta pelēki-melna masa. Ļauj stāvēt pa nakti. Dzesējot ar ledu, reakcijas produktu sadala ar ūdeni un atšķaidītu sālsskābi. No skābes izvilkuma, pēc pasārmošanas ar natrija hidroksīdu, atdestillē ar ūdens tvaikiem anilīnu. Ētera kārtu, kas satur arī benzolu un difenilu, destillē, līdz paliek sauss atlikums. No atlikuma ar ūdens tvaiku atdestillē difenilu.

Anilīna noteikšana.

36,0 ccm $n/2$ NaNO_2 šķīduma: 1,675 g anilīna (44,58% no 3,7584 g teorēt.).

Difenila noteikšana.

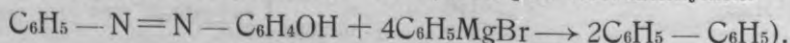
Izolēts 5,80 g difenila (kuš. p. 69—70°).

Atsevišķā mēģinājumā noteikts, cik difenila satur fenilmagnija brēmīda šķīdums. 0,1 molu (= 1000 ccm $1/10$ n.) fenilmagnija brēmīda šķīduma sadala ar ūdeni, un difenilu pārdestillē ar ūdens tvaiku; iegūts 0,45 g difenila. Augšējā hidrēšanas mēģinājumā ņemtais Grignard'a šķīduma daudzums saturēja difenilu:

$$0,45 \text{ g} \times 0,2424 = 1,09 \text{ g.}$$

Tā tad hidrēšanas reakcijā radies: 5,80 g — 1,09 g = 4,71 g difenila (37,80% no 12,45 g teorēt.).

(Difenila teorētisko daudzumu aplēsu pēc nolīdzinājuma



III. p-Oksiazobenzola hidrēšana ar magnija dialkiliem.

Hidrēšana ar dipropilmagniju.

1. m ē ģ i n ā j u m s. 3 g p-oksiazobenzola hidrē ar 4,6-kārtīgu dietilmagnija daudzumu (180 ccm $Mg(C_2H_5)_2$ šķīd. = 697 ccm $^{1/10}$ n.) — lešot ekvivalentos. Reakcija notiek tikai pie sildīšanas. Trauka dibenā nogulsņējas dzeltena viela.

Savākts 800 ccm (19°, 756 mm) gāzes = 725 ccm (0°, 760 mm).

Gāze satur 18,0 v/o etilēna; pavisam — 130 ccm etilēna (0°, 760 mm).

Reakcijā atdalītās gāzes bilance.

Hidroksilgrupas reakcijā atdalās 339 ccm etāna

Hidrēšanas	"	"	256	"	"	} 28,47% no 1356 ccm teor.
"	"	"	130	"	etilēna	

Divkārstotais hidrēšanas reakcijā izdalītais etāna daudzums:

256 ccm $\times 2 = 512$ ccm (37,77% no 1356 ccm teorēt.).

Anilīns izolēts preparātīvi 0,50 g (35,5% no 1,409 g anilīna teorēt.).

2. m ē ģ i n ā j u m s. 3 g p-oksiazobenzola hidrē ar 6-kārtīgu (lešot ekvivalentos) dietilmagnija daudzumu (165 ccm $Mg(C_2H_5)_2$ šķīd. = 910 ccm $^{1/10}$ n.).

Katrs p-oksiazobenzola šķīduma piliens, iekritis dietilmagnija šķīdumā, rada spilgti sarkanas nogulsnes, kas kļūst dzeltenas un izšķīst. Šķīdums krāsojas melns. Izkrīt biezas, melnas nogulsnes, kas ar laiku kļūst gaišdzeltenas. Gāze atdalās tikai pie sildīšanas. Reakcijas beigas pēc 2 stundām. Savākts 900 ccm gāzes (20°, 754 mm) = 810 ccm (0°, 760 mm).

Gāze satur 22,0 v/o etilēna; pavisam — 178 ccm (0°, 760 mm).

Piesātinātās gāzes molekulārsvars.

	Gaiss	Gāze	Etāns
Svars	0,2464 g	0,2588 g	—
Molekulārsvars	28,97	30,44	30,05

Reakcijā atdalītās gāzes bilance.

Hidroksilgrupas reakcijā atdalās 339 ccm etāna

Hidrēšanas	"	"	293	"	"	} 34,73% no 1356 ccm teorēt.
"	"	"	178	"	etilēna	

Divkārstotais hidrēšanas reakcijā atdalītais etāna daudzums:

293 ccm $\times 2 = 586$ ccm (43,22% no 1356 ccm teorēt.).

Anilīna noteikšana.

13,2 ccm $n/2$ $NaNO_2$ šķīduma: 0,6144 g anilīna (43,60% no 1,409 g teorēt.).

Hidrēšana ar dipropilmagniju.

3,5 g p-oksiazobenzola hidrē ar 6-kārtīgu (lešot ekvivalentos) di-n-propilmagnija daudzumu (110 ccm Mg(C₃H₇)₂ šķīd. = 1060 ccm ¹/₁₀ n.). Reakcija norit tāpat, kā ar dietilmagniju. Ilgums — 3 stundas.

Savākts 1020 ccm gāzes (20^o, 757 mm) = 922 ccm (0^o, 760 mm).

Gāze satur 17,2 v/o propilēna; pavisam — 159 ccm (0^o, 760 mm).

Piesātinātās gāzes molekulārsvars.

	Gaiss	Gāze	Propāns
Svars	0,2542 g	0,3808 g	—
Molekulārsvars	28,97	43,41	44,06

Reakcijā atdalītās gāzes bilance.

Hidroksilgrupas reakcijā attīstās 396 ccm propāna

Hidrēšanas " " 367 " " } 33,20% no 1582 ccm teōr.

" " " 159 " propilēna

Divkārstotais hidrēšanas reakcijā atdalītais propāna daudzums:

367 ccm × 2 = 734 ccm (46,38% no 1582 ccm teōrēt.).

Anilīna noteikšana.

14,8 ccm n/2 NaNO₂ šķīd.: 0,6889 g anilīna (41,89% no 1,644 g teōrēt.).

Hidrēšana ar dibutilmagniju.

2,8 g p-oksiazobenzola hidrē ar 6-kārtīgu (lešot ekvivalentos) daudzumu di-n-butilmagnija (111 ccm Mg(C₄H₉)₂ šķīd. = 848 ccm ¹/₁₀ n.). Reakcija norisinās gausi, jo gāze sāk atdalīties tikai pēc ilgākas sildīšanas. Reakcijas ilgums 3¹/₄ stundas. Nogulsnes kolbā gaišdzeltenas. (Dzesētājā ūdens ar temper. + 10^o.)

Savākts 740 ccm gāzes (15^o, 770 mm) = 697 ccm (0^o, 760 mm).

Gāze satur 22,2 v/o α-butilēna; pavisam — 155 ccm (0^o, 760 mm).

Piesātinātās gāzes molekulārsvars.

	Gaiss	Gāze	Butāns
Svars	0,2538 g	0,5072 g	—
Molekulārsvars	28,97	57,90	58,08

Reakcijā atdalītās gāzes bilance.

Hidroksilgrupas reakcijā attīstās 316 ccm butāna

Hidrēšanas " " 226 " " } 29,92% no 1270 ccm teōr.

" " " 155 " α-butilēna

Divkārstotais hidrēšanas reakcijā atdalītais butāna daudzums:

226 ccm × 2 = 452 ccm (35,70% no 1270 ccm teōrēt.).

Anilīna noteikšana.

10,2 ccm n/2 NaNO₂ šķīduma: 0,4746 g anilīna (36,08% no 1,3154 g teōrēt.).

IV. Pētījumi par Grignard'a savienojumu konstitūciju.

p-Oksiazobenzola molekulsavienojumi ar magnija dialkiliem un berillija chlōrīdu.

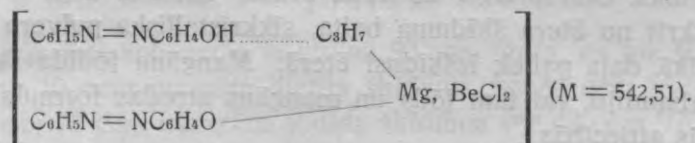
p-Oksiazobenzols, magnija dipropils, berillija chlōrīds.

Pie 2 g *p*-oksiazobenzola šķīduma 50 ccm ētera piepilina no biretes 20 ccm magnija di-*n*-propila šķīdumu (= 50 ccm $\frac{1}{10}$ n.) un pēc tam pielej 31 ccm berillija chlōrīda šķīduma ēterā (= 50 ccm $\frac{1}{10}$ n.). Spilgti sarkanās nogulsnes nosūc un izžāvē. Sadalās pie 195—200°.

0,2440 g vielas: 0,1348 g AgCl; 0,5266 g vielas: 0,0660 g BeO + MgO.

Atrasts: Cl 13,58%; BeO + MgO 12,53%.

Aplēsts: 13,07%; 12,04% savienojumam



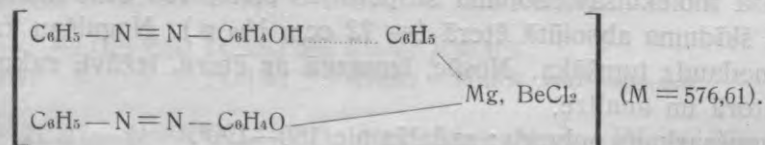
p-Oksiazobenzols, magnija difenils, berillija chlōrīds.

Šī savienojuma pagatavošana aprakstīta un analīzes rezultāti minēti manā iepriekšējā darbā (4) 337. l. p. Analīzes rezultāti ir augstāki, nekā to prasa tur uzstādītā formula $2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$, $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, BeCl_2 . Šim faktam pareizais izskaidrojums ir tāds, ka pēc berillija chlōrīda pievienošanās pie *p*-oksiazobenzola un magnija difenila molekulsavienojuma notikusi hidroksilgrupas reakcija ar benzola atskaldīšanos un ka radies tipa B savienojums (formulu sk. zemāk), kuŗa sastāvam analīzes rezultāti stāv vistuvāk.

Atrasts: Cl 11,73%; 13,84%; 13,59%; MgO + BeO 10,67%; 13,08%; 11,98%.

Aplēsts: 12,29%; 11,33%

savienojumam



p-Oksiazobenzola molekulsavienojumi ar magnija dialkiliem un mangāna jōdīdu.

Mangāna jōdīda pagatavošana.

Bezūdens mangāna jōdīdu pagatavoju no metalliskā mangāna un jōda, ētera šķīdumā (25).

Mangāna metalla gabaliņus sadauzīju tērauda piestā, un pulveri izsijāju caur sietu (900 acis uz cm^2). Lai no elementiem rastos mangāna jōdīds MnJ_2 , tad uz 1 g mangāna teorēt. jāņem 4,62 g jōda. Mangānu tomēr ņem vairāk, lai reakcija noritētu ātrāk.

3 g mangāna pulvera un 5 g jōda ievietoju 250 ccm pudelē ar pieslīpētu aizbāzni, un pudeli pielēju, gandrīz pilnu, ar absolūtu ēteru. Reakcijas maisījums pie kratīšanas sasilst, tomēr ne tik stipri, ka ēters sāktu vārīties. Pēc 15 minūšu kratīšanas šķīdums kļūst gaišāks, caurspīdīgs, dzeltenā krāsā. Lielākā daļa mangāna jōdīda izkrīt no ētera šķīduma balta, sīkkristalliska pulvera veidā, bet mazākā daļa paliek izšķīdusi ēterā. Mangāna jōdīda šķīdumu ēterā pārbaudīju, vai tanī jōds un mangāns atrodas formulai MnJ_2 atbilstošās attiecībās.

Jōda noteikšana. 5,00 ccm mangāna jōdīda šķīduma atšķaidīju ar 150 ccm ūdens un jōdu notitrēju pēc Vohlhardt'a. Atradu 6,65 ccm $\frac{1}{10}$ n. J'.

Mangāna noteikšana. 20,00 ccm mangāna jōdīda šķīdumu ēterā iztvaicēju porcelāna bļodiņā sausu. Jōdīdu sadalīju, iztvaicējot vielu ar sērskābi. Atšķaidīju ar ūdeni un mangānu notitrēju pēc Vohlhardt'a-Wolf'a papēmiena, kuŗu pārveidojis W. M. Fischer's (26). Atradu 26,65 ccm $\frac{1}{10}$ n. Mn.

Tā tad 20,0 ccm mangāna jōdīda šķīduma satur:

$$6,65 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. } \times 4 = 26,60 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. jōda un} \\ 26,65 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ mangāna, t. i.}$$

ētera šķīdumā patiesi atrodas mangāna jōdīds.

p-Oksiazobenzols, magnija difenils, mangāna jōdīds.

Pie 2 g *p*-oksiazobenzola šķīduma 70 ccm absolūta ētera piepilina 26 ccm magnija difenila šķīduma (= 57 ccm $\frac{1}{10}$ n.), un pie izkritušā molekulsavienojuma suspensijas pielej 160 ccm mangāna jōdīda šķīduma absolūtā ēterā (= 72 ccm $\frac{1}{10}$ n.). Nogulšņu krāsa kļūst nedaudz tumšāka. Nosūc, izmazgā ar ēteru, izžāvē vakuum-eksikatorā un analizē.

Tumšsarkans pulveris; sadalās pie 180—190°.

Analīze. Nosvērtu vielas daudzumu tīģelī saslapina ar ūdeni un sadedzina. Paliek brūnmelni pelni: $Mn_2O_3 + MgO$. Tos izšķīdina koncentrētā sālsskābē, šķīdumu silda, līdz tas kļūst bezkrāsains, atšķaida līdz $\frac{1}{2}$ litram, pieliek ZnO un $ZnSO_4$, un mangānu notitrē ar $\frac{1}{10}$ n. $KMnO_4$. Jōda noteikšanai vielu sadala ar $2n-NaOH$ šķīdumu, izgulsnē p-oksiazobenzolu ar atšķaidītu sērskābi un filtrātā notitrē jōda iōnu pēc Vohlhardt'a.

1,1566 g vielas: 0,1584 g $Mn_2O_3 + MgO$. — Mn notitrēts ar 43,36 ccm $\frac{1}{10}$ n.

$KMnO_4$ šķ. 0,8652 g vielas: 20,00 ccm $\frac{1}{10}$ n. J.

Atrasts: Mn 6,18%; J 29,34%.

Aplēsts: 6,22%; 28,73% savienojumam

$2C_6H_5-N=N-C_6H_4OH$, $Mg(C_2H_5)_2$, MnJ_2 . (M = 883,49).

p-Oksiazobenzols, magnija dietils, mangāna jōdīds.

2 g p-oksiazobenzola izšķīdina 50 ccm ētera, un pie šī šķīduma piepilina 10 ccm magnija dietila šķīduma (= 34 ccm $\frac{1}{10}$ n.). Pēc tam pielej 70 ccm mangāna jōdīda šķīduma (= 42 ccm $\frac{1}{10}$ n.). Sarkanās nogulsnes. Sadalās: 180—190°.

0,2800 g vielas: 0,0390 g $Mn_2O_3 + MgO$; Mn notitrēts ar 11,30 ccm $\frac{1}{10}$ n. $KMnO_4$. 0,3046 g vielas: 0,1758 g AgJ.

Atrasts: $Mn_2O_3 + MgO$ 13,93%; Mn 6,65%; J 31,19%.

Aplēsts: 14,81%; 6,98%; 32,25% savienojumam

$2C_6H_5-N=N-C_6H_4OH$, $Mg(C_2H_5)_2$, MnJ_2 . (M = 787,27.)

p-Oksiazobenzols, magnija dipropils, mangāna jōdīds.

Pie 2 g p-oksiazobenzola šķīduma 50 ccm ētera piepilina 10 ccm magnija di-n-propila šķīduma (= 42 ccm $\frac{1}{10}$ n.), un pēc tam pielej 80 ccm mangāna jōdīda šķīduma (= 48 ccm $\frac{1}{10}$ n.). Sarkanās nogulsnes. Sadalās: 185—200°.

0,6216 g vielas: 0,0818 g $Mn_2O_3 + MgO$; — Mn notitrēts ar 24,72 ccm $\frac{1}{10}$ n. $KMnO_4$. 0,6574 g vielas: 0,3694 g AgJ.

Atrasts: $Mn_2O_3 + MgO$ 13,16%; Mn 6,55%; J 30,37%.

Aplēsts: 14,31%; 6,74%; 31,16% savienojumam

$2C_6H_5-N=N-C_6H_4OH$, $Mg(C_3H_7)_2$, MnJ_2 . (M = 815,30.)

Magnija dialkila (diarila) molekulsavienojumi ar mangāna jodīdu.

Magnija difenils, mangāna jodīds.

Pie 50 ccm mangāna jodīda šķīduma absolūtā ēterā (= 60 ccm $\frac{1}{10}$ n.) pielej 22 ccm magnija difenila šķīduma (= 60,5 ccm $\frac{1}{10}$ n.). Tūlīņ izkrīt gandrīz baltas, ar pelēkdzeltenu nokrāsu, nogulsnes. Tās tūlīņ nosūc un žāvē dažas minūtes vakuumeksikatorā. Ilgāk nevar žāvēt, jo viela ir nepastāvīga un sadalās. Tā nav pilnīgi atēterota, tomēr zemāk minētās analīzes rezultāti stāv ļoti tuvu teorētiskajiem. Vielu tūlīņ pēc īslaicīgās susināšanas ievieto sveramā glāzītē, un iesveļ paraugus mangāna un joda noteikšanai.

0,7326 g vielas: 0,1396 g $Mn_2O_3 + MgO$. — Mn notitrēts ar 48,08 ccm $\frac{1}{10}$ n. $KMnO_4$.

0,3540 g vielas: 13,65 ccm $\frac{1}{10}$ n. J'.

Atrasts: $Mn_2O_3 + MgO$ 19,05%; Mn 10,81%; J 48,95%.

Aplēsts: 23,93%; 11,27%; 52,10% savienojumam

$Mg(C_6H_5)_2, MnJ_2$. ($M=487,17$.)

Magnija dipropils, mangāna jodīds.

Šo savienojumu pagatavo līdzīgi iepriekšējam. Gaiši rozā (Mn-II-sāļu krāsā), amorfās nogulsnes.

0,2800 g vielas: 0,0640 g $Mn_2O_3 + MgO$; Mn notitrēts ar 22,30 ccm $\frac{1}{10}$ n. $KMnO_4$.

0,3092 g vielas: 0,3200 g AgJ.

Atrasts: $Mn_2O_3 + MgO$ 22,85%; Mn 13,12%; J 56,32%.

Aplēsts: 27,82%; 13,10%; 60,56% savienojumam

$Mg(C_3H_7)_2, MnJ_2$. ($M=419,20$.)

Izsaku pateicību Latvijas Kultūras Fondam par piešķirtiem līdzekļiem sedimentācijas centrifūgas iegādāšanai.

Literatūra.

1. P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, S. 16 (1922).
P. Pfeiffer, Die Naturwissenschaften 14. 1101 (1926).
2. W. M. Fischer u. A. Taurinsch, Berichte der Deutschen Chem. Ges. 64. 236 (1931).
3. W. M. Fischer u. A. Taurinsch, Zeitschrift f. anorg. und allg. Chem. 205. 309 (1932).
4. A. Taurinsch, Latvijas Universitātes Raksti. Acta Universitatis Latviensis. Chem. Ser. 2. 321 (1934).

5. Literāt. sakopojums: I. Houben-Weyl, Methoden der organ. Chemie Bd. IV. 792 (1924).
6. P. Jolibois, Comptes Rendus de l'Académie de Science **155**. 353 (1912); **183**. 971 (1926).
7. H. Franzen u. W. Deibel, Berichte d. Deutschen Chem. Ges. **38**. 2716 (1905).
8. H. Gilman u. R. M. Pickens, Journal of the American Chemical Society **47**. 2406 (1925).
9. H. Rheinboldt u. R. Kirberg, Journ. für praktische Chemie N. F. **118**. 1. (1928).
10. F. Runge, Organomagnesiumverbindungen, S. 122 (1932). Literāt. sakopojums.
11. Jacobson, Höningsberger, Berichte der Deutschen Chem. Ges. **36**. 4110 (1903).
12. Vidal, DRP 95755; Chemisches Zentralblatt **1898**. I. 813.
13. E. Hertel u. G. H. Römer, Berichte d. Deutschen Chem. Ges. **63**. 2446 (1930).
14. E. Bergmann u. W. Schuchardt, Liebigs Annalen der Chemie, **487**. 228 (1931).
15. Zeltner, Journ. für prakt. Chem. [2]. **77**. 394 (1908).
A. v. Grosse, Zeitschrift für anorg. u. allgem. Chem. **152**. 133 (1926).
16. W. Tschelinzeff, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **38**. 3664 (1905); **39**. 773 (1906).
17. J. Meisenheimer u. J. Casper, Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. **54**. 1655 (1921).
18. W. Schleck jun., Dissertation, S. 26 (1929).
19. M. Gomberg u. E. Bachmann, Journ. of the Amer. Chem. Soc. **52**. 2455 (1930).
20. Literāt. sakopota: P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, S. 43 (1922).
21. International Critical Tables, Vol. III. p. 373 [1928].
22. Haber u. Aechelhäuser, Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. **29**. 2710 (1896).
23. Treadwell u. Stockes, Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. **21**. 1331 (1888).
24. R. Möhlau u. H. Th. Bucherer, Farbenchemisches Praktikum, 2. Aufl. S. 26 (1920).
25. F. Ducelliez, Bull. Soc. chim. France [4]. **13**. 815 (1913).
26. Waldemar M. Fischer, Zeitschrift für analyt. Chemie **48**. 751 (1909).

Iesniegts fakultātei 1937. g. 14. aprīlī.

Die Reaktion zwischen p-Oxyazobenzol und Organomagnesiumverbindungen.

A. Tauriņš.

Zusammenfassung.

Die Reaktion zwischen p-Oxyazobenzol und Grignardschen Verbindungen verläuft in mehreren Stufen. Die erste Stufe ist leicht zu bemerken, wenn man zu einer ätherischen Lösung von p-Oxyazobenzol eine verdünnte Grignardsche Lösung vorsichtig zutropft und dafür sorgt, daß jeder Tropfen der Grignardschen Lösung in möglichst kurzer Zeit mit der ganzen Lösung vermischt wird. Unter solchen Bedingungen reagiert die Hydroxylgruppe des p-Oxyazobenzols mit dem Grignardreagens nicht, und es entwickelt sich kein Kohlenwasserstoff. Aus der Lösung fällt eine *rotbraune*, krystallinische Molekülverbindung A aus.

Die zweite Stufe der Reaktion ist zu bemerken, wenn eine ätherische Lösung von p-Oxyazobenzol schnell mit dem Grignardreagens im Molverhältnis 1 : 1 versetzt wird. Dann entwickelt sich wohl in der Reaktion der Hydroxylgruppe der Kohlenwasserstoff, aber nur die Hälfte von dem theoretisch berechneten Volumen. Aus der Lösung fällt eine *gelbe*, krystallinische Molekülverbindung B aus. Die Bildung der Molekülverbindung B ist mit der bimolekularen Formel der Grignardschen Verbindungen von P. Jolibois zu erklären.

Nach der Bildung der Molekülverbindungen A und B setzt sich die Reaktion zwischen p-Oxyazobenzol und dem Grignardreagens fort. Das geschieht, wenn p-Oxyazobenzol mit einem großen Überschuß der Grignardschen Verbindung reagiert. Wenn die Grignardschen Verbindungen Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Butylradikale enthalten, so wird die Reaktion von lebhafter Gasentwicklung begleitet. Diese Gase bestehen aus gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Das Reaktionsgemisch wird durch Erwärmen entfärbt, und nach dessen Zersetzung mit Wasser sind in der äthe-

rischen Lösung Anilin und p-Aminophenol nachweisbar. Die summarische Reaktion besteht darin, daß ein Molekül p-Oxyazobenzol vier Wasserstoffatome aufgenommen hat, und dabei zum Anilin und p-Aminophenol hydriert worden ist. Der Chemismus der Reaktion ist auf Grund der quantitativen Analyse der Reaktionsprodukte folgendermaßen zu erklären. Der erste Vorgang zwischen dem p-Oxyazobenzol und dem Grignardreagens ist die Reaktion der Hydroxylgruppe. Mit einem Überschuß des Grignardreagens verläuft diese Reaktion quantitativ.

Im zweiten Vorgang, in der Reaktion der Azogruppe des p-Oxyazobenzols mit der Grignardschen Verbindung, spaltet sich diese letztere in ein freies Alkylradikal und eine Gruppe des Magnesiumsubhalogenids ($-\text{MgX}$). Die Magnesiumsubhalogenidgruppen lagern sich an die Stickstoffatome der Azogruppe an, wobei zuerst die zweifache, dann auch die einfache Bindung zwischen beiden Stickstoffatomen zerstört wird. Darum entfärbt sich das Gemisch zum Schluß der Reaktion. Die frei gewordenen Alkylradikale disproportionieren sich dagegen in gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Bei der Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser werden die Magnesiumsubhalogenidgruppen gegen Wasserstoffatome ausgetauscht, und es bildet sich dabei Anilin und p-Aminophenol.

Verschiedene Grignardsche Verbindungen besitzen bei gleichen Konzentrationen, gleichem molaren Verhältnis und beim Siedepunkt des Äthers verschiedene Hydrierungsfähigkeit (wenn man für diese die Menge der Reaktionsprodukte annimmt). Diese ist zum größten Teil vom Halogenatom der Grignardschen Verbindung abhängig. Bei den Äthylmagnesiumhalogeniden nimmt die Hydrierungsfähigkeit vom Chlorid zum Bromid zu, aber die Hydrierungsfähigkeit des Jodids gleicht derjenigen des Bromids. Dagegen ist bei den n-Propyl- und n-Butylmagnesiumhalogeniden bemerkenswert die ganz bedeutende Zunahme der Hydrierungsfähigkeit in der Richtung vom Jodid zum Chlorid.

Es wurde auch die Einwirkung von Magnesiumdialkylen auf p-Oxyazobenzol untersucht und dabei festgestellt, daß die Magnesiumdialkyle in derselben Weise wie die Grignardschen Verbindungen reagieren, denn in der Reaktion bilden sich Anilin und p-Aminophenol, sowie gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Die Eigenschaft des p-Oxyazobenzols, die Molekülverbindungen mit den Grignardschen Verbindungen und Magnesiumdialkylen zu bilden, wurde für den Beweis der bimolekularen Konstitution der Grignardschen Verbindungen benutzt. Zugunsten der bimolekularen Formel dieser Verbindungen sprechen folgende Tatsachen.

1. In ätherischer Suspension werden Magnesiumjodid und Magnesiumbromid an die Molekülverbindungen des p-Oxyazobenzols und der Magnesiumdialkyle (C) angelagert, wobei Molekülverbindungen, die ihrer Zusammensetzung nach vollständig identisch mit den Molekülverbindungen A sind, entstehen.

2. In derselben Weise wird Manganjodid an die Molekülverbindungen C angelagert, wobei die Verbindungen E entstehen, die ihrem Aufbau nach den Molekülverbindungen A ähnlich sind, in denen sich nur an Stelle der Magnesiumhalogenide Manganjodid befindet.

3. Die Magnesiumdialkyle und Diaryle bilden mit dem Manganjodid die Molekülverbindungen F.

4. Berylliumchlorid wird an die Molekülverbindungen C angelagert, wobei die Verbindungen D entstehen, die ihrer Zusammensetzung nach den Molekülverbindungen B ähnlich sind, in denen nun an Stelle der Magnesiumhalogenide Berylliumchlorid vorhanden ist.

Die Grignardschen Verbindungen in bimolekularer Form sind als zweikernige Komplexverbindungen G gedeutet. Dieser Komplex besteht aus einem Molekül Magnesiumdialkyl, einem Molekül Magnesiumhalogenid und vier Molekülen Äthyläther.

14. IV. 1937.

Miltu mitrums un tā noteikšana žāvējot 130° C temperatūrā.

Prof. Dr. E. Zariņš un inž. ķīm. K. Tenters.

Miltu tirdzniecībā, transportā, uzglabāšanā un maizes rūpniecībā miltu mitrumam liela nozīme. Miltu mitrums atkarīgs no graudu mitruma, malšanas veida un uzglabāšanas apstākļiem. Graudi un milti, atkarībā no noliktavas gaisa mitruma, glabājot uzņem vai atdod mitrumu. M. Neumann's (1.—266.)* atzīmē gadījumu, kur milti, glabāti maisos 25—26° C temperatūrā, 3 nedēļu laikā zaudējuši 2,5% svara vai 1,57% mitruma (sk. 1. tab.).

1. tabula.

Miltu svara zudums, uzglabājot tos 25—26° C temperatūrā.

Sākumā		Pēc 7 dienām		Pēc 14 dienām		Pēc 21 dienas	
Svars kg	Mitrums %	Svars kg	Mitrums %	Svars kg	Mitrums %	Svars kg	Mitrums %
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
100	15,0	98,97	14,47	97,91	13,79	97,5	13,43

N. Pisarevs (2.—56.) apgalvo, ka kviešu miltu augstākās šķirnes, ja tās glabā ar tvaikiem piesātinātās telpās, diennaktī pieaug svarā vidēji par 0,8%. Kādā mēģinājumā miltu galējais mitrums sasniedzis: mīkstu kviešu miltiem 43%, bet cietu kviešu miltiem 47%.

* Pirmais skaitlis apzīmē Nr. literatūras sarakstā, bet otrais skaitlis lpp. attiecīgā grāmatā.

Zemāka izmaluma (labākie)** milti mazāk higroskopiski kā augstāka izmaluma; rudzu milti higroskopiskāki par kviešu miltiem. Šo parādību izskaidro ar graudu miziņu un dīglišu lielāku higroskopiskumu. Atsevišķi glabājot graudu miziņas, aleurona slāņus un dīglišus ar ūdens tvaikiem piesātinātā telpā, novērots, ka dienaktī miziņām mitrums pieaudzis par 2,8%, aleurona slāņiem par 3,6%, bet dīglišiem par 4,7%.

Augstāka izmaluma milti satur vairāk graudu ārējo slāņu un dīglišu sastāvdaļas kā zemāka izmaluma milti, kas tādēļ ir mazāk higroskopiski. No teiktā izriet, ka miltu mitrums jānoteic ikreizes tieši pirms miltu pirkšanas vai lietošanas.

Starptautiski (3.—48.) par sausiem skaita miltus ar mitrumu zem 14,0%, par vidēji sausiem ar mitrumu starp 14,0—15,5%, par mitriem, ja ūdens 15,5—17,0%, bet par slapjiem, ja mitrums vairāk kā 17,0%.

Katrā valstī speciāli likumi vai rīkojumi nosaka augstāko tirdzniecībā pieļauto miltu mitrumu. Piemēram, ZASV miltu mitrums nedrīkst pārsniegt 13,0%, SPRS (4.—6.) — 15,5%, bet Latvijā — 15%.

Uzglabājot mitrus miltus, tur attīstās pelējumu un raugu sēnītes, dažādas citas sīkbūtnes, miltu kodes u. c. insekti un bez tam pastiprinātā kārtā iedarbojas olbaltumvielu, tauku un ogļhidrātu šķelēji fermenti (5.—303.). Mitri milti, stāvot siltās telpās, tikko minēto iemeslu dēļ ātri zaudē normālo garšu, aromu un izskatu. Tie kļūst skābi, rūgti vai sāji un jūtami pamazina maizes kvalitāti.

Maizes rūpniecībā miltu mitrumam jāveltī liela uzmanība vēl citu iemeslu dēļ. Praktiskā darbā pierādījies, ka, ja miltu mitrums mainās par 1%, maizes piecepums mainās par 1,5—2,0% (3.—47.).

A. Fortnet's (6.—137.) izpētījis maizes mīklas iznākuma atkarību no miltu mitruma. Palielinot miltu mitrumu par 1%, mīklas iznākums un līdz ar to arī maizes piecepums pamazinās par 1,7—2,0% (2. tabula).

** Bioloģiskā ziņā labākie ir augstākā izmaluma milti.

2. tabula.

Miklas iznākuma atkarība no miltu mitruma.

Miltu mitrums %	Miklas iznākums no 100 kg miltu kg				
	2.	3.	4.	5.	6.
10	153,0	158,0	163,0	169,0	174,0
11	151,3	156,2	161,2	167,1	172,1
12	149,6	154,5	159,4	165,2	170,1
13	147,9	152,7	157,6	163,4	168,2
14	146,2	151,0	155,8	161,5	166,3
15	144,5	149,2	153,9	159,6	164,3
16	142,8	147,5	152,1	157,7	162,4
17	141,1	145,7	150,3	155,9	160,5
18	139,4	144,0	148,5	154,0	158,5
19	137,7	142,2	146,7	152,1	156,6
20	136,0	140,4	144,9	150,2	154,7
21	134,3	138,7	143,1	148,3	152,7

Saprotams, miltu tirdzniecībā pircējam un transportā mitrums ir tikai kaitīgs balasts, kas nelabvēlīgi ietekmē maizes cenu.

Tirdzniecībā esošu miltu mitrums jākontrolē valsts uzraudzības iestādēm un arī pašiem patērētājiem, sevišķi lielākiem maizrūpniekiem, tīri materiālu interešu labad.

Miltu mitruma noteikšanai izstrādātas un praktiskajā darbā izmēģinātas ļoti daudzas un dažādas metodes. N. Katiševs, prof. E. Zariņa vadībā, izmēģinājis un salīdzinājis miltu mitruma noteikšanai 4 miltu žāvēšanas ($98-105^{\circ}\text{C}$ temperatūrā) metodes, CaC_2 svara un volumetrisko metodi, Dolch'a metodi ar eutektiskā punkta noteikšanu un Pritzker'a un Aufhäuser'a destillēšanas metodes.

Žāvēšana elektriskā skapītī.

Automatiski rēgulējamā elektriskā skapītī vajadzīgo objektu žāvē vēlamā temperatūrā noteiktu laiku vai līdz konstantam svaram. Visparastākā temperatūra ir 105°C , bet žāvēšanas ilgums 3—5 st.

Žāvēšana ūdens skapītī.

Žāvēšanas skapīša sienas apskalo verdošs ūdens. Temperatūra skapītī ir 98—99° C. Žāvējamo objektu žāvē tik ilgi, kamēr tā svars vairs nemainās.

Žāvēšana Sokslet'a (Soxhlet) ūdens skapītī.

Skapīša sienas apskalo verdošs glicerīna vai kalcija chlōrida šķīdums ūdenī. Vēlamo, piem., 105° C, temperatūru panāk, mainot šķīduma koncentrāciju. Caur verdošā šķīdumā iegremdētu glodeni skapītī ievada svaigu gaisu, kas izspiež no turienes mitro gaisu. Tā panāk žāvējamā objekta pilnīgāku izžūšanu. Žāvē noteiktu laiku (piem., 5 st.) vai līdz konstantam svaram.

Žāvēšana vakuumeksikātorā.

Lai žāvējamais objekts neoksidētos, no eksikātora evakuē gaisu ar ūdens strūklas sūkni. Eksikātorā žāvējamā objekta mitrumu absorbē kalcija chlōrīds vai fosfora pentoksīds. Vēlamo, piem. 100° C, temperatūru uztur ar šai vajadzībai speciāli veidotu automatiski rēgulējamu elektrisku sildķermeņu palīdzību. Žāvē konvencionāli pieņemtu laiku vai līdz konstantam svaram.

Mitruma noteikšana ar CaC_2 svara metodi.

Nosvērtā kolbiņā iesver 3—4 g miltu un tajos uzmanīgi ievieto nosvērtu stikla trauciņu ar 0,3—0,4 g CaC_2 . Pēc tam kolbiņu ievieto ūdens vannā, pieslēdz speciālai žāvēta gaisa cirkulācijas aparātūrai un trauciņā iesvērtu CaC_2 samaisa ar miltiem. Miltu mitrums reaģē ar kalcija karbīdu. Rodas kalcija hidroksīds un acētilēns ($\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{H}_2 \uparrow$). Reakcijas veicināšanai kolbiņu silda verdoša ūdens vannā 1 st., tad kolbiņu atdzesē, un tai 15 min. sūc cauri sausu gaisu. Pēc tam kolbiņu atvieno no aparātūras, nožāvē un sver. Svaram pamazināšanos rada reakcijā izdalītais C_2H_2 . Lietojot ķīmiski tīru kalcija karbīdu 1 g C_2H_2 atbilst 1,335 g H_2O . Praksē CaC_2 tīrības pakāpi pārbauda ar oksalskābi vai kādu citu vielu, kas satur noteiktu daudzumu kristalizācijas ūdens un skaitļa 1,335 vietā lieto pārbaudē atrasto skaitli.

Mitruma noteikšana ar CaC_2 tilpuma metodi.

Kolbiņā iesver 1 g miltu. Tajos ievieto stikla trauciņu ar apm. 0,5 g CaC_2 . Kolbiņu pieslēdz mērcilindram. Miltus samaisa ar kalcija karbīdu, un, reakcijas veicināšanai, kolbiņu tur verdoša ūdens vannā, līdz atdalītās gāzes tilpums nemainās. Tad nolasa gāzes tilpumu un reducē to uz normālapstākļiem (0°C , 760 mm). Izejot no atdalītās gāzes daudzuma un kalcija karbīda tīrības pakāpes aprēķina miltu mitrumu.

Mitruma noteikšana pēc M. Dolch'a metodes.

Dolch'a un vairākas citas mitruma noteikšanas metodes pamatojas uz šķidrumu eutektiskā punkta konstatēšanas.

20 g miltu Erlenneiera kolbā vāra 100 ccm absolūtā alkoholā. Alkohola garaiņus uztver atpakaļ tekošā dzesinātājā. Miltu mitrumu absorbē alkohols. Pēc 5 min. ilgas vārīšanas miltu uzduļķojumu atdzesē, nofiltrē un 20 ccm filtrāta speciālā traukā (Bekman'a krioskopā) sajauc ar 20 ccm petrolejas un dzesējot ledus un sāls maisījumā noteic spirta, ūdens un petrolejas šķīduma eutektisko (sasalšanas) punktu. Rezultātus salīdzina ar speciālos mēģinājumos atrasto eutektisko punktu līkni un atrod pētījamā objekta mitruma daudzumu.

Eutektiskā punkta līknes noteikšanai vairākkārtīgi ņem 20 ccm petrolejas, 20 ccm abs.alkohola un katrā mēģinājumā citādu ūdens daudzumu. Šādam maisījumam ikreizes nosaka eutektisko punktu. Līkni atrodot, uz vienas ass atliek eutektisko punktu temperatūras, bet uz otras ass — ūdens daudzumu, izteiktu procentos.

Pritzker'a un Aufhäuser'a mitruma noteikšanas metodēs izmeklējamam objektam speciālā aparātā ūdeni atdestillē ar dažādiem organiskiem šķīdumiem (toluolu, ksilolu, tetrachloretānu). Ūdens sakrājas speciālā mērstobriņā, kas iedalīts $\frac{1}{10}$ ccm. Analīze ilgst 1—1,5 st. N. Katiševs mūsu laborātorijā pārveidojis Aufhäuser'a aparātu un ar to ieguvīš precīzākus rezultātus.

Žāvēšana elektriskā skapītī 105°C temperatūrā vai vakuumeksikatorā 100°C temperatūrā dod visprecīzākos rezultātus, bet prasa 3—5 un pat vairāk stundu laika. Aufhäuser'a, CaC_2 un Dolch'a metodes prasa tikai 1—1,5 stundas laika, bet rezultāti nav visai precīzi, un analizēm vajadzīgas speciālas aparatūras un palīgmateriāli (CaC_2 , abs. spirts, toluols u. c.).

3. tabula.

Miltu žāvēšanas metožu rezultātu salīdzinājums (mitrums %).

Miltu paraugs	Ž ā v ē š a n a				CaC ₂		Dolch'a metode	Pritzker'a metode	Aufhäuser'a metode	Aufhäuser'a pārļabotā metode
	Elektr. skapī 105° C	Ūdens skapī 98—99° C	Soxhlet'a skapī 105° C	Vākuum-eksikat. 100° C	Svara metode	Tilpuma metode				
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
1.	15,76	14,78	15,67	15,91	15,10	15,53	14,99	14,38	14,72	15,71
2.	14,97	—	—	15,14	14,95	14,22	14,38	—	—	15,00
3.	14,44	—	—	14,76	14,41	13,19	13,93	—	—	14,45
4.	14,60	—	—	—	—	—	—	—	—	14,58
5.	14,56	—	—	—	14,76	—	13,23	—	—	14,55
6.	14,26	—	—	—	—	—	—	—	—	14,27
Diference salīdzinot ar elektr. skapī	—	— 0,98	— 0,09	+ 0,15 + 0,17 + 0,32	— 0,66 — 0,02 — 0,03	— 0,23 — 0,75 — 1,25	— 0,77 — 0,59 — 0,51 — 1,33	— 1,38	— 1,04	no līdz 0,01

3. tabulas skaitļi rāda, ka žāvēšana ūdens skapī, salīdzinot ar el. skapī, dod stipri mazākus rezultātus; žāvēšana Soxhlet'a skapī rezultātu ziņā maz atšķiras no el. skapja, bet žāvēšana vakuumeksikatorā dod nedaudz augstākus iznākus. CaC₂ metodes dažos gadījumos dod nesaskanīgus rezultātus, bet visas pārējās metodes, izņemot Aufhäuser'a pārļaboto metodi, dod stipri mazākus, īstenībai neatbilstošus rezultātus.

Pēdējos gados ZAS valstis, Padomju Krievijā u. c. miltu ķīmiķi mitrumu miltos nosaka, žāvējot 130° C temperatūrā. Žāvēšanas ilguma jautājumā nav vienprātības. Mendelejeva (2.—61.) miltu laboratorijā 2 g miltu žāvē 45 minūtes. Pēc attiecīgas dzesēšanas eksikatorā un svēršanas žāvē vēl 15 minūtes un pārbauda svaru. Ja svars pēc atkārtotas žāvēšanas nav mainījies vai mainījies mazāk par 0,001 g, tad par pareizu pieņem otro svērumu. Pretējā gadījumā žāvēšanu atkārtoti un ik pēc 15 minūtēm sver, līdz pēdējā svēruma svars, salīdzinot ar iepriekšējo svērumu, mainījies mazāk par 0,001 g.

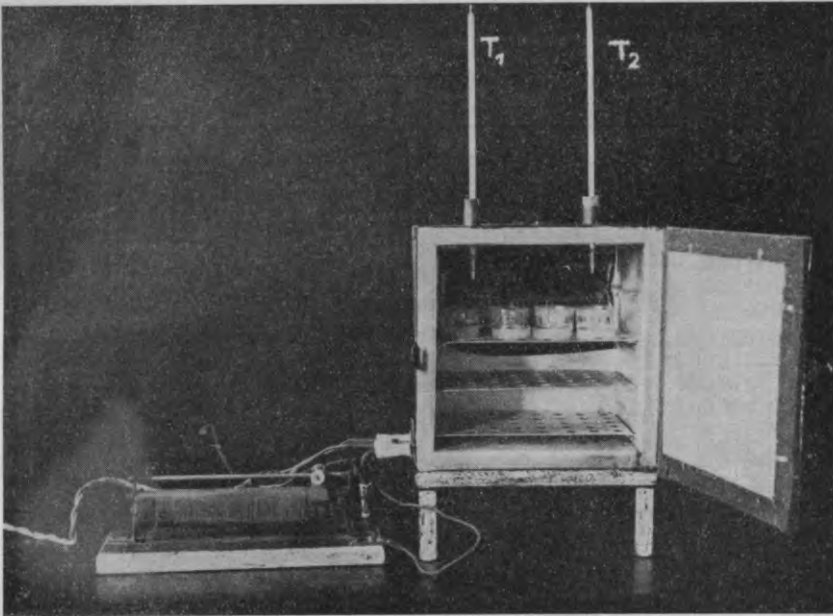
SPRS valsts saimniecības institūts (GHI) (3.—48.) praktizē šādu žāvēšanas veidu: žāvēšanas skapīti pēc vajadzības sasilda līdz 140—150° C un tad tajā ievieto nosvērtos žāvējamus miltus. Žāvē paralēli 2 svērumus, katrā 5 g. Skapīša iepriekšējo sasildīšanu iekārto tā, lai tā temperatūra pirmās minūtēs pēc žāvējamā

objekta ielikšanas nedaudz nokrīt zem 130°C ; tad sildot pacel temperatūru līdz 130° un pēc tam žāvē miltus tieši 48 minūtes.

A. N. Rukosujev's (4.—6.) apraksta GHI citu žāvēšanas metodi, kur miltus žāvē 40 minūtes 130°C ($\pm 2^{\circ}$) temperatūrā.

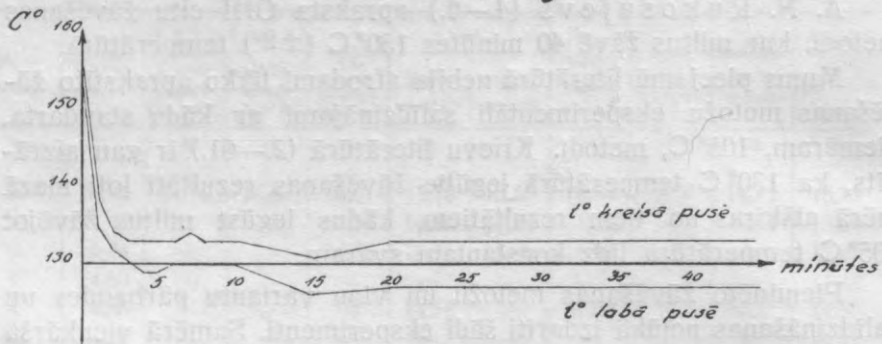
Mums pieejamā literatūrā nebija atrodami tikko aprakstīto žāvēšanas metožu eksperimentāli salīdzinājumi ar kādu standarta, piemēram, 105°C , metodi. Krievu literatūrā (2.—61.) ir gan aizrādīts, ka 130°C temperatūrā iegūtie žāvēšanas rezultāti ļoti mazā mērā atšķiras no tiem rezultātiem, kādus iegūst miltus žāvējot 105°C temperatūrā līdz konstantam svaram.

Pieminēto žāvēšanas metožu un viņu variantu pārbaudes un salīdzināšanas nolūkā izdarīti šādi eksperimenti. Samērā vienkāršā un viegli pagatavojamā, ar reostātu regulējamā elektriskā skapītī (1. zīm.) apm. 130°C temperatūrā pārbaudīti 40 un 60 minūšu ilgās miltu žāvēšanas rezultāti, bet „Heraeus'a“ firmas automātiski regulējamā elektriskā skapītī pārbaudīti miltu žāvēšanas rezultāti, žāvējot 48 min. 130°C un 5 st. 105°C temperatūrā.

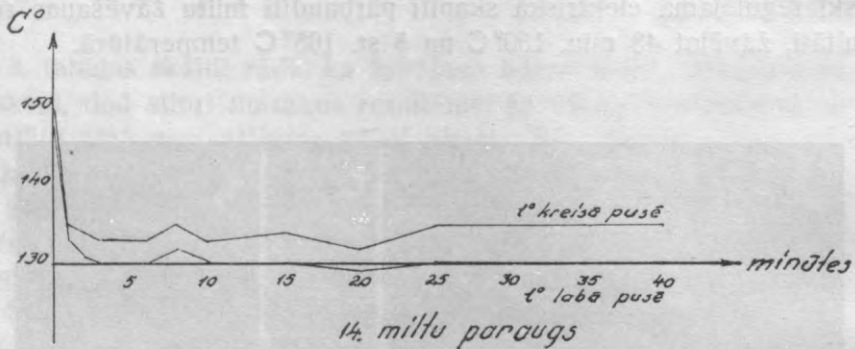


1. zīm.

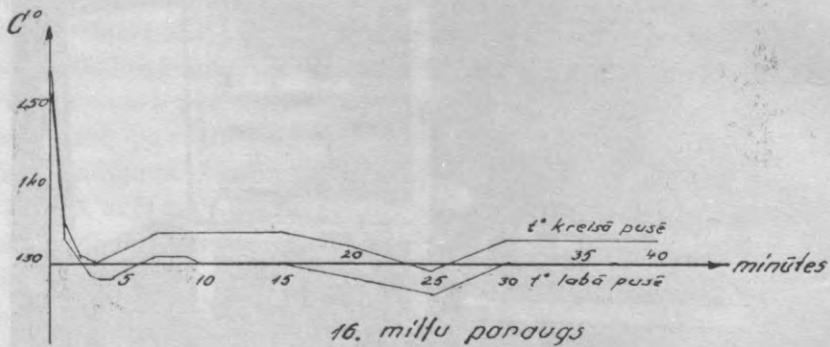
Miltu žāvēšanas temperatūras diagrammas.



13. miltu paraugs



14. miltu paraugs



16. miltu paraugs

2. zīm.

4. tabula.

75% izmaluma kviešu miltu žāvēšanas rezultāti 130° C temperatūrā.

Miltu pa-raugs	Svē-ruma №	Miltu svars g	N o ž u v u m s										Vidējais no mak-simā-ļiem %
			40 minūtēs		60 minūtēs		75 minūtēs		90 minūtēs		Maksimālais		
			g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.
1.	1.	1,9994	—	—	0,2931	14,66	0,2959	14,88	—	—	0,2959	14,88	14,84
	2.	2,0095	—	—	0,2973	14,80	0,2962	14,74	—	—	0,2973	14,80	
2.	1.	2,0576	—	—	0,3123	15,18	0,3100	15,07	—	—	0,3123	15,18	15,14
	2.	2,0596	—	—	0,3099	15,05	0,3111	15,11	—	—	0,3111	15,11	
3.	1.	1,9572	—	—	0,2934	14,99	0,2936	15,01	—	—	0,2936	15,01	14,99
	2.	2,0075	—	—	0,3007	14,98	0,3003	14,96	—	—	0,3007	14,98	
4.	1.	1,9896	—	—	0,2924	14,69	0,2918	14,67	—	—	0,2924	14,69	14,79
	2.	2,0403	—	—	0,3026	14,84	0,3039	14,89	—	—	0,3039	14,89	
5.	1.	2,0007	—	—	0,2979	14,89	0,2989	14,95	—	—	0,2989	14,95	14,98
	2.	2,0044	—	—	0,3005	14,99	0,3007	15,01	—	—	0,3007	15,01	
6.	1.	2,0039	—	—	0,3007	15,01	0,3017	15,06	—	—	0,3017	15,06	15,09
	2.	2,0078	—	—	0,3027	15,08	0,3036	15,12	—	—	0,3036	15,12	
7.	1.	2,0030	—	—	0,3018	15,07	0,3004	15,00	—	—	0,3018	15,07	15,16
	2.	1,9975	—	—	0,3046	15,25	0,3048	15,26	—	—	0,3048	15,26	
8.	1.	2,0142	—	—	0,3139	15,59	0,3159	15,69	—	—	0,3159	15,69	15,57
	2.	2,0002	—	—	0,3084	15,45	0,3048	15,24	—	—	0,3084	15,45	
9.	1.	2,0030	—	—	0,3206	16,01	0,3242	16,19	0,3221	16,08	0,3242	16,19	16,09
	2.	2,0045	—	—	0,3188	15,92	0,3192	15,93	0,3202	15,98	0,3202	15,98	
10.	1.	2,0006	—	—	0,3191	15,95	0,3195	15,97	0,3191	15,95	0,3195	15,97	15,69
	2.	2,0034	—	—	0,3156	15,76	0,3088	15,42	0,3067	15,31	0,3088	15,42	
11.	1.	2,0036	—	—	0,3155	15,75	0,3172	15,83	0,3172	15,83	0,3172	15,83	15,90
	2.	2,0022	—	—	0,3164	15,81	0,3184	15,91	0,3199	15,98	0,3199	15,98	
12.	1.	2,0023	—	—	0,3122	15,60	0,3128	15,63	0,3136	15,66	0,3136	15,66	15,80
	2.	2,0045	—	—	0,3156	15,75	0,3191	15,92	0,3194	15,94	0,3194	15,94	
13.	1.	2,0005	0,3080	15,39	0,3098	15,48	0,3091	15,45	—	—	0,3098	15,48	15,62
	2.	2,0000	0,3112	15,56	0,3115	15,58	0,3115	15,58	—	—	0,3115	15,58	
	3.	2,0000	0,3143	15,71	0,3149	15,74	0,3149	15,74	—	—	0,3149	15,74	
	4.	2,0002	0,3130	15,65	0,3138	15,69	0,3140	15,70	—	—	0,3140	15,70	
14.	1.	1,9998	0,3065	15,33	0,3087	15,44	0,3097	15,49	0,3088	15,45	0,3097	15,49	15,62
	2.	2,0000	0,3096	15,48	0,3113	15,57	0,3123	15,62	0,3114	15,57	0,3123	15,62	
	3.	2,0001	0,3101	15,51	0,3128	15,64	0,3136	15,68	0,3133	15,66	0,3136	15,68	
	4.	2,0000	0,3110	15,55	0,3133	15,66	0,3141	15,70	0,3142	15,71	0,3142	15,71	
15.	1.	2,0000	0,3145	15,72	0,3152	15,76	0,3153	15,77	—	—	0,3153	15,77	15,89
	2.	2,0000	0,3179	15,90	0,3182	15,92	0,3184	15,93	—	—	0,3184	15,93	
	3.	2,0000	0,3170	15,85	0,3175	15,88	0,3179	15,90	—	—	0,3179	15,90	
	4.	2,0000	0,3183	15,92	0,3191	15,95	0,3195	15,98	—	—	0,3195	15,98	
16.	1.	2,0000	0,3151	15,75	0,3151	15,75	0,3159	15,80	—	—	0,3159	15,80	15,81
	2.	2,0000	0,3164	15,82	0,3162	15,81	0,3156	15,78	—	—	0,3164	15,82	
	3.	2,0000	0,3242	16,21	0,3151	15,75	0,3144	15,72	—	—	0,3151	15,75	
	4.	2,0000	0,3161	15,81	0,3170	15,85	0,3177	15,89	—	—	0,3177	15,89	

Pirmā žāvēšanas skapīša siltuma kapacitāte samērā maza un temperatūra skapīša labajā pusē ir par 3—6° augstāka kā kreisajā pusē. Temperatūra pēc žāvējamā objekta ielikšanas skapītī nokrīt apm. par 20—25° (2. zīm.). To uztur vēlamā līmenī mainot reostata pretestību vai periodiski uz īsu laiciņu atverot skapīša durvis.

Žāvējamus miltus 2 g iesveļ ar vāciņiem segtos 3 cm augstos un 4 cm caurmēra stikla trauciņos un ievieto skapītī numerācijas kārtībā no kreisās uz labo pusi, t. i. tādā pašā kārtībā, kādā skapītī pieaug temperatūra. Pēc žāvēšanas karstus trauciņus apsedz ar vāciņiem, ievieto eksikatorā un sveļ pēc 30 min. dzesēšanas svaru istabā.

12 mēģinājumos milti žāvēti 60 minūtes un pēc nosvēršanas vēl kontroles nolūkā žāvēti 15 vai 2×15 minūtes.

4. tabulā ievietotie rezultāti liecina, ka no pirmiem 12 mēģinājumiem tikai 6-iem vismaz viens svērumus atbilst metodes eksaktības prasībām, t. i. svars atkārtotā žāvēšanā mainījies mazāk par 0,001 g.

Pieciem miltu paraugiem (1., 3., 8., 9. un 10.) otram svērumam, kas atradies skapītī labajā pusē, t. i. augstākā temperatūrā, nožuvums mazāks kā pirmajam svērumam. Nenormālo parādību izskaidro ar nevienmērīgu gaisa cirkulāciju. Skapīša durvis virinot, kreisās puses trauciņus intensīvāki apskalo svaigais gaiss un tādēļ tiem nožuvums var būt lielāks nekā paraugiem, kas atrodas augstākā temperatūrā, bet ar mitrumu piesātinātākā gaisā.

Pēdējo 4 mēģinājumu rezultāti (13.—16. miltu paraugu) iegūti žāvējot paralēli 4 svērumus. Temperatūra skapītī rēgulēta vienīgi ar reostata palīdzību. Skapīša durvis nav virinātas. Rezultāti norāda, ka proporcionāli temperatūras pieaugumam pieaug arī miltu nožuvums (sk. 5. tabulu).

5. tabula.

Miltu nožuvuma atkarība no temperatūras.

Miltu parauga №	Nožuvuma maksim. starpība starp atsevišķ. svērumiem	Temperatūru starpību summa*)	Piezīme
1.	2.	3.	4.
13.	0,26	70	*) Skat. 2. zīm. un 6. tabulu.
14.	0,22	58	
16.	0,19	50	

6. tabula.

Miltu žāvēšanas temperatūras.

Miltu paraugs	Termometra №	Temperatūra 100° C + tabulā uzrādīta																		Temp. starp. summa
		Ieliekot	1. minūtē	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	15.	20.	25.	30.	35.	40. minūtē		
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.	20.	
13.	1.	53	35	32	30	29	29	30	30	30	30	30	26	27	27	27	27	27	27	
	2.	56	38	34	33	33	33	33	34	33	33	33	31	33	33	33	33	33	33	
14.	1.	48	33	31	30	30	30	30	31	32	31	30	30	29	30	30	30	30	30	
	2.	50	35	34	33	33	33	33	34	35	34	33	34	32	35	35	35	35	35	
16.	1.	52	33	30	28	28	29	30	31	31	31	30	30	28	26	30	30	30	30	
	2.	55	35	31	30	31	32	33	34	34	34	34	34	32	29	33	33	33	33	

13., 15. un 16. miltu paraugam gandrīz visiem 4 iesvērumiem atkārtotās žāvēšanas svars mainījies mazāk par 0,001 g. 14. miltu paraugs līdz konvencionālai normai izžuvis pirmā (60 min.) atkārtotā žāvēšanā, jo otrā atkārtotā žāvēšanā (75 min.) svars pamazinaījies mazāk kā par 0,001 g (sk. 4. tab. 8. un 10. aili). Pēdējais piemērs rāda, ka visos gadījumos 40 minūtēs 130° C temperatūrā milti neizžūst līdz konvencionāli pieņemtai pakāpei, un tādēļ nepieciešama atkārtota kontroles žāvēšana.

Turpmākie eksperimenti* izdarīti „Heraeus'a“ automatiski regulējamā elektriskā skapītī. 7. tabulā attēloti 5 miltu un 2 kliju paraugu žāvēšanas rezultāti 130° C ($\pm 0,5^\circ$) temperatūrā. Skapītis pirms paraugu ielikšanas sasildīts līdz $\sim 145^\circ$, tad ielikti nosvērtie miltu paraugi rindā paralēli skapīša durvīm. Skapītis aiztaisīts un automatiskais temperatūras regulators nostādīts uz 132° C. Temperatūra pēc trauciņu ielikšanas nokritusi apm. līdz 129°, bet jau dažās minūtēs pacēlusies līdz 130° un tādā līmenī palikusi visu žāvēšanas laiku. Katrā trauciņā iesvērti 5 g miltu un tie žāvēti 130° C ($\pm 0,5^\circ$) temperatūrā tieši 48 minūtes. Trim miltu paraugiem izdarīta 12 minūšu ilga kontroles žāvēšana (sk. 7. tab.).

* L. Bajāra eksperimentu rezultāti.

7. tabula.

Miltu žāvēšanas rezultāti žāvējot 48 min. 130° C temperatūrā.

Miltu parauga №	Miltu šķirne	Svēruma №	N o ž u v u m s						Svara pieaugums %	
			48 minūtes		48+12 minūtes		žāvējot nepārtraukti 60 min.			
			atsev. sv.	vid.	ats. sv.	vid.	ats. sv.	vid.		
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	
1.	I (12% izmaluma)	1.	14,98	14,94						
		2.	14,94							
		3.	14,92							
		4.	14,93							
2.	I (12% izmaluma)	1.	15,26	15,17	15,32	15,24	15,33	15,31	+0,07 un +0,07	
		2.	15,22							
		3.	15,25							
		4.	15,08							
3.	II (12—72% izmaluma)	1.	14,73	14,695						
		2.	14,76							
		3.	14,63							
		4.	14,66							
4.	II (12—72% izmaluma)	1.	16,07	16,00						
		2.	16,07							
		3.	16,00							
		4.	15,88							
5.	II (12—72% izmaluma)	1.	15,25	15,31	15,31	15,32	15,30	15,28	+0,01 un -0,04	
		2.	15,32							
		3.	15,31							
		4.	15,31							
6.	klijas smalkas	1.	14,70	14,55	14,59	14,56	14,63	14,64	+0,01 un +0,08	
		2.	14,60							
		3.	14,57							
		3.	14,53							
7.	klijas rupjas	1.	14,48	14,53						
		2.	14,52							
		3.	14,60							

2. miltu paraugam 12 min. ilgā papildus žāvēšanā nožuvums pieaudzis par 0,07%, bet 5. miltu paraugam un smalkām klijām par 0,01% (sk. 7. tab. 5. un 7. ailes). Šiem pašiem miltu paraugiem, žāvējot nepārtraukti 60 min., nožuvums, salīdzinot ar 48+12 min. žāvēšanas rezultātiem, ir +0,07, -0,04 un +0,08% (7. tab. 7. un 9. ailes).

7. tabulas 5. ailes skaitļu, resp. žāvēšanas metodes, pārbaudes nolūkā 4 trauciņos (katrā no sava parauga) iesvērti 5 g miltu un tie žāvēti 48 min. 130° C temperatūrā (sk. 8. tab.).

8. tabula.

Miltu žāvēšanas pārbaudes rezultāti (48 min. 130° C temperatūrā).

Miltu paraugi	1.	3.	4.	5.	Piezīmes
1.	2.	3.	4.	5.	6.
Parastās žāvēšanas vidējais nožuvums %	14,94	14,69	16,00	15,31	Katrs paraugs žāvēts atsevišķi.
I. pārb. nož. %	14,97	14,74	16,06	15,21	Visi paraugi žāvēti vienkopus.
II. pārb. nož. %	14,90	14,67	16,10	15,21	Visi paraugi žāvēti vienkopus.

Skaitļi rāda, ka nožuvums visos žāvēšanas gadījumos ir apm. vienāds. No tā var secināt, ka žāvēšanas skapītī ir vienāda temperatūra un metode dod praktiskām vajadzībām pietiekoši saskaņīgus rezultātus.

Līdzīgā kārtā pārbaudīti arī 7. tab. atzīmētie kliju žāvēšanas rezultāti un iegūti saskaņīgi rezultāti. No katra kliju parauga iesvērti 3 trauciņos katrā pa 5 g kliju un tad visi 6 trauciņi vienlaicīgi žāvēti 48 min. 130° C temperatūrā (sk. 9. tab.).

9. tabula.

Kliju žāvēšanas pārbaudes rezultāti.

Kliju paraugs	Smalkās	Rupjās	Piezīmes
1.	2.	3.	4.
Parastās žāvēšanas vidējais nožuvums %	14,60	14,53	Katrs paraugs žāvēts atsevišķi.
Pārbaudes žāvēšanas vidējais nožuvums %	14,62	14,56	Abi paraugi žāvēti vienkopus.

130° C temperatūras žāvēšanas metodes salīdzināšanai ar 105° C žāvēšanas metodi izdarīti vairāki mēģinājumi. No katra miltu parauga atsevišķā trauciņā iesvērti 5 g miltu un tad visi paraugi vienkopus žāvēti 5 st. 105° C temperatūrā. Rezultāti sakopoti 10. tabulā.

10. tabula.

Miltu žāvēšanas rezultātu salīdzinājums.

(130° C un 105° C temperatūrā.)

Miltu paraugs	1.	2.	3.	4.	5.	Klijas	
						smalkās	rupjās
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Vidējais nožuvums 48', 130° C .	14,94	15,33	14,70	16,03	15,23	14,53	14,57
Vidējais nožuv. 5 st., 105° C .	14,50	14,95	14,25	15,60	14,80	14,13	14,31
Starpība	-0,44	-0,38	-0,45	-0,43	-0,43	-0,40	-0,26

Žāvējot miltus 48 min. 130° C temp., nožuvums ir par 0,26 līdz 0,45% lielāks kā žāvējot 5 st. 105° C temperatūrā. Skaitļi liecina, ka krievu zinātnieku apgalvojums, it kā šo abu metožu rezultāti tikai nedaudz atšķiras, nav pareizs. Rezultātu atšķirība ir samērā liela, bet kā 3. tab. redzējām, daudzu citu mitruma noteikšanas metožu iznākumi vēl mazāk saskan ar 105° C temp. žāvēšanas iznākumiem.

Beidzot vairākos eksperimentos izmēģināts temperatūras svārstību ($\pm 4^{\circ}$) iespaids. Vieni un tie paši miltu paraugi atsevišķos svērumos žāvēti 48 minūtes 126° C, 130° C un 134° C temperatūrā (sk. 11. tab.).

11. tabula.

Temperatūras svārstības ietekmē miltu nožuvumu.

Žāvēšanas		Miltu paraugs		Klijas	
laiks	temperatūra	1.	3.	smalkās	rupjās
		N o ž u v u m s %			
1.	2.	3.	4.	5.	6.
48 minūtes	130° C	14,94	14,70	14,53	14,57
48 "	126° C	14,70	14,58	14,39	14,33
	Starpība	- 0,24	- 0,12	- 0,14	- 0,24
48 minūtes	134° C	15,02	14,80	14,64	14,59
48 "	130° C	14,94	14,70	14,53	14,57
	Starpība	+ 0,08	+ 0,10	+ 0,11	+ 0,02

Redzam, ka $\pm 4^{\circ}\text{C}$ temperatūras svārstības stipri ietekmē rezultātus un tādēļ praktiskā darbā stingri jāievēro konvencionāli noteiktā 130°C temperatūra. Žāvēšanas skapītis ar dažādām temperatūrām dažādās vietās miltu žāvēšanai 130°C temperatūrā neder. Žāvējot miltus paralēli 2 svērumos, termometrs jānovieto vienmēr noteiktā stāvoklī starp tiem. Tikai tad var iegūt salīdzināmus rezultātus.

Kopsavilkums.

1. Miltus žāvējot 48 min. 130° C temperatūrā iegūst par 0,26—0,45% lielāku nožuvuma resp. mitruma %, kā žāvējot elektriskā skapītī 5 st. 105° C temperatūrā.

2. Žāvējot 2 g miltu 130° C temp. 40, 48 vai 60 minūtes, dažos gadījumos miltu svārs atkārtotā 12—15 min. ilgā žāvēšanā pamazinās vairāk kā par 0,001 g un tādēļ nepieciešama kontroles žāvēšana.

3. Nosakot miltiem mitrumu, žāvējot tos 48 min. 130° C temperatūrā, iegūst pareizākus rezultātus, kā nosakot mitrumu pēc CaC₂ tilpuma, Dolch'a, Pritzker'a vai Aufhäuser'a metodēm.

4. Visērtākā un ātrākā metode mitruma noteikšanai miltos ir žāvēšana 48 min. 130° C temperatūrā.

5. Žāvēšanas laikā temperatūrai jābūt precīzi 130° C. Temperatūras svārstības $\pm 4^{\circ}$ C stipri iespaido rezultātus.

Der Feuchtigkeitsgehalt... **Literatūra.**

1. M. P. Neumann. Brotgetreide und Brot. 1929.
2. N. S. Pisarev. Chimičeskij analiz muki. Ogiz-snabtechizdat. Leņingradskoje otd. 1934.
3. L. I. Auermann. Technologija chlebopečeņija. Snabtechizdat. Moskva — Leņingrad. 1933.
4. A. N. Rukosujev. Chimija muki. Snabtechizdat. Moskva — Leņingrad. 1933.
5. E. Zariņš. Uzturvielu ķīmija, I d. Rīgā, 1930.
6. A. Fortnet. Die Theorie der praktischen Brot und Mehlbereitung. Berlin 1930.

Iesniegts fakultātei 1936. g. 6. oktobrī.

Der Feuchtigkeitsgehalt des Mehles und seine Bestimmung durch Trocknen bei 130 C.

Von E. Zariš (Sarin) und K. Tenters.

Zusammenfassung.

Für die Bestimmung der Feuchtigkeit von Getreide und Mehl gibt es zahlreiche und in Prinzip sehr verschiedene Methoden. Eine für die Praxis sehr wichtige Frage ist die Dauer der Analyse und die Genauigkeit der Resultate.

Es wurden folgende Methoden der Feuchtigkeitsbestimmung geprüft:

1. Trocknung im elektrischen Trockenschrank bei 105° C,
2. Trocknung im Wassertrockenschrank bei 98—99° C,
3. Trocknung im Soxhlets Wassertrockenschrank bei 105° C,
4. Trocknung im Vakuumexsikkator bei 100° C,
5. Trocknung im elektrischen Trockenschrank bei 130° C,
6. Gewichtsanalytische Methode mit CaC_2 ,
7. Volumetrische Methode mit CaC_2 ,
8. Methode von Dolch,
9. Methode von Pritzker,
10. Methode von Aufhäuser,
11. Die in unserem Laboratorium verbesserte Methode von Aufhäuser.

Am raschesten und bequemsten für praktische Bedürfnisse lässt sich der Feuchtigkeitsgehalt des Mehles durch Trocknen im elektrischen Trockenschrank bei 130° C während 48 Minuten bestimmen.

Die Resultate, die durch Trocknen von 5 g Mehl 48 Minuten lang bei 130° C gewonnen wurden, sind um 0,26 bis 0,45% höher als die Resultate, die man durch 5-stündiges Trocknen des Mehles bei 105° C erhält. Beim Trocknen des Mehles muß die Temperatur von 130° C streng eingehalten werden, denn Schwankungen der letzten um $\pm 4^\circ \text{C}$ verursachen Schwankungen der Resultate von + 0,11 bis — 0,24%.

Latvijas 75% izmaluma kviešu miltu sastāvs un to īpašības.

Prof. Dr. E. Zariņš un inž. ķīm. K. Tenters.

Speciālā literatūrā atrodami dažādu zemju un valstu miltu analīžu rezultāti. Šinī sakarībā min arī mūsu kaimiņvalsts Ēstijas vārdu. Vienīgi Latvija paliek neminēta, kaut gan vairākas kontroles un izmēģināšanas iestādes un laboratorijas gadiem ilgi analizē un pēti mūsu labības dažādus produktus. Šo iestāžu darba rezultāti vēl nav nonākuši starptautiski pazīstamas speciālas preses slejās un tādēļ arī ārzemju literatūrā netiek atzīmēti.

Latvija ilgu laiku bija labības importa zeme. Ieveda labību cilvēku pārtikai un lopbarībai. Uzturam ievada rudzus, kviešus, brūžu miežus u. c. labības. Tautā dziļi bija iesakņojies uzskats, ka labus baltmaizes miltus var izmalt tikai no ārzemju kviešiem. Šo uzskatu mākslīgiem līdzekļiem centās padziļināt dzirnavnieki, dažādi veikalnieki un veikalnieciski politiķi. Krīze, kā arī valsts saimnieciskā un politiskā pārorientēšanās, panāca to, ka Latvija no labības importzemes kļuva par labības eksportētāju, tāpat apstākļi iemācīja dzirnavniekus labi samalt arī Latvijā audzētus kviešus un maizniekus izcept no šiem miltiem visaugstvērtīgākos cepumus. Izrādījās, ka mūsu pašu audzētie kvieši var pilnīgi atvietot visizslavētākos Amerikas vai Dienvidkrievijas kviešus, kaut arī pēdējo īpašības dažā ziņā ir pārākas. Arī ķīmiskās analīzes rezultāti pierāda, ka mūsu kvieši*) un to milti nav zemā vērtējami. Te jāpiezīmē, ka pēdējā laikā pie mums lielāku vērtību piegriež labības augstvērtīgāko šķirņu kultivēšanai, tāpat pareizākai labības audzē-

* E. Zariņš un O. Auziņa — Latvijas kviešu ķīmiskais sastāvs. L. Ū. raksti. Ķīm. fak. ser. I 5.

šanai, novākšanai un pārstrādāšanai, kas neizpaliekami pacel arī miltu un miltu produktu kvalitāti. Arī Amerikas vislabākie Manitobas kvieši, uz lauka izdīguši, mitri izkulti un samalti, dos tikai sliktus miltus.

1. Miltu mitrums.

Izmeklēto miltu mitruma noteikšanas rezultāti skaidri liecina, ka labības nepareizas novākšanas un tālākas pārstrādāšanas dēļ stipri cieš miltu un līdz ar to maizes kvalitāte. Mūsu izanalizētiem Latvijas 75% izmaluma kviešu miltiem bija 1. tabulā atzīmētais mitruma daudzums.

1. tabula.

75% izmaluma Latvijas kviešu miltu mitruma daudzums.

Miltu paraugs	Mitrums %	Miltu paraugs	Mitrums %
1.	2.	3.	4.
1.	14,84	9.	16,09
2.	15,14	10.	15,69
3.	14,99	11.	15,90
4.	14,79	12.	15,80
5.	14,98	13.	15,62
6.	15,09	14.	15,62
7.	15,16	15.	15,89
8.	15,57	16.	15,81
Vidēji . . .	15,43		

2 g. miltu žāvēti elektriskā skapītī 40 minūtes 130° C temperatūrā. Kontroles nolūkā pēc nosvēršanas žāvēšana atkārtota vēl 20 minūtes. Ja svars otrā svērumā nav pamazinājies vairāk par 0,001 g, tad par pareizu pieņemts otrais svēruma. Pretējā gadījumā kontroles žāvēšana atkārtota vēl 15 minūtes, līdz pēdējais svēruma, salīdzinot ar iepriekšējo, nav mainījies vairāk par 0,001 g. Šī SPRS valsts saimnieciskā institūtā (G. H. I.) pieņemtā miltu žāvēšanas metode dod par 0,26 līdz 0,45% lielāku nožuvumu kā žāvēšana 5 st. 105° C temperatūrā elektriskā skapītī.

Saskaņā ar starptautiski pieņemtu miltu mitruma gradāciju (1.—48.)*, Latvijas kviešu milti ar 15,43% mitruma skaitāmi par vidēji sausiem, bet salīdzinot ar ZASV miltiem, kur pēc likuma (2.—6.) miltu mitrums nedrīkst pārsniegt 13%, mūsu milti ir stipri mitri. Liekais mitrums veicina miltu bojāšanos uzglabājot, rada lieku svaru transportā un pamazina maizes briedīgumu resp. piecepumu. Ja mūsu milti ar 16,1% mitruma dod 28% maizes piecepuma, tad tie paši milti ar 13% mitruma analogā cepšanas procesā dotu no 33,27—34,2% piecepuma (1.—122.). Redzams, ka patērētājs ieinteresēts saņemt pēc iespējas sausākus miltus, bet labības pārdevēju un dzirnavnieku intereses ir pilnīgi pretējās. Izšķirošais vārds jāteic likumdevējam.

2. Pelnu daudzums kviešu miltos.

Pelni galvenā kārtā raksturo miltu izmaluma pakāpi. Jo augstāks izmalums, jo arī augstāks pelnu saturs; 100% izmaluma miltiem pelnu daudzums līdzīgs veselu graudu pelnu daudzumam. Graudu pelnu daudzums atkarīgs no labības šķirnes, augšanas, augnes, ievākšanas, uzglabāšanas u. c. apstākļiem.

Šinī darbā pelnu daudzums noteikts tikai dažiem miltu paraugiem, to izmaluma pakāpes pārbaudīšanai.

Pelnu daudzuma noteikšanai 5 g miltu iesveļ platīnas bļodiņā, apm. 15 min. žāvē, turot bļodiņu 5 cm virs Bunzena degļa liesmas, pēc tam bļodiņu ievieto liesmā un miltus sadedzina. Atdzesētus, saslapinātus pelnus ar stikla spieķīti saberž, trīs reizes pēc kārtas aplej ar karstu, destillētu ūdeni, ikreizes samaisa, šķīdumu nofiltrē caur bezpelnu filtru; pēc tam pelnus bļodiņā apsedz ar mitro filtru no piltuves, pamazām izžāvē virs Bunzena degļa liesmas un virs tekļa degļa liesmas sadedzina. Atdzesētiem pelniem pielej filtrātu un piepilina pāris pilienu fenolftaleīna šķīduma. Ja filtrāts nokrāsojas sārts, tad pamazām pieber amoniāka karbonātu, līdz rožainā krāsa izzūd. Uz verdošas ūdens vannas filtrātu iztvaicē, un sauso atlikumu lēni izkarsē virs Bunzena degļa liesmas. Bļodiņu ievieto eksikatorā, to novieto svaru istabā un pēc 20 minūtēm sveļ. Rezultāti redzami 2. tabulā.

* Pirmais skaitlis apzīmē Nr. literatūras sarakstā, bet otrais skaitlis l. p. attiecīgā grāmatā vai gadu un Nr. atitecīgam žurnālam.

2. tabula.

Pelni 75% izmaluma Latvijas kviešu miltos.

Miltu paraugs	P e i n i		Miltu paraugs	P e i n i	
	Gaisa sausiem miltiem %	Absolūti sausiem miltiem %		Gaisa sausiem miltiem %	Absolūti sausiem miltiem %
1.	2.	3.	4.	5.	6.
2.	0,583	0,687	13.	0,624	0,739
10.	0,582	0,690	14.	0,576	0,683

Vidēji abs. s. 0,699; vidēji abs. s. bez 13. parauga 0,686

Kā vēlāk redzēsīm, 13. miltu paraugam, salīdzinot ar citiem, ir arī stipri augstāka diastatiskā spēja. Pēdējā, starp citu, atkarīga arī no miltu izmaluma pakāpes. Kā 2. tabulas skaitļi rāda, 13. miltu paraugam ir stipri augstāks pelnu % un tā tad viņam ir arī augstāka izmaluma pakāpe.

Saskaņā ar K. M o h s'a (3.—199.) pētījumiem, Latvijas kviešu 2., 10. un 14. paraugi atbilst 74—75 procentīgam, bet 13. paraugs 76—77% izmalumam. K. M o h s'a pētījumus neatzīst krievu zinātnieki. Arī K a l n i n g'a pētījumu rezultāti (4.—39.) nesaskan ar M o h s'a datiem. Piemēram K a l n i n g's uzdod 75% izmaluma abs. sausiem kviešu miltiem vidēji 0,85%, bet M o h s's tikai 0,69% pelnu. Droši vien minētie zinātnieki analizējuši dažādas kviešu šķirnes un tādēļ vienādiem izmalumiem konstatējuši dažādus pelnu daudzumus.

3. Glicīdu (ogļhidrātu) daudzums kviešu miltos.

Miltu ķīmijā šimbrīžam ir stipri neskaidrs ogļhidrātu jautājums, bet jo sevišķi neskaidrs cukuru jautājums. Autori miltu analīžu rezultātos uzrāda arī cukuru daudzumus, bet parasti neuzrāda to noteikšanas metodes. Tāpat neuzrāda, vai atrastie cukuru daudzumi attiecas uz gaisa sausiem vai abs. sausiem miltiem. Nezinot cukuru noteikšanas apstākļus, literatūrā pieminētie skaitļi nav derīgi attiecīgu rezultātu salīdzināšanai.

Šinī darbā noteikti cukuri, kas reducē Fēlinga šķīdumus tieši un pēc hidrolīzes. Cukuru noteikšanai milti ekstrahēti pēc Neimaņa (5.—239.), bet invertcukurs noteikts, kā to aprakstījis E. Z a r i ņ š (6.—33.). Analīzes rezultāti sakopoti 3. tabulā.

3. tabula.

Cukuru daudzums 75% izmalumā Latvijas kviešu miltos.

Miltu paraugs	Tieši reducētāji cukuri, aplēsti kā invertcukurs		Kopējais cukuru daudzums pēc inversijas, aplēsts kā invertcukurs	
	gaisa sausos miltos %	abs. sausos miltos %	gaisa sausos miltos %	absolūti sausos miltos %
1.	2.	3.	4.	5.
1.	—	—	1,34	1,57
2.	0,17	0,20	1,33	1,68
3.	—	—	1,43	1,68
4.	—	—	1,36	1,59
5.	—	—	1,44	1,69
6.	—	—	1,47	1,73
7.	—	—	1,53	1,80
8.	—	—	1,38	1,63
9.	—	—	1,28	1,52
10.	0,16	0,19	1,38	1,64
11.	—	—	1,29	1,53
12.	—	—	—	—
13.	0,41	0,48	1,28	1,52
14.	0,14	0,16	1,28	1,52
15.	0,15	0,18	1,31	1,56
16.	—	—	1,28	1,52
Vidēji	0,20	0,24	1,358	1,612

13. miltu paraugam ir stipri lielāks tieši reducētāju cukuru daudzums, bet kopējais cukuru daudzums ir apmēram tāds pats kā citiem paraugiem. N. P r o s k u r j a k o v's (7.—30.) izpētījis, ka tieši reducētāju cukuru daudzums miltos aug proporcionāli graudu izdīgšanas pakāpei. No pēdējā atzinuma var secināt, ka 3. tab. atzīmētais 13. miltu paraugs ir izmalts no labības ar izdīgušu graudu piemaisījumu.

4. Lipeklis kviešu miltos.

Kviešu miltu mīklā pēc cietes un ūdenī šķīstošu vielu atskalošanas pāri paliek viengabalaina, sūksta, staipīga masa — lipeklis. Tas sastāv galvenā kārtā no olbaltumvielām: gliadīna un glutenīna. Mīklas raudzēšanas un cepšanas procesā lipeklim piekrīt svarīga loma. Tas piešķir mīklai īpatu elastīgumu un sūkstumu. Maizi cepot lipeklis sarec un izveido maizes struktūru. Lipekļa veidošanās ķīmiskie un fiziskie procesi nav galīgi noskaidroti.

Bez gliadīna un glutenīna lipekļis vēl satur globulīnu, taukus, cellulōzu, ogļhidrātus u. c. F. Norton's (1.—71.) cieto kviešu miltu lipekļi atradis šādas vielas (4.tab.).

4. tabula.

Cieto kviešu miltu lipekļa ķīmiskais sastāvs (%).

Gliadīns	39,09	} olbaltumvielu kopā 80,91%
Glutenīns	35,07	
Globulīns	6,75	
Tauki	4,20	
Jēlcellulōza	2,02	
Pelni	2,48	
Ogļhidrāti (bez cellulōzas)	9,44	
	99,05	

Miltos lipekļa daudzums aug līdz ar izmaluma pakāpi. Tas tādēļ, ka graudu ārējās kārtas satur apm. 16,5%, bet kodoli (endospermas) tikai 7,4% lipekļa.

Lipekļa daudzums miltos atkarīgs no graudu šķirnes, augšanas apstākļiem, izmaluma un samaluma pakāpes, mīklas konsistences, stāvēšanas ilguma, vides pH u. c. apstākļiem. Lipekļa noteikšanas procesā rezultātus ietekmē izskalošanas veids un ilgums, skalojamā ūdens temperatūra un sastāvs, ūdens izspiešanas veids u. c. apstākļi.

5. tabulā ievietoti Kjeldahl'a (7.—42.) pētījumu rezultāti par lipekļa daudzuma atkarību no skalojamā ūdens temperatūras.

5. tabula.

Skalojamā ūdens t° C ⁰	0	5	10	15	25	40	50	60	70
Lipekļa svars g . .	0	6	10	11,5	13	15,5	11,5	7	4

Visvairāk lipekļa radies skalojot 40° C siltā ūdenī, kamēr 0° un 70° siltā ūdenī lipekļis nemaz nav veidojies, vai veidojies ļoti niecīgā daudzumā.

Šinī darbā Latvijas 75% izmaluma kviešu miltiem noteikts jēllipekļis pēc Neuman'a (5.—202.) metodes. Mīkla skalota 20° C siltā ūdenī virs sieta ar 900 acīm 1 cm². Lipeklim ūdens atspiest stipri spaidot starp plaukstām. Rezultāti 6. tabulā.

6. tabula.

Lipeklis 75% izmaluma Latvijas kviešu miltos.

Miltu paraugs	Jēllipeklis		Miltu paraugs	Jēllipeklis	
	Gaisa sausos miltos %	Abs. sausos miltos %		Gaisa sausos miltos %	Abs. sausos miltos %
1.	2.	3.	4.	5.	6.
1.	32,16	37,76	9.	33,52	39,92
2.	31,76	37,44	10.	32,32	38,32
3.	32,48	38,20	11.	29,80	35,44
4.	33,68	39,48	12.	—	—
5.	30,32	35,92	13.	32,40	38,40
6.	32,96	38,80	14.	33,48	39,68
7.	33,64	39,64	15.	33,60	39,92
8.	33,52	39,68	16.	33,88	40,24
Vidēji . . .	32,56	38,36	Vidēji . . .	32,71	38,84

Nosvērtais jēllipeklis 20 minūtes atstāts izskata pārbaudei uz pulkstenstikla. Krāsa jūtami mainījusies 2., 11. un 13. paraugam. Pēdējais 20 min. laikā palicis glums un pieņēmis tumši zaļu krāsu, bet 2. un 11. paraugs pieņēmis iezaļganu krāsu.

Ja salīdzina Latvijas kviešu miltu analīzes rezultātus ar literatūrā atrodamiem citu zemju miltu analīžu datiem, tad redzam, ka Latvijas miltos jēllipekļa drusku vairāk kā ZASV, Anglijas un Estijas kviešu miltos, (skat. 7. tab.), tikpat daudz kā Grieķijas miltos, bet daudz mazāk kā Krievijas miltos.

7. tabula.

Lipekļa daudzums dažādu zemju kviešu miltos.

Valsts nosaukums	Miltu šķirne	Paraugu skaits	Vidējais miltu mitrums %	Jēllipeklis %		
				Minims	Maksims	Vidējais
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Latvija . . .	II	16	15,43	35,4	40,2	38,58
ZASV . . .	I	6	12,34	29,7	38,4	33,03
Estija . . .	Dažādas	4	12,99	29,1	33,4	30,77
Anglija . . .	"	3	12,49	32,8	37,3	34,40
SPRS . . .	"	8	12,12	42,0	60,7	50,76
Austrālija . . .	"	4	10,85	22,68	34,61	25,91
Grieķija . . .	I	1	10,29	—	—	38,84
Ukraina . . .	I	4	11,47	41,24	49,23	45,22

Salīdzināšanai gan var būt tikai ļoti vispārīga nozīme, jo nav zināmi 7. tabulas rezultātu iegūšanas metodes, miltu izmaluma pakāpes u. c. apstākļi. Bez tam nav zināms, vai 7. tabulas dati attiecas uz gaisa sausiem vai absolūti sausiem miltiem.

8. tabulā atzīmēti J. L e m m e r z a h l'a (9.—1932. Nr. 3. un 11.) izanalizēto Vācijas dažādu rajonu kviešu miltu lipekļa daudzumi. Analizēti 0—60% un 0—70% izmaluma milti.

8. tabula.

Lipekļa daudzums Vācijas kviešu miltos.

Ražas ievākšanas gads	Ražas ievākšanas apgabalu skaits	Mitrums %			Jēllipeklis %		
		Minims	Maksims	Vidējais	Minims	Maksims	Vidējais
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
1931.	27	14,4	16,9	15,3	17,12	25,32	21,24
1932.	32	13,0	15,6	14,2	15,80	27,10	21,00

Redzams, ka Vācijas 1931. un 32. g. kviešu miltiem bijis jēllipekļa vidēji 21,12%, bet Latvijas 1936. g. ražas miltiem apm. 32,5%. Jāatzīmē, ka 6. un 8. tabulas dati nav pilnīgi salīdzināmi, jo miltu izmaluma pakāpes un, droši vien, arī analizēšanas metodes nav pilnīgi vienādas.

5. Miltu skābes grads un ūdeņraža iōnu koncentrācija.

Miltu uzduļķojumiem ūdenī un šo uzduļķojumu ekstraktiem ir skāba reakcija. Analīzes ceļā miltos atrasts: brīva pienskābe, niecīgā daudzumā skudrskābe un sviestskābe, keto un oksiskābes, brīvas taukskābes, aminoskābes, skābi fosfāti, cietes amilopektīni u. c. vielas ar skābes īpašībām.

Miltu uzduļķojuma neitralizēšanai iziet apm. 2 reizes vairāk sārma kā attiecīga uzduļķojuma filtrāta neitralizēšanai (sk. 9. tab.).

9. tabula.

Kviešu miltu uzduļķojuma un tā filtrāta skābes grads.

Miltu šķirne	Skābes grads	
	uzduļķojumā	filtrātā
1	2.	3.
I šķirne	2,5—3,0	1,0—1,7
II "	3,5—4,0	2,0—3,5
Tumšie milti	5,0—6,0	3,5—4,0

Uzglabājot milti kļūst skābāki (10.—1931. Nr. 2). Skābes grads aug, bet pH krīt. Miltu skābšanu veicina mitrums un siltums.

10. tabulā redzami Berlinera (1.—38.) pētījumu rezultāti par pH atkarību no miltu mitruma un uzglabāšanas ilguma.

10. tabula.

Miltu pH maiņa atkarībā no miltu mitruma un glabāšanas ilguma.

Miltu uzglabāšanas ilgums	Miltu mitrums %						
	16,50	16,68	16,70	16,74	16,84	16,92	17,14
	Miltu pH						
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Janvāris	6,23	6,20	6,22	6,22	6,20	6,18	6,25
Februāris	6,25	6,22	6,23	6,26	6,22	6,25	6,28
Marts	6,23	6,20	6,15	6,18	6,15	6,20	6,25
Aprīlis	6,18	—	6,12	6,20	6,15	6,18	6,28
Maijs	6,18	6,10	6,15	6,20	6,15	6,20	6,25
Jūlijs	6,10	6,00	5,85	5,55	6,00	5,90	5,35
Augusts	4,65	5,40	5,85	4,40	5,35	5,90	4,75
Februāris	4,70	4,30	4,20	4,15	4,20	4,25	4,85

Miltos glabāšanas sākumā pH aug, bet skābes grads pamažinās. Milti uz laiku paliek baziskāki. Parādību izskaidro ar miltu nogatavošanos jeb nobriešanu. Ar nobriešanu saistītie ķīmiskie procesi vēl nav pilnīgi noskaidroti.

Skābes grads un pH (1.—36.) aug līdz ar miltu izmaluma pakāpi, tāpat kā aug pelnu daudzums (skat. 11. un 12. tab.).

11. tabula.

Miltu skābes grada atkarība no miltu izmaluma pakāpes resp. pelnu daudzuma.

Pelnu daudzums miltos %	0,35	0,39	0,47	0,51	0,59	0,67	0,91
Miltu skābes grads . . .	1,8	2,0	2,4	2,9	3,5	3,7	4,0

12. tabula.

Miltu pH atkarība no miltu izmaluma pakāpes.

Pelnu daudzums miltos %	0,44	0,45	0,55	0,58	0,61	0,67	1,17	1,34
pH miltu ekstraktā	6,07	6,10	6,22	6,25	6,31	6,22	6,42	6,34

No pēdējās tabulas skaitļiem izriet, ka endospermas miltu uzduļķojumā ūdeņraža iōnu koncentrācija ir lielāka kā perispermas miltu uzduļķojumā, kamēr titrējamās skābes (sk. 11. tab.) daudzumi ir pilnīgi pretēji: perispermas miltu titrēšanai iziet vairāk sārma kā endospermas miltu titrēšanai. Pēc miltu skābes grada un aktīvo ūdeņraža iōnu koncentrācijas noteic miltu svaigumu. Piemēram SPRS V. S. I. noteicis šādas normas miltu svaiguma pazīšanai atkarībā no miltu šķirnes un uzduļķojuma skābes grada (sk. 13. tab.).

13. tabula.

SPRS V. S. I. instrukcija kviešu miltu svaiguma noteikšanai pēc miltu uzduļķojuma skābes grada.

Miltu šķirne	Svaigi milti	Miltiem paaugstināts skābes grads
1.	2.	3.
1.	1dz 2,5°	2,5—3,0°
2.	3,5	3,5—4,5
3.	4,5	4,5—5,5
4.	6,5	6,5—7,5

Berliners (5.—95.) aizrāda, ka svaigu miltu pH ir starp 5,95 un 6,25; ja pH atrodies starp 5,85—5,50, tad tie esot uz robežas starp maizes cepšanai derīgiem un bojātiem miltiem, bet milti ar pH zem 5,50 vienmēr esot pelējuma sēnīšu bojāti.

O. Ekerts (9.—1931. Nr. 3.) noskaidrojis, ka pH atkarīgs no miltu uzduļķojuma koncentrācijas, bet samērā maz atkarīgs no uzduļķojuma nostādīšanas ilguma.

Šinī darbā Latvijas kviešu miltiem skābes grads noteikts pēc Fellenberga (11.—309.) metodes. Rezultātus sk. 14. tabulā.

14. tabula.

Skābes grads 75% izmaluma Latvijas kviešu miltiem.

Miltu paraugs	Malšanas datums	Analizēšanas datums	Miltu mitrums %	Miltu skābes grads pēc Fellenberga	
				gaisa sausiem miltiem	Abs. sausiem miltiem
1.	2.	3.	4.	5.	6.
1.	21. IX. 36.	12. X. 36.	14,84	2,78	3,26
2.	22. IX. 36.	12. X. 36.	15,14	2,84	3,35
3.	25. IX. 36.	12. X. 36.	14,99	2,87	3,38
4.	30. IX. 36.	12. X. 36.	14,79	2,71	3,18
5.	7. X. 36.	15. X. 36.	14,98	2,86	3,36
6.	8. X. 36.	15. X. 36.	15,09	2,84	3,34
7.	9. X. 36.	17. X. 36.	15,16	2,79	3,29
8.	12. X. 36.	17. X. 36.	15,57	2,84	3,36
9.	14. X. 36.	6. XI. 36.	16,09	2,89	3,44
10.	15. X. 36.	6. XI. 36.	15,69	2,76	3,27
11.	17. X. 36.	6. XI. 36.	15,90	2,76	3,28
12.	19. X. 36.	6. XI. 36.	15,80	2,77	3,29
13.	22. X. 36.	6. XI. 36.	15,62	2,68	3,18
14.	30. X. 36.	6. XI. 36.	15,62	2,69	3,19
15.	4. XI. 36.	6. XI. 36.	15,89	2,65	3,15
16.	5. XI. 36.	6. XI. 36.	15,81	2,45	2,91
Vidēji			15,43	2,75	3,26

Ja salīdzina 13. un 14. tabulas datus, tad redz, ka izanalizētie Latvijas kviešu milti atbilst svaigu miltu grupai, ko liecina arī 14. tabulas 2. un 3. ailes dati.

6. pH noteikšana miltos.

Miltu un mīklas bioloģiskās norises atkarīgas no vides ūdeņraža iōnu koncentrācijas, un tādēļ miltu ķīmijā pH noteikšanai pievērš lielu uzmanību.

Latvijas miltiem pH noteikts ar „Elektro-Jonometer nach Lürs“ aparātu, lietojot chinhidrona elektrodēs un miltu uzduļķojumu 1:10. Stobriņā iesver 0,5 g miltu, pielej 5 ccm uzvārīta, atdzesēta, destillēta ūdens, pieber naža galu chinhidrona un to visu samaisa ar termometru. Pēc 2 min. nolasa temperatūru, pievieno stobriņu aparātam un nolasa. Nolasīšanu atkārto vēl reiz pēc 5 mi-

nūtēm. Pēc nolasiņuma uz Vitstona tiltiņa un temperatūras at-
tīcīgā tabulā (pievienota aparātam) atrod pH. Analīžu rezultāti
15. tabulā.

15. tabula.

Udeņraža iōnu koncentrācija (pH) 75% izmaluma Latvijas kviešu miltos.

Miltu paraugs	Maļšanas datums	Analizēšanas datums	pH miltu 10 % uzduļķojumā
1.	2.	3.	4.
1.	21. IX. 36.	5. XI. 36.	6,19
2.	22. IX. 36.	5. XI. 36.	6,23
3.	25. IX. 36.	5. XI. 36.	6,23
4.	30. IX. 36.	5. XI. 36.	6,25
5.	7. X. 36.	5. XI. 36.	6,25
6.	8. X. 36.	5. XI. 36.	6,23
7.	9. X. 36.	5. XI. 36.	6,25
8.	12. X. 36.	5. XI. 36.	6,26
9.	14. X. 36.	5. XI. 36.	6,27
10.	15. X. 36.	5. XI. 36.	6,28
11.	17. X. 36.	19. XI. 36.	6,23
12.	19. X. 36.	19. XI. 36.	6,24
13.	22. X. 36.	19. XI. 36.	6,35
14.	30. X. 36.	19. XI. 36.	6,28
15.	4. XI. 36.	19. XI. 36.	6,29
16.	5. XI. 36.	19. XI. 36.	6,27
Videji			6,256

Vismazākais pH ir 1. miltu paraugam, kas analizēšanas dienā bij visvecākais. Līdz 11. miltu paraugam, izņemot 6. m. paraugu, pH nepārtraukti aug. Salīdzinot 15. tabulas 2., 3. un 4. ailes datus redzam, ka jo svaigāki milti, jo pH augstāks. 11. miltu parauga pH, salīdzinot ar 10. paraugu, nokrīt par 0,05. Tas tādēļ, ka 11. paraugs analizēšanas dienā bij par 12 dienām vecāks kā 10. miltu paraugs.

No atrastiem skaitļiem (sk. 15. tab.) varam secināt, ka analizēto miltu pH 12 dienās pamazinājies par 0,05, vai 3 dienās apm. par 0,01 vienību.

7. Miltu diastatiskā spēja.

Zinot miltu diastatisko spēju, var spriest, kā milti izturēsies mīklas rūgšanas un cepšanas procesos. Kaut gan miltos atrodas cukuri gatavā veidā, bet parasti maizes mīklas pilnīgai izrūgšanai, tie ir nepietiekošā daudzumā. Iztrūkstošo cukura daļu piegādā amilolītiskie fermenti mīklas rūgšanas laikā hidrolizējot cieti. Tanīs gadījumos, kad miltos amilolītisko fermentu darbība ļoti vāja, rūgšanas process jāveicina ar cukura vai kāda diastatiska preparāta pielikšanu.

Fermenti, kas atrodas izdīgušas labības miltos, maizes mīklas rūgšanas un cepšanas procesā var pārcukurot cieti vairāk kā vajadzīgs rūgšanas procesiem un tad rodas maizes cepšanā nevēlamie, grūti novēršamie traucējumi.

Miltu diastatiskās spējas noteikšana pirms miltu izlietošanas tiek plaši praktizēta maizes rūpniecībā ārzemēs. Ar to saprātīgi maiznieki izsargājas no nepatīkamām nejaušībām maizes cepšanas procesā. Nosakot miltiem diastatisko spēju, var konstatēt, vai milti nav izmalti no izdīgušas labības. Izdīgušas labības miltus var izlietot diastazes nabadzīgu miltu kvalitātes pacelšanai.

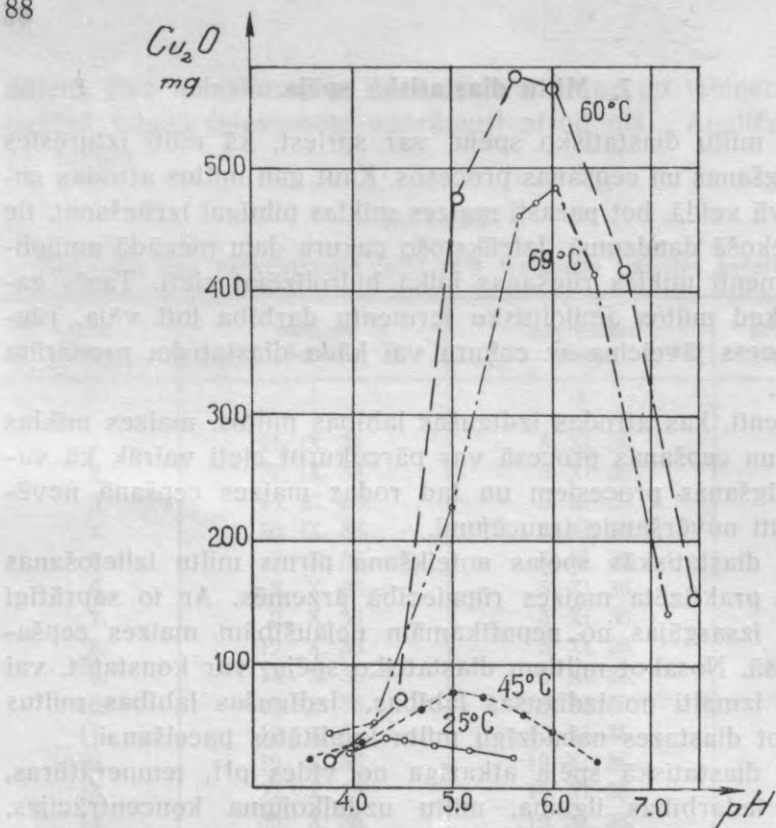
Miltu diastatiskā spēja atkarīga no vides pH, temperatūras, fermentu iedarbības ilguma, miltu uzduļķojuma koncentrācijas, miltu izmaluma un samalšanas pakāpes, labības šķirnes, augšanas vietas un apstākļiem, graudu izdīgšanas pakāpes un vēl citiem mazāk svarīgiem apstākļiem.

Ritter's vieniem un tiem pašiem miltiem diastatiskās spējas maksimumu konstatējis vidē ar $\text{pH}=5,15$. L o e b's izpētījis miltu diast. spējas atkarību no temperatūras. Viņš atradis, ka miltu diast. spēja sasniedz maksimumu $+62,5^{\circ}\text{C}$ temperatūrā, pie kam katrā temperatūrā diast. spējas maksimumam atbilst sava optimālā ūdeņraža ionu koncentrācija (sk. 1. zīm.) (7.—15.).

J. L o e b's (7.—21.) izpētījis, ka rūgšanas pirmā stundā pārcukurojās vairāk cietes kā nākošās 5 st. kopā (sk. 2. zīm.).

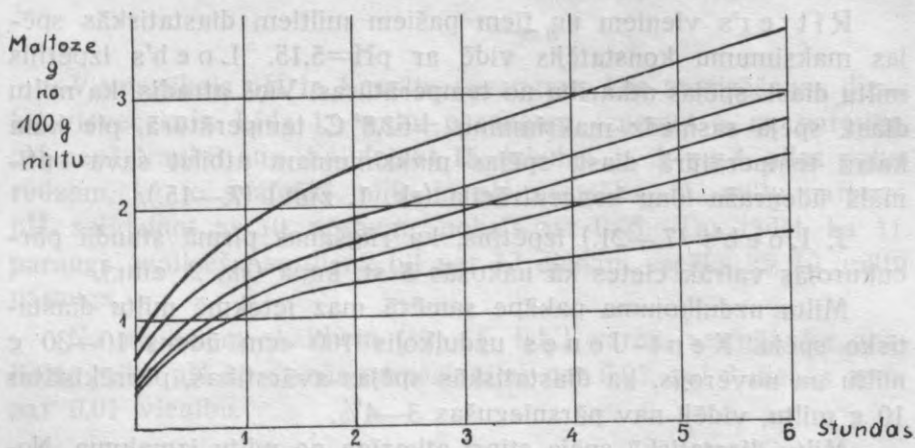
Miltu uzduļķojuma pakāpe samērā maz ietekmē miltu diastatisko spēju. Kent-Jones uzduļķojis 100 ccm ūdens 10—30 g miltu un novērojis, ka diastatiskās spējas svārstības, pārrēķinātas 10 g miltu, vidēji nav pārsniegušas 3—4%.

Miltu diastatiskā spēja stipri atkarīga no miltu izmaluma. Novēroti gadījumi, kur smalkām kližām diastatiskā spēja apm. 4 rei-



1. zīm.

Miltu diastatiskās spējas atkarība no t° un pH.



2. zīm.

Miltu diastatiskās spējas atkarība no fermentu iedarbības ilguma.

zes lielāka kā graudu kodolu miltiem. Tas tādēļ, ka fermentiem bagātie graudu dīgli un epidermas kārtas paliek klijās. Jo zemāks izmalums, jo mazāk pelnu un arī mazāka diastatiskā spēja. Miltu diast. spēja aug pretēji miltu kvalitātei (7.—18.) (skat. 16. tab.) (5.—303.).

16. tabula.

Miltu diastatiskās spējas atkarība no izmaluma.

Novēr. Nr.	Miltu šķirne	Miltu izmalums %	Diast. spēja pēc Lintnera, attiecināta uz miltu sausni
1.	2.	3.	4.
1.	1.	15 (0—15)	19,3
2.	2.	30 (15—45)	34,4
3.	3.	20 (45—65)	85,7
4.	4.	10 (65—75)	95,2

Diastatiskā spēja stipri atkarīga no miltu samalšanas pakāpes (smalkuma).

G. Alsborg's un E. Griffing's (7.—23.) noteikuši diastatisko spēju miltiem pirms un pēc 53 st. ilgas malšanas lodīšu dzirnavās. Pirms malšanas lodīšu dzirnavās, miltu diastatiskā spēja bijusi 125, bet pēc malšanas 524. Diast. spēja pieaugusi par 319,2%. Tie paši pētnieki noteikuši diastatisko spēju laborātorijas dzirnavās (66—71% izmalums) un rūpniecības dzirnavās (68—72% izmalums) samalti miltiem. (17. tabula.)

17. tabula.

Miltu diastatiskās spējas atkarība no malšanas veida.

Kviešu šķirne	Rūpniecības dzirnavas		Laborātorijas dzirnavas	
	Miltu pH	Miltu diast. Sp.	Miltu pH	Miltu diast. Sp.
1.	2.	3.	4.	5.
Cietie sarkanie	6,05	137,0	6,03	57,7
Cietie sarkanie	5,90	112,8	5,83	39,5
Cietie sarkanie	6,00	171,1	5,95	41,4
Markiz	6,30	120,4	6,23	33,8
Ceriz	6,30	146,7	6,14	91,2
Cieto sarkano maisījums	6,03	163,7	6,01	37,6

Rūpniecības dzirnavās maltiem miltiem diastatiskā spēja ir par 60,9 līdz 335,3 lielāka kā laborātorijas dzirnavās maltiem

miltiem, kaut gan pH abos gadījumos ir gandrīz vienāds. Diastatisko spēju lielo atšķirību var izskaidrot tikai ar miltu samalšanas pakāpi. Rūpniecības dzirnavās maļot cietes graudiņus vairāk saārda un fermenti var vieglāk iedarboties uz cietes graudiņu iekšējo sastāvu.

Miltu diastatiskās spējas atkarību no graudu šķirnes un augšanas vietas raksturo C. E. Mangels'a pētījumu rezultāti (18. tabula) (7.—18.).

18. tabula.

Miltu diastatiskās spējas atkarībā no labības šķirnes un augšanas vietas.

Kviešu šķirne	R a j o n i					
	F a r g o			D i k i n s o n		U l l i s t o n
	1923. g.	1925. g.		1923. g.	1925. g.	1923. g.
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Markiz	57,4	104,2	86,5	90,1	66,5	75,0
Koto	103,5	132,4	113,7	164,5	134,6	114,3
Pauer Faier	83,9	—	—	111,6	—	88,2
Rubi	107,1	86,0	82,0	109,8	87,1	—
Preston	85,7	90,0	67,2	119,7	101,6	—
Terkei	—	—	—	124,2	82,6	—
Kubanka	160,1	164,4	—	240,6	224,5	221,4
Ceres	—	85,5	84,9	—	101,6	—
Berbenk	—	84,9	74,5	—	85,2	—

Skaitļi liecina, ka miltu diastatiskā spēja stipri atkarīga no labības šķirnes un augšanas vietas jeb augšanas apstākļiem. Var pieļaut, ka diast. sp. svārstības zināmā mērā iespaidojuši arī rajonu klimatiskie un ievākšanas apstākļi.

Svens Hagberg's (7.—30.) noteicis miltu diastatisko spēju atkarībā no graudu izdīgšanas pakāpes (19. tabula).

19. tabula.

Izdīgušo kviešu miltu (6% izmalums) diastatiskā spēja.

Diastatiskās spējas noteikšanas metode	Manitoba kvieši, diedzēti stundas				Zviedru kvieši, diedzēti stundas			
	0	18	41	86	0	18	41	86
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Ramzeja	217	238	268	295	217	228	272	290

N. J. Proskurjakovs (7.—30.) pētījis 85% izmaluma miltu diastatisko spēju. Milti izmalti no dažādās pakāpēs izdīgušiem graudiem (20. tabula).

20. tabula.

85% izmaluma miltu diastatiskās spējas atkarībā no graudu izdīgšanas pakāpes.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Diedzēšanas laiks stundās . . .	0	15	36	50	67	72
Diastatiskā spēja pēc Ramzeja .	202,6	170,8	326,6	404,6	573,7	537,7

Proskurjakovs novērojis daudz straujāku diastatiskās spējas pieauguma atkarību no labības diedzēšanas laika nekā Hagberg's. Nesaskaņu galvenie iemesli laikam meklējami diedzēšanas temperatūrā un varbūt labības sugā. Hagberg's pētījis izdiedzētu kviešu miltus, bet Proskurjakova pētīto miltu labības suga aprakstā nav minēta.

R. C. Sherwood's un C. H. Balley's (7.—31.) pētījuši miltu diastatiskās spējas maiņu, sajaucot izdīgušas labības miltus ar neizdīgušas labības miltiem (21. tab.).

21. tabula.

Izdīgušo un neizdīgušo kviešu miltu maisījuma diastatiskā spēja.

Parauga №	Izdīgušo plemaisījums %	Dabīgie cukuri mg 10 g miltu	Diastatiskā spēja pēc Ramzeja
1.	2.	3.	4.
3 dienas diedzētu graudu milti.			
1.	0	22,4	86,4
2.	5	41,6	173,2
3.	10	37,2	222,4
4.	20	45,6	233,6
5.	40	120,4	278,8
5 dienas diedzētu graudu milti.			
6.	5	76,8	237,6
7.	10	102,8	266,4
8.	20	137,6	327,2
9.	40	272,4	385,6

Neizdīgušo graudu (1. paraugs) diastatiskā spēja samērā zema (86,4). Piejaucot šiem miltiem 5% 3 dienas dziedētas labības miltus, diastatiskā spēja dubultojas. Praktiskā diastazes nabadzīgu miltu cepšanas vērtību pacel, piejaucot vajadzīgā daudzumā izdīgušas labības miltus un tā izvairas no dārgu diastazes preparātu lietāšanas.

Latvijas 75% izmaluma kviešu miltiem diastatiskā spēja noteikta pēc Ramzeja metodes. Rezultāti 22. tabulā.

22. tabula.

Diastatiskā spēja 75% izmaluma Latvijas kviešu miltos.

Miltu paraugs	Miltu diastatiskā spēja		Miltu paraugs	Miltu diastatiskā spēja	
	Gaisa sausos miltos	Abs. sausos miltos		Gaisa sausos miltos	Abs. sausos miltos
1.	2.	3.	4.	5.	6.
1.	128,2	150,5	9.	117,6	140,2
2.	128,4	150,5	10.	120,0	142,3
3.	128,5	151,1	11.	128,5	152,8
4.	126,8	148,8	12.	127,9	151,9
5.	124,3	146,5	13.	161,4	191,3
6.	121,3	142,9	14.	124,2	147,2
7.	122,9	144,7	15.	121,3	144,2
8.	121,9	144,3	16.	121,3	144,1
Vidēji . . .	125,2	147,4	Vidēji . . .	127,7	151,75

Kā redzams, 15 miltu paraugiem diastatiskā spēja svārstās no 140,2—152,8, vai vidēji 146,8. Vienam, t. i. 13. miltu paraugam d. sp. ir 191,3 (abs. s. m.), vai par 44,5 vienībām augstāk par pārējo paraugu vidējo skaitli.

Ja salīdzinām 22. un 18. tabulas datus, tad redzam, ka Latvijas kviešu milti diastatiskās spējas ziņā nestāv zem 18. tabulā uzrādītiem ārzemju miltiem. Teikto apstiprina vēl sekojošie (23. tab.) Bliša (Blish) (7.—19.), Sandstedt'a un Platenius'a izpētītie 84 Amerikas cieto kviešu paraugi.

23. tabula.

ZASV Nebraskas štāta cieto kviešu miltu diastatiskā spēja.

Diast. spēja pēc Ramzeja	Paraugu skaits	Diast. spēja pēc Ramzeja	Paraugu skaits
1.	2.	3.	4.
25	2	150	2
50	15	175	1
75	25	200	5
100	19	225	1
125	14	—	—

Redzams, ka no 84 paraugiem tikai 9 diast. spēja ir augstāka par Latvijas miltu vidējo diast. spēju.

Literātūrā diast. spēja uzrādīta ļoti daudziem dažādu valšķu miltu paraugiem, bet tiem nav uzrādīta izmalšanas pakāpe, un tādēļ viņus nevar izlietāt objektīvai salīdzināšanai, izņemot sekojošu Krievijas miltu piemēru (24. tab.) (7.—33.).

24. tabula.

75% izmaluma Krievijas kviešu miltu diastatiskā spēja.

Diastatiskā spēja pēc Ramzeja	Analizēto paraugu skaits
1.	2.
150—200	5
200—250	11
250—300	6
300—350	9
350—400	1
Kopā . . .	33

Kā redzams, šinī gadījumā un gandrīz visos citos Krievijas kviešu miltos, diastatiskā spēja ir augstāka par līdzīga izmaluma Latvijas kviešu miltiem.

Šī darba ērtākas pārskatāmības nolūkā 25. tabulā sakārtots Latvijas miltu analīžu rezultātu kopsavilkums.

25. tabula.

Latvijas 75% izmaluma kviešu miltu analīžu rezultātu kopsavilkums.

Miltu paraugs	Mitrums %	Absolūti sausu miltu sastāvs %						
		Pelni	Cukuri, tieši reducētāji	Cukuri kopā pēc inversijas	Jēl-līpekļi	Skābes grāds	pH	Diastātiska spēja
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1.	14,84	—	—	1,57	37,76	3,26	6,19	150,5
2.	15,14	0,687	0,20	1,68	37,44	3,35	6,23	150,5
3.	14,99	—	—	1,68	38,20	3,38	6,23	151,1
4.	14,79	—	—	1,59	39,48	3,18	6,25	148,8
5.	14,98	—	—	1,69	35,92	3,36	6,25	146,5
6.	15,09	—	—	1,73	38,80	3,34	6,23	142,9
7.	15,16	—	—	1,80	39,64	3,29	6,25	144,7
8.	15,57	—	—	1,63	39,68	3,36	6,26	144,3
9.	16,09	—	—	1,52	39,92	3,44	6,27	140,2
10.	15,69	0,690	0,19	1,64	38,32	3,27	6,28	142,3
11.	15,90	—	—	1,53	35,44	3,28	6,23	152,8
12.	15,80	—	—	—	—	3,29	6,24	151,9
13.	15,62	0,739	0,48	1,52	38,40	3,18	6,35	191,3
14.	15,62	0,683	0,16	1,52	39,68	3,19	6,28	147,2
15.	15,89	—	0,18	1,56	39,92	3,15	6,29	144,2
16.	15,81	—	—	1,52	40,24	2,91	6,27	141,1
Vidējais .	15,43	0,699	0,24	1,61	38,58	3,26	6,25	149,58
Vid. bez 13. par.	—	0,686	0,182	—	—	—	—	146,79

Kopsavilkums.

1. Latvijas 75% izmaluma kviešu miltu 16 paraugos mitrums svārstās no 14,79—16,09%. Saskaņā ar literatūras datiem, tādas mitruma svārstības (1,3%) var ietekmēt maizes piecepuma svārstības par 1,95—2,60%.

2. Izanalizētie milti ar 0,699% (abs. s. m.) vidējo pelnu daudzumu atbilst 75% izmaluma miltiem, izņemot 13. miltu paraugu, kas ar 0,739 (abs. s. m.) pelnu atbilst 77% izmaluma miltiem.

3. Izanalizētos miltos tieši reducētāju cukuru, izteikti kā invertcukurs, ir 0,18%, izņemot 13. miltu paraugu, kam to ir 0,48% (abs. s. m.).

Izanalizētiem miltiem kopējais cukuru daudzums pēc invercijas, arī izteikts kā invertcukurs, ir 1,61% (abs. s. m.).

4. Izanalizētie milti satur vidēji 38,58% jēllipekļa. Latvijas kviešu milti satur vairāk vai tikpat daudz lipekļa, cik dažas šķirnes Amerikas, Anglijas, Estijas un Grieķijas milti, bet mazāk kā Krievijas milti.

5. Izanalizētiem miltiem skābes grāds vidēji ir 3,26 (abs. s. m.), bet pH ir vidēji 6,25. Spriežot pēc skābes grada un pH, izanalizētie milti analizēšanas datumos bij ļoti svaigi.

6. Izanalizēto miltu 15 paraugiem diastatiskā spēja bij vidēji 146,8, bet vienam (13.) paraugam bij 191,3 (abs. s. m.). Diastatiskās spējas ziņā Latvijas 75% izmaluma kviešu milti līdzvērtīgi ZASV Nebraskas štāta kviešu miltiem.

7. Analīzes rezultāti liecina, ka 13. miltu paraugs var būt augstāka izmaluma kā citi paraugi, un bez tam vēl tas satur izdīgušu graudu miltus.

Literatūra.

1. L. A. Auerman. Technologija chlebopečenija. Snabtechizdat. Moskva-Leningrad. 1933.
2. A. N. Rukosujev. Chimija muki. Snabtechizdat. Moskva-Leningrad. 1933.
3. N. P. Kozmina i V. L. Kretovič. Chimija zerna i produktov jevo pererabotki. Snabtechizdat. Moskva-Leningrad. 1935.
4. A. Fornet. Die Theorie der praktischen Brot und Mehlbereitung. 5. Auflage. Berlin.
5. N. S. Pisarev. Chimičeskij analiz muki. Ogiz-Snabtechizdat. Leningradskoje otd. 1934.
6. E. Zariņš. Alkoholiskie dzērieni un to izmeklēšana. Rīgā, 1933.
7. N. P. Kozmina. Biochimičeskije osnovi chlebopečenija. Piščepromizdat. Moskva-Leningrad. 1935.
8. M. P. Neiman. Zerno i chleb. Snabtechizdat. Leningradskoje otd. 1935.
9. Zeitschrift für das gesamte Getreide-, Mühlen- und Bäckereiwesen.
10. Das Mühlenlaboratorium. Leipzig.
11. E. Zariņš. Uztura vielu ķīmija. Rīgā, 1930.

Iesniegts fakultātei 1937. g. 6. oktobrī.

Über die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Lettländischen Weizenmehles mit 75% Ausmahlung.

Von E. Zariņš (*Sarin*) und K. Tenters.

Zusammenfassung.

Es wurden 16 Proben des lettländischen Weizenmehles mit 75% Ausmahlung untersucht. Ihr Feuchtigkeitsgehalt schwankte von 14,79 bis 16,09%, im Mittel 15,43%.

Der Aschegehalt von absolut trockenem Mehl machte 0,69% aus; direkt reduzierender Zucker, berechnet als Invertzucker, 0,18%. Der Gesamtzuckergehalt des untersuchten Mehles betrug nach der Inversion 1,61%, berechnet als Invertzucker (bei absolut trockenem Mehl).

Das untersuchte Mehl enthält im Mittel 38,58% Rohkleber (bei absol. trocken. Mehl). Der Gehalt an Rohkleber ist im lettländischen Weizenmehl größer bzw. ebensogroß wie im amerikanischen, englischen, estländischen und griechischen Weizenmehl, aber geringer als im russischen.

Der Säuregrad des untersuchten Mehles betrug im Mittel 3,26, das pH 6,25.

Die diastatische Kraft von 15 Mehlproben betrug im Mittel 146,8, bei einer Probe 191,3 (absol. trocken. Mehl). Auch hinsichtlich seiner diastatischen Wirkung ist das lettländische Weizenmehl vielen ausländischen Weizenmehlsorten gleichwertig.

Über die Zusammensetzung und die Eigenschaften des
lettländischen Weizenmehls mit 75% Ausmahlung.

Von A. Latsis (Gau) und E. Toppa.

Zusammenfassung.

Es wurden 10 Proben des lettländischen Weizenmehls mit 75% Ausmahlung untersucht. Der Wassergehalt schwankte von 14.75 bis 16.00%, im Mittel 15.41%.

Der Aschegehalt von absolut trockenem Mehl machte 0.89% aus, wobei 0.24% lösliche Asche, 0.65% unlösliche Asche betrug. Der Gesamtstickstoffgehalt des absolut trockenen Mehls betrug nach der Inversion 1.11%, berechnet als Hydratstickstoff (bei absolut trockenem Mehl) 1.06%.

Das untersuchte Mehl enthält im Mittel 88.8% Rohstoffe. Das absolut trockene Mehl (bei 0% Feuchtigkeit) ist im lettländischen Weizenmehl kräftiger bzw. ebensowenig wie im amerikanischen, russischen, estländischen und litauischen Weizenmehl, aber kräftiger als im russischen.

Der Säuregrad des untersuchten Mehls betrug im Mittel 3.26, das pH 6.26.

Die diastatische Kraft von 15 Milligramm Mehl im Mittel 100.3 bei einer Probe 121.3 (absolut trocken Mehl). Auch hinsichtlich seiner diastatischen Wirkung ist das lettländische Weizenmehl vielen ausländischen Weizenmehlsorten überlegen.

Kviešu maizes mīklas rūgšanas intensitātes atkarība no miltu diastatiskās spējas.

Prof. Dr. E. Zariņš un inž. ķīm. K. Tenters.

Literatūrā atrodami dati par miltu diastatisko spēju, kas noteikta pēc Lintnera, Vindiš-Kolbacha, Ramzeja vai Kent-Džonsa metodes. ZASV, Anglijā un SPRS miltu ķīmiķi diastatiskās spējas noteikšanai lieto Ramzeja vai Kent-Džonsa pārveidoto Ramzeja metodi, bet vācieši d. sp. noteic gandrīz tikai pēc Lintnera metodes. Ja d. sp. nosaka pēc Lintnera metodes, tad miltus (25 g) ekstrahē ar destillētu ūdeni, un ar iegūtā ekstrakta dažādiem daudzumiem (no 0,1 līdz 1,0 ccm) iedarbojas uz noteiktu daudzumu (10 ccm 2%) šķīstošās cietes uzduļķojuma, kas ieliets 10 numurētos stobriņos. Pēc tam visos stobriņos ielej noteiktu daudzumu Fēlinga šķīduma un 10 minūtes tur verdošā ūdens vannā. Pēc tam novēro, kurā stobriņā Fēlinga šķīdums pilnīgi reducēts. Ja tas noticis tajā stobriņā, kur pieliet 0,1 ccm ekstrakta, tad miltu diastatisko spēju apzīmē ar 100, bet ja tikai tajā stobriņā, kur pieliet 1,0 ccm, tad d. sp. ir $100 : 10 = 10$.

Nav loģiski, ka ar miltu fermentiem iedarbojas uz miltiem svešu substrātu, t. i. šķīstošo cieti. Bez tam vēl Lintnera metodē d. sp. izsaka ne visai precīzi noteicamos relatīvos skaitļos.

Vindišs un Kolbachs pārveidojuši Lintnera metodi, neskarot metodes pamatprincipus. Vindiša un Kolbacha metodē ar miltu ekstraktu iedarbojas uz šķīstošās cietes šķīdumu. Hidrolizē radušos maltōzi oksidē ar jōda šķīdumu. Pēc izlietotā jōda daudzuma noteic maltōzes daudzumu. Diastatisko spēju izteic maltōzes gramos, ko iegūst no cietes šķīduma, kas hidrolizēts no izvilkuma ar 100 g miltu.

Kā redzams, Vindiša-Kolbacha metodē d. sp. izteic absolūtos skaitļos, un tā ir metodes galvenā priekšrocība, salīdzinot ar Lintnera metodi.

Šinī darbā miltu diastatiskā spēja noteikta pēc Ramzeja metodes. Ramzeja metodē miltu fermenti iedarbojas uz pašu miltu substrātu. Iedarbības rezultātus izteic ar maltozes mg, ko iegūst no 10 g miltu.

Noteicot d. sp. pēc Ramzeja, ņem 20 g miltu, ieber tos 200 ccm mērkolbā, pēdējo ievieto termostatā un uzsilda līdz 27° C. Pēc tam miltiem ar pipeti pielej 100 ccm novārīta, līdz 27° C atdzesēta, destillēta ūdens. Labi sakrata un 1 st. tur termostatā 27° C temperatūrā. Uzduļķojumu pēc katrām 15 minūtēm sakrata. Pēc 1 st. pielej 6 ccm 15% natrija volframāta šķīduma, kas pārtrauc fermentu darbību un nogulsnē olbaltumvielas. Vēl piepilina 8 pilienus konc. H₂SO₄. Tad piepilda kolbu ar uzvārītu, atdzesētu, destillētu ūdeni līdz atzīmei, labi sakrata un filtrē caur sausu filtru.

Maltōzes noteikšanai 300 ccm Erlenneiera kolbā ielej 25 ccm Fēlinga I. (1.—296.)* un 25 ccm Fēlinga II. šķīduma, pielej 25 ccm filtrāta (= 2,5 g miltu). Visu to 3¹/₂—4 minūtēs uzvāra un 2 minūtes vāra. Kolbiņu vārīšanas laikā tur uz asbesta plātnes 6,5 cm caurmēra apaļa cauruma. Zem asbesta plātnes novieto stiepuļu sietiņu. Pēc 2 minūšu ilgas vārīšanas kolbiņā pielej 100 ccm uzvārītu, atdzesētu, destillētu ūdeni un filtrē caur Jēnas filtrtīģeli. Nogulsnes skalo ar karstu ūdeni tik ilgi, kamēr skalojamais ūdens nesatur vara sulfāta. Filtrtīģeli atdzesē, nogulsnes izskalo ar alkoholu un ēteri un žāvē 1 st. ūdens skapī. Dzesē eksi-kātorā, un pēc 1/2 st. sver. Pārbaudes nolūkā vēlreiz žāvē 15 minūtes un sver.

Pēc nosvērtā Cu₂O daudzuma Veina (5.—380.) tabulā noteic maltōzes daudzumu mg, un, to reizinot ar 4, dabū miltu diastatisko spēju pēc Ramzeja.

Vispirms diastatiskā spēja noteikta 16 miltu paraugiem. Rezultāti 1. tabulā.

* Pirmais skaitlis apzīmē Nr. literatūras sarakstā, bet otrais skaitlis lpp. attiecīgā grāmatā vai gadu un Nr. attiecīgam žurnālam.

1. tabula.

Diastatiskā spēja 75% izmaluma Latvijas kviešu miltos.

Miltu paraugs	Miltu diastatiskā spēja pēc Ramzeja		Miltu paraugs	Miltu diastatiskā spēja pēc Ramzeja	
	Gaisa sausos miltos	Abs. sausos miltos		Gaisa sausos miltos	Abs. sausos miltos
1.	2.	3.	4.	5.	6.
1.	128,2	150,5	9.	117,6	140,2
2.	128,4	150,5	10.	120,0	142,3
3.	128,5	151,1	11.	128,5	152,8
4.	126,8	148,8	12.	127,9	151,9
5.	124,3	146,5	13.	161,4	191,3
6.	121,3	142,9	14.	124,2	147,2
7.	122,9	144,7	15.	121,3	144,2
8.	121,9	144,3	16.	121,3	144,1
Vidēji	125,2	147,4		127,7	151,75

Kā redzams, 15 miltu paraugiem d. sp. svārstās no 140,2 līdz 152,8, vai vidēji 146,79. Vienam, t. i. 13. miltu paraugam d. sp. ir 191,3 (ab. s. m.), vai par 44,5 vienībām augstāk par pārējo paraugu vidējo skaitli.

Labi nostādītās maizes rūpniecībās, pagatavojot maizi no miltiem ar zemu diastatisko spēju, mīklas rūgšanas intensitāti pacel, pieliekot miltiem kādu diastazes bagātu preparātu, piemēram, iesala ekstraktu.

Iesala ekstrakta iedarbības noskaidrošanai 9. un 13. miltu paraugam pielikts 1%, 2% un 3% (no miltu svara) iesala ekstrakta, un tad parastā veidā noteikta miltu diastatiskā spēja. Eksperimentiem lietots K/S. „Seeberga dēli“ iesala ekstrakts. To miltiem pieliek šādi. Mērkolbā iesver noteiktu daudzumu iesala ekstrakta un izšķīdina to destillētā ūdenī. Kolbu termostatā 27° C temperatūrā piepilda ar destillētu ūdeni līdz atzīmei. Ar bireti ielej 200 ccm mērkolbā tik daudz iesala ekstrakta šķīduma, lai pēc kolbas piepildīšanas ar dest. ūdeni līdz atzīmei, 100 ccm saturētu 0,2, 0,4 vai 0,6 g iesala ekstrakta. Šādi pagatavotu 0,2, 0,4 un 0,6% iesala ekstrakta šķīdumu ar pipeti, saskaņā ar aprēķinu, pielej miltiem, un tad noteic miltu diastatisko spēju parastā kārtībā. Atlikušo (0,2, 0,4 vai 0,6%) iesala ekstrakta šķīdumu atšķaida ar destillētu ūdeni 1 : 1, un šim šķīdumam parastā kārtā noteic diastatisko spēju.

Izdarot 2. tabulā uzrādītos atskaitījumus, redzam iesala ekstrakta fermentatīvo iedarbību, kas izteikta kā miltu diastatiskās spējas pieaugums.

2. tabula.

Miltu diastatiskās spējas atkarība no iesala ekstrakta piedevas.

	Diastatiskā spēja pēc Ramzeja
9. miltu paraugam ar 2 ⁰ / ₀ iesala ekstrakta piedevu	251,8
Iesala ekstrakta piedevai	97,5
Starpība I	154,3
9. miltu paraugam ar 1 ⁰ / ₀ iesala ekstrakta piedevu	180,8
Iesala ekstrakta piedevai	38,8
Starpība II	142,0
I starpība	154,3
II starpība	142,0
I un II starpības starpība	12,3
Miltu paraugam (III)	117,6
Starpība starp II un (III)	24,4

No 2. tabulas redzams, ka 9. miltu paraugam ar iesala ekstrakta piedevu 1% apmērā (no miltu svara), diastatiskā spēja uz fermentu lēses pieaugusi par 24,4 vienībām, bet ar 2% ies. ekstr. pied. diastatiskā spēja pieaugusi par (12,3+24,4=) 36,7 vienībām.

Analogi mēģinājumi izdarīti ar 13. miltu paraugu un iegūti 3. tabulā ievietotie dati.

No 3. tabulas redzam, ka, ja 13. miltu paraugam pieliek iesala ekstraktu 1% no miltu svara, tad, pateicoties iesala ekstrakta fermentu iedarbībai, miltu diast. spēja pieaug par 14,7 vienībām. Ja pieliek 2% ies. ekstr., tad pieaug par (14,7+12,9=) 27,6 vienībām, bet ar 3% piedevu pieaug par (14,7 + 12,9 + 14,9 =) 42,5 vienībām. Kā redzams, diastatiskā spēja pieaug kā 14,7 : 27,6 : 42,5, jeb tuvināti kā 1 : 2 : 3, t. i. tāpat, kā pieaug iesala ekstrakta piedeva miltiem.

3. tabula.

Miltu diastatiskās spējas atkarība no iesala ekstrakta piedevas.

	Diastatiskā spēja pēc Ramzeja	
13. miltu paraugam ar 3 ⁰ / ₀ iesala ekstrakta piedevu	362,0	
iesala ekstrakta piedevai	158,1	
Starpība I	203,9	203,9
13. miltu paraugam ar 2 ⁰ / ₀ iesala ekstrakta piedevu	294,4	
iesala ekstrakta piedevai	105,4	
Starpība II	189,0	189,0
I un II starpības starpība		14,9
Starpība II		189,0
13. miltu paraugam ar 1 ⁰ / ₀ iesala ekstrakta piedevu	228,5	
iesala ekstrakta piedevai	52,4	
Starpība III	176,1	176,1
II un III starpības starpība		12,9
Starpība III		176,1
13. miltu paraugam (IV)		161,4
Starpība starp III un (IV)		14,7

Pieliekot 13. miltu paraugam 5 minūtes vārītu iesala ekstrakta šķīdumu (tādā pašā daudzumā kā iepriekšējā mēģinājumā), at-rasti 4. tabulā sakārtotie rezultāti.

Ar novārīta iesala ekstrakta piedevu miltu diastatiskā spēja uz fermentu iedarbības lēses augusi kā 13,7 : 21,6 : 23,8, jeb kā 1 : 1,57 : 1,73, kamēr iepriekšējā gadījumā, t. i. ar neuzvārīta iesala ekstrakta piedevu auga kā 1 : 1,88 : 2,89. Eksperiments liecina, ka 5 minūtes ilga vārīšana pilnīgi neiznīcina amilolitisko fermentu iedarbības spēju.

13. miltu paraugam vēl pielikts diastazes pulveris (Diastase. K. Merck.) $\frac{1}{2}$ ⁰/₀ no miltu svara un tad noteikta diastatiskā spēja parastā kārtā. 13. miltu parauga diastatiskā spēja bez piedevām bija 161,4, bet ar $\frac{1}{2}$ ⁰/₀ diastazes piedevu bija 211,5. Diast. spēja pieaugusi par 50,1 vienību vai par 31,03%.

4. tabula.

Miltu diastatiskās spējas atkarība no uzvāritā iesala ekstrakta piedevas.

	Diastatiskā spēja pēc Ramzeja	
13. miltu paraugam ar 3 ⁰ / ₀ uzvāritā iesala ekstrakta piedevu	346,8	
Uzvārita iesala ekstrakta piedevai	161,6	
Starpība I	185,2	185,2
13. miltu paraugam ar 2 ⁰ / ₀ uzvāritā iesala ekstrakta piedevu	289,1	
Uzvārita iesala ekstrakta piedevai	106,1	
Starpība II	183,0	183,0
I un II starpības starpība		2,2
Starpība II		183,0
13. miltu paraugam ar 1 ⁰ / ₀ uzvāritā iesala ekstrakta piedevu	227,7	
Uzvārita iesala ekstrakta piedevai	52,6	
Starpība III	175,1	175,1
II un III starpības starpība		7,9
Starpība III		175,1
13. miltu paraugam (IV)		161,4
Starpība starp III un (IV)		13,7

Loeb's (4.—14.) izpētījis, ka diastatisko fermentu darbības optimālā temperatūra ir 62,5° C. 27° C temperatūrā tā ir 23,5 reizes vājāka kā optimālā (62,5° C) temperatūrā.

Kā 3. un 4. tabulas rezultāti rāda, iesala ekstrakts un diastaze arī 27° C temperatūrā fermentatīvi manāmi paceļ miltu diastatisko spēju.

Mīklas rūgšanas intensitāti noteic ar mīklas tilpuma pieaugumu vai ar izdalītās oglekļa dioksīda daudzumu. Pirmais paņēmieni neatspoguļo pareizi rūgšanas intensitāti, jo mīklā palikušais CO₂ atkarīgs no mīklas konsistences, lipekļa īpašībām u. c. ārējiem apstākļiem. Bez tam grūti izsekot mīklas tilpuma maiņām un grūti nolasīt mīklas ikreizējo tilpumu, jo mīklas menisks raudzēšanas traukā izveidojas dažādi, atkarībā no mīklas konsistences u. c. apstākļiem.

Šinī darbā 4 miltu paraugu mīklām rūgšanas intensitāte noteikta ar mīklas tilpuma maiņu. Rezultāti ievietoti 5. tabulā.

5. tabula.

Mīklas rūgšanas intensitātes atkarība no miltu diastatiskās spējas.

Mīklas tilpuma pieaugums rūgšanas laikā ccm	Miltu diastatiskā spēja
1.	2.
670	228,2
690	228,4
715	228,5
730	226,8

Kā no 5. tabulas datiem redzams, rūgšanas intensitāte pieaugusi diezgan strauji, kamēr diast. sp. pieaugusi ļoti mazā mērā, bet 4. mēģinājumā pat kritusi. Šīs metodes rezultātiem piemīt gaļējuma raksturs, un tādēļ metode nav lietojama.

24 mīklas paraugiem noteikta rūgšanas intensitāte ar atdalīto CO₂ daudzumu. Kā iepriekšējiem, tā arī šiem mēģinājumiem mīkla samīcīta graduētā stikla cilindrā (1. zīm.). Mīkla visiem mēģinājumiem pagatavota no 100 g miltu, 1 g sāls, 3 g rauga, destillēta ūdens un pārējām 6. tabulas 3. ailē uzrādītām piedevām. Mīkla raudzēta termostatā 3 st., 30° C temperatūrā.

Mīklas raudzēšanai lietots A/S. „A. Volfšmidt“ presētais raugs. Tas glabāts ne ilgāk par 7 dienām ledusskapī +2 līdz +4° C temperatūrā. N. A. L o s e v s (3.—51.) izpētījis rauga spējas atkarībā no rauga glabāšanas ilguma ledusskapī +1 līdz +1,5° C temperatūrā. Viņš atradis, ka raugam bijusi pilnīgi vienāda raudzēšanas spēja pirms un pēc 5 dienu glabāšanas minētā (+1 līdz +1,5° C) temperatūrā.

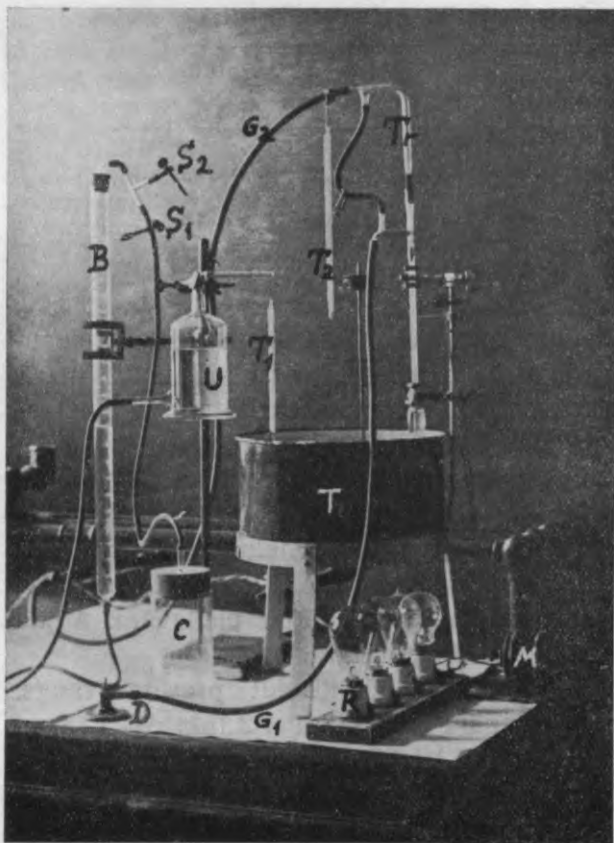
Miltiem ar 15% mitruma pielej 58 ccm ūdens, bet sausākiem vai mitrākiem miltiem ūdens daudzumu attiecīgi palielina vai samazina. Piemēram, miltiem ar 16% mitruma mīklas iejaukšanai vajadzīgo ūdens daudzumu aprēķina pēc formulas:

85 g miltu sausnei jāpielej 58 ccm ūdens

84 „ „ „ „ „ x „ „

$$x = \frac{84 \cdot 58}{85} = 57,32 \text{ cm.}$$

100 g miltu ielej stikla cilindrā (sk. 1. zīm.) un silda 1 st. termostatā 30°C temperatūrā. Tāpat sasilda arī rauga uzduļķojumu un cukura un sāls šķīdumu. 3 g rauga uzduļķo stobriņā kopā ar



- T termostats.
- T₁ termometrs ūdens temperatūras mērīšanai.
- T₂ termometrs gaisa temperatūras mērīšanai.
- Tr Ksilola termoregulātors.
- C trauks mīklas raudzēšanai.
- B birete CO₂ nolaišanai.
- S₁ spaile CO₂ nosprostojšanai.
- S₂ spaile CO₂ izlaišanai.
- U ūdens trauks ar ūdeni līmeņa regulēšanai biretē.
- D Bunzendeģļa pamats.
- M elektromotors ūdens maisīšanai.
- R lampu reostats.
- G₁ G₂ deggāzes vadi.

1. zīm.

Termostats ar gazometru un mīklas raudzēšanas trauku.

22,5 ccm ūdens (4.—228.), bet cukuru vai iesala ekstraktu un sāli izšķīdina stobriņā ar 23,14 ccm ūdens.

Sasildītiem miltiem pielej cukura un sāls šķīdumu, rauga uzduļķojumu un atlikušā ūdens [piem., $58 - (22,5 + 23,14) = 12,36$] daudzumu, ko iepriekš izmanto stobriņu izskalošanai. Katrā stobriņā vidēji paliek 0,2 g, resp. 0,2 ccm, skalojamā ūdens, un tādēļ mīk-

lai pieļeamam ūdens daudzumam pieļej klāt vēl 0,4 ccm. Piemēram, lai iekļautu mīklu no miltiem ar 16% mitruma, bīretē iemērī 57,72 ccm ūdens (57,32 + 0,40).

Mīkla sagatavota un raudzēta pēc K r e s a (amerikāņu) metodes (4.—228). Mīklu stikla cilindrā samīca ar porcelāna karoti. Pēdējo un tāpat cilindra sienas atbrīvo no mīklas ar kaula lāpstīņu. Mīklas sagatavošana un samīcīšana ilgst 5—7 minūtes. Cilindru ar mīklu ievieto termostatā (sk. 1. zīm.) un noslēdz ar gāzometram pievienotu gumijas aizbāzni. Attaisa gāzometra pievada noslēdzēja spaiļes S_1 un S_2 , nostāda bīretē ūdens līmeni uz 0, aiztaisa spaiļi S_1 un tūliņ nolasa laiku; tad aiztaisa spaiļi S_2 , bet attaisa S_1 un sāk noteikt rūgšanas intensitāti.

Mīklu raudzē 3 st., starpā 2 reizes samīcot. Pirmo reizi samīca pēc 105 minūtēm, bet otro reizi pēc 50 minūtēm. Mīca ar porcelāna karoti. Raudzēšanas trauku mīklas samīcīšanas laikā atvieno no gāzometra vienmēr uz 3 minūtēm. Rūgšanā atdalīto CO_2 daudzumu nolasa pēc katrām 20 minūtēm. Vienīgi rūgšanas sākumā un pēc katras samīcīšanas to dara pēc 25, 10 un 5 minūtēm.

Termostata temperatūru rēgulē ar ksilola-dzīvsudraba termoregulātoru. Temperatūras svārstības nepārsniedz $\pm 0,1^\circ C$.

Gaisa temperatūru nolasa pirms katras CO_2 nolasīšanas gāzometra bīretē. Barometra spiedienu nolasa katra darba sākumā. Nolasītos CO_2 daudzumus reducē uz normālapstākļiem (0° , 760 mm). Rūgšanas intensitātes novērojumi sakārtoti 6. tabulā.

N. K o z m i n a (4.—82.), pētot rūgšanas intensitāti, neievēro pirmo CO_2 nolasījumu. Šādu rīcību viņa motivē ar to, ka raudzēšanas sākumā mīkla termostatā sasilstot nevienādi un tādēļ visos gadījumos neatdaloties rūgšanas patiesai intensitātei proporcionāli CO_2 daudzumi. Šinī darbā novērots, ka, pagatavojot mīklu no $30^\circ C$ temperatūrā sasildītām izejvielām, var pirmo nolasījumu skaitīt līdz.

Darbā novērots minimālais gaisa spiediens 735 mm un maksimumālais spiediens 768 mm, bet minimālā gaisa temperatūra $18,2^\circ C$ un maksimumālais gaisa temperatūra $23,9^\circ C$. Vienam un tam pašam rūgšanas mēģinājumam galējos apstākļos nolasītie rezultāti, reducēti uz normālapstākļiem (0° , 760 mm), stipri atšķiras. Piemēram, ja 6. tabulas 1. mēģinājuma rezultātu 832,5 ccm pieved normālap-

11.	3,0 g iesala ekstrakts „See-berga dell“	59,0	77,0	64,0	71,5	99,5	57,0	113,5	116,0	31,0	120,0	808,5
		54,62	71,27	59,24	66,18	92,08	52,59	104,7	107,0	28,50	110,4	746,58
12.	2,5 g cukurs	62,0	100,5	113,5	118,0	104,0	48,5	88,5	88,0	24,0	92,5	839,5
		57,24	92,76	104,6	108,9	96,01	44,70	81,56	81,12	22,09	83,95	772,93
13.	2,5 g cukurs	71,0	103,5	105,0	115,0	102,0	47,5	86,5	89,0	23,5	92,0	835,0
		66,16	96,42	97,83	107,2	95,04	44,19	80,46	82,79	21,83	85,45	777,37
14.	bez cukura	39,0	58,5	53,5	86,0	113,0	58,5	121,0	125,0	32,5	121,5	808,5
		36,73	55,09	50,39	80,98	106,4	55,00	113,8	117,5	30,51	114,0	760,40
15.	1,0 g iesala ekstrakts „A/S. Wolfschmidt“	46,0	65,5	58,5	87,5	116,0	62,0	124,5	125,5	33,0	128,0	846,5
		43,23	61,53	54,98	82,22	109,0	58,16	116,8	117,7	30,90	119,9	794,42
16.	2,0 g iesala ekstrakts „A/S. Wolfschmidt“	47,0	74,0	64,0	75,0	132,0	63,5	127,5	128,5	33,5	132,0	877,0
		43,95	69,20	59,85	70,15	123,4	59,20	118,9	119,8	31,17	122,8	818,42
17.	3,0 g iesala ekstrakts „A/S. Wolfschmidt“	50,0	79,5	69,0	68,5	128,0	62,5	128,0	127,0	33,5	130,0	876,0
		47,08	74,85	64,97	64,49	120,5	58,73	120,3	119,3	31,41	121,9	823,53
18.	2,5 g cukurs	54,0	92,5	107,0	115,5	99,5	50,5	92,5	92,0	24,0	98,0	825,5
		51,12	87,56	101,3	109,3	94,19	47,72	87,40	86,94	22,68	92,60	780,81
19.	Bez cukura	26,5	49,0	49,0	73,5	104,0	62,5	114,0	115,5	29,0	104,0	727,0
		25,01	46,17	46,14	69,21	97,9	58,70	107,5	108,1	27,02	97,12	682,87
20.	1,0 g maltoze	27,5	53,0	52,0	79,0	102,5	52,5	111,0	113,0	31,0	114,5	736,0
		25,44	49,01	48,08	73,03	94,69	48,49	102,4	104,5	28,66	105,4	679,70
21.	2,0 g „	23,5	52,5	52,5	75,0	103,5	57,0	116,0	117,5	31,5	119,0	748,5
		21,13	47,11	47,08	67,23	92,70	51,06	103,9	105,2	28,21	106,5	670,12
22.	2,5 g „	22,0	55,0	54,0	73,5	102,5	55,5	113,0	116,0	30,0	118,5	740,0
		20,06	50,17	49,22	67,01	93,24	50,52	102,8	105,5	27,29	107,6	673,41
23.	0,5 g diastaze	41,5	51,0	50,5	52,0	122,0	57,5	117,0	119,5	31,0	119,0	761,0
		38,90	47,79	47,33	48,73	114,4	53,89	109,5	111,9	29,01	111,4	712,85
24.	2,5 g cukurs	56,0	93,0	106,0	108,5	101,5	49,5	84,5	85,0	23,0	88,0	795,0
		51,76	85,72	97,81	99,95	93,48	45,55	77,76	78,25	21,14	80,81	732,23

161,4

228,5

294,4

362,2

121,3

stākļiem, izejot no 768 mm un 18,2° C un 735 mm un 23,9° C, tad dabūjam 740,4 ccm un 788,9 ccm. Šie skaitļi savā starpā atšķiras par 6,55%.

No teiktā izriet, ka, nosakot rūgšanas intensitāti, atdalītā CO₂ daudzums vienmēr jāreducē uz normālapstākļiem. K o z m i n a u n citi, kas savus darbus publicējuši, operē galvenā kārtā tikai ar parastos apstākļos nolasītiem CO₂ daudzumiem.

6. tabulas skaitļi rāda, ka 9., 11., 13. un 16. miltu paraugu mīklām bez lieka cukura piedevas rūgšanas intensitāte aug tāpat kā miltu diastatiskā spēja (sk. 7. tabulu).

7. tabula.

Rūgšanas intensitātes atkarība no miltu diastatiskās spējas.

Miltu paraugs	Miltu diastat. spēja pēc Ramzeja (abs. sausiem miltiem)	Rūgšanas intensitāte CO ₂ ccm	Piezīmes
1.	2.	3.	4.
9.	140,6	675,9	Mikla pagatavota no 100 g miltu, apm. 58 ccm ūdens, 1 g sāls un 3 g rauga.
16.	144,3	682,8	
11.	152,8	746,4	
13.	191,3	760,4	

4., 5., 9., 11., 13. un 16. miltu paraugu mīklas ar 2,5 g cukura piedevu uzrāda 8. tabulā atzīmētās rūgšanas intensitātes.

8. tabula.

Rūgšanas intensitātes atkarība no miltu diastatiskās spējas. Mīklai pielikts cukurs.

Miltu paraugs	Miltu diastat. spēja pēc Ramzeja (abs. sausiem miltiem)	Rūgšanas intensitāte CO ₂ ccm	Piezīmes
1.	2.	3.	4.
9.	140,6	753,0	Mikla pagatavota kā iepriekš, tikai vēl pielikts 2,5 g cukura.
16.	144,3	732,2	
5.	146,5	742,7	
4.	148,8	754,8	
11.	152,8	772,9	
13.	191,3	780,8	

No 8. tabulas datiem redzam, ka mīklai ar 2,5% cukura piedevu rūgšanas intensitāte aug tāpat, kā aug miltu diastatiskā spēja. Apskatītā piemērā vienīgais izņēmums ir 9. miltu parauga mīklas rūgšanas intensitāte, kas ir nesamērīgi augsta.

No 6. tabulas 12., 13., 18. un 24. mēģinājuma redzam, ka mīkla ar cukura piedevu rūgst raudzēšanas sākumā intensīvāki kā beigās (7. ailes nolasījumi). Tas tādēļ, ka raugs raudzēšanas sākumā izlieto galvenā kārtā klātpielikto cukuru, bet raudzēšanas beigās iztieks ar čukuru, kas rodas cietei šķeļoties.

9., 11. un 13. miltu parauga mīklai pielikts 1, 2 un 3% iesala ekstrakta. Pēdējais pirktiņš veikalā. Pagatavošanas datums nav ziņāms. K/S. „Seeberga dēli“ iesala ekstrakta 1—3% piedeva 9. miltu parauga mīklai maz pacēlusī rūgšanas intensitāti, bet 11. miltu parauga mīklai to pat pamazinājusi (sk. 6. tab. 3.—6. un 8.—11. mēģ.).

Šī savādā parādība grūti izskaidrojama, jo tas pats iesala ekstrakts palielinājis miltu diastatisko spēju (sk. 2.—4. tab.), un tādēļ arī rūgšanas intensitātei vajadzēja pieaugt līdz ar mīklai pieliktā iesala ekstrakta daudzumu.

A/S. „Volfšmidt“ iesala ekstrakta piedeva 13. miltu parauga mīklai palielinājusi rūgšanas intensitāti proporcionāli pieliktam ekstrakta daudzumam (sk. 6. tab. 14.—17. mēģinājumus).

Jādomā, ka K/S. „Seeberga dēli“ iesala ekstrakts satur kādu vielu, kas traucē rauga vai miltu fermentu darbību.

Arī maltōzes 1—3% piedeva 16. miltu parauga mīklai nav palielinājusi, bet gluži pretēji, ir pamazinājusi mīklas rūgšanas intensitāti. Liekas, ka eksperimentos lietotā raugā nav maltōzes, un bez tam vēl, varbūt, eksperimentos lietotā maltōze satur kādu raugam vai miltu fermentiem kaitīgu vielu.

16. miltu parauga mīklas rūgšanas intensitāti jūtami pacēlusī 1/2% diastazes piedeva (sk. 6. tab. 23. mēģ.), kaut gan raudzēšanas temperatūra bijusi stipri zem diastazes darbībai optimālās temperatūras.

6. tabulas 6. ailes nolasījumi visos mēģinājumos, izņemot 12., 13., 18. un 24., ir mazāki kā 5. un 7. ailē. Tas liecina, ka pirmās stundas beigās rūgšana atslābusi. Līdzīgu parādību novērojusi arī N. K o z m i n a (4.—83.). Viņa šo parādību izskaidro vai nu ar rauga pagurumu, vai arī ar amilolītisko fermentu gausu darbību dar-

ba sākumā. Kozminas izteiktā pirmā iespējamība, t. i. rauga pagurums, atkrīt, jo 12., 13., 18. un 24. mēģinājumos, t. i. visos mēģinājumos, kad mīklai bijis pielikts cukurs, raugs šinī laikā nav izrādījis paguruma pazīmes. Tā tad atliek tikai domāt, ka raugs rūgšanas sākumā enerģiski izmanto mīklā gatavos cukurus, bet vēlāk, kad gatavie cukuri izmantoti, fermenti vēl nav pārdzīvojuši inkubācijas jeb indukcijas periodu un nespēj pietiekošā mērā hidrolizēt cieti.

Secinājumi.

1. Rūgšanas intensitāte dažādu miltu mīklām ar 3% rauga pielikumu aug tāpat kā mīklās iejaukto miltu diastatiskās spējas.

2. Rūgšanas intensitāte dažādu miltu mīklām ar 3% rauga un 2,5% cukura pielikumu aug tāpat kā mīklās iejaukto miltu diastatiskās spējas.

3. A./S. „Volfšmidt“ raugs vāji pārraudzējis maltōzi, vai arī, varbūt, maltōze saturējusi rauga darbībai kaitīgus piemaisījumus.

4. K/S. „Seeberga dēli“ iesala ekstrakta (1—3%) piedeva negatīvi ietekmējusi rūgšanas intensitāti.

5. A./S. „Volfšmidt“ iesala ekstrakts pozitīvi ietekmējis rūgšanas intensitāti.

6. Mīklas rūgšanas intensitāte pirmās stundas beigās atslābst, izņemot gadījumus, kad mīklai pielikts cukurs (2,5% no miltu svara).

7. Mīkla ar iesala ekstrakta piedevu visintensīvāki rūgst trešā stundā (sk. 6. tab. 10., 11. un 13. aili).

8. Mīkla ar cukura piedevu visintensīvāki rūgst 1. stundas beigās (sk. 6. tab. 6. un 7. aili).

9. Nosakot rūgšanas intensitāti, atdalītā CO₂ daudzums vienmēr jāreducē uz normālapstākļiem.

Literatūra.

1. J. Robeznieks. Par jōdometriskām metodēm piena cukura noteikšanai pienā un piena preparātos. L. Ū. R. Ķīmijas fakultātes serija II.
2. Zeitschrift für das gesamte Getreide-Mühlen und Bäckereiwesen.
3. Materiali k biochemiķeskomu izučeņiju pšēņici v svezi s jego mukomoļnimi i chlebopekarnimi kačestvami. Pod redakciei prof. P. A. Kozmina. Snabtechizdat. Moskva-Leningrad. 1933.
4. N. P. Kozmina. Biochimiķeskije osnovi chlebopečeņija. Pisčepromizdat. Moskva-Leningrad. 1935.
5. E. Zariņš. Uztura vielu ķīmija. I. daļa. Rīgā. 1930.

Iesniegts fakultātei 1937. g. 6. oktobrī.

Sekstlapu papardes ekstrakts.

J. Maizite.

I. Ievads.

Sekstlapu paparde, *Nephrodium cristatum* (L) Michx, vai *Dryopteris cristata* (L) vai *Aspidium cristatum*, sastopama pie mums samērā reti. Diezgan daudz šīs papardes es atradu Asaros tur, kur Slokas virzienā mājas jau beidzas, starp jūrmali un dzelzceļu, pa daļai arī pāri dzelzceļam, Lielupes pusē, tikai neattālinoties no dzelzceļa. Šeit es ievācu paraugus vairākus gadus no vietas, kā arī kādreiz lielāku daudzumu zemes stumbru tuvākai izmeklēšanai. Šai apvidū aug arī īstā ēršķlapu paparde un tās bastardi ar sekstlapu papardi.

Bez Asariem es sastapu Latvijā šo papardi vēl tikai piecās vietās: netālu no Valmiermuižas, pie Ozolu stacijas (Valmiera-Ainaži), Jaungulbenes mežā, pie Kokmuižas Spričiem un Latgales Sekstos.

Sekstlapu papardes aug galvenā kārtā tur, kur lapu krūmi pāriet mitrā pļavā. To lapām ir līdzība ar melnās papardes lapām, tikai tās ir mazākas un daudz šaurākas un slaidākas par oficiņālās melnās papardes lapām, plūksnoti dalītas. Sporu lapas ir apmēram divreiz garākas par pārējām lapām, kas parasti stipri noliektas uz sāniem. Lapas ir stipri trauslas. Tās nav grūti izšķīrāmas no abu ēršķlapu paparžu lapām un arī uzmanīgam novērotājam no melnās papardes lapām. Sekstlapu papardes zemesstumbri ir visā visumā nelieli ar samērā retām lapu kātu atliekām, un tamdēļ tos var viegli atšķirt jau pēc ārējā izskata no melnās un platās ēršķlapu paparžu zemes stumbriem, kas ir ievērojami lielāki ar bieži sablīvētām lapu kātu atliekām, kuŗas pie tam vēl

ir bagātīgi pārklātas ar gaiši (melnā paparde) vai tumši (platā ēršķlapu paparde) brūnām zvīņām. Turpretim īstās ēršķlapu papardes zemes stumbri pēc ārējā izskata ir ļoti līdzīgi sekstlapu papardes zemes stumbriem. Arī abu šo paparžu zvīņas ir ļoti līdzīgas, ieapaļas. Atšķiršanai varētu izlietot to apstākli, ka uz sekstlapu papardes zemes stumbriem lapas atrodas retāki, nekā uz īstās ēršķlapu papardes zemes stumbriem, un ka sekstlapu papardes zemes stumbri ir visā visumā samērā mazāki par ēršķlapu papardes zemes stumbriem. Dažreiz tomēr abu paparžu droga lieluma ziņā ne ar ko neatšķiras un tamdēļ zemes stumbrus bez lapām pēc ārējā izskata vien ir grūti izšķirt. Saprotams, ka jau pavisam grūti ir izšķirt abu paparžu bastarda zemes stumbrus no mātes augu zemes stumbriem.

Zināmus aizrādījumus par zemes stumbra augu varam gūt aplūkojot zvīņas mikroskopā. Savā laikā L a u r é n s¹ ir aizrādījis uz šo zvīņu dziedzerīšu nozīmi paparžu zemes stumbra diagnosticēšanā. No viņa darba tomēr nav redzams, vai būtu kāda starpība starp īstās ēršķlapu un sekstlapu zvīņu dziedzerīšiem. Izrādās, ka zināma starpība tomēr ir, jo īsto ēršķlapu paparžu zvīņu malas ir samērā bagātas ar maziem apaļiem dziedzerīšiem un pati zvīņa, kamēr vēl jauna, beidzas ar vienu dziedzerīti gaŗa kātiņa galā; vēlāk šis dziedzerītis nokrīt un tā kātiņš sažūst diega veidojumā. Sekstlapu paparžu zemes stumbra zvīņām uz malām dziedzerīšu maz un tie paši ir maziņi. Aplūkojot mikroskopā 30 no dažādiem zemes stumbriem ņemtās zvīņas, apmēram pusei bija tikai pa vienam dziedzerīšam.

Tā tad zināmas atšķiršanas pazīmes ir, bet ja gribam droši būt par izejmateriāla pareizību, tad sekstlapu papardes zemes stumbri ir jāievāc vai nu pašam, vai arī jāredz kopā ar vismaz vienu lapu, un tamdēļ es ievācu visus izmeklētos sekstlapu zemes stumbrus pats.

Latvijā jau vairāk kā 100 gadus lieto Valmieras paparžu ekstraktu, kas pēc autora pētījumiem tiek pagatavots nevis no visur oficinālās melnās, bet īstās ēršķlapu papardes zemes stumbriem. Ja nu šie zemes stumbri ir ļoti līdzīgi sekstlapu papardes zemes

¹ Schweiz. Wochenschrift für Chemie und Pharmazie 1896. g. Nr. 48.

stumbriem, un tamdēļ var tikt samaisīti viens ar otru, tad bija interesanti noskaidrot vispārīgi pēdējās papardes ēteriskā ekstrakta sastāvu un iedarbību, lai no tā varētu taisīt slēdzienus par sekstlapu papardes ekstrakta pielietošanu dziedniecībā, kā arī par to, kā šīs papardes nejaušs piemaisījums varētu atsaukties uz oficiņālā ekstrakta iedarbību. Šim mērķim vispirms tika noteikts ievāktu paraugu ekstraktīvo vielu saturs un pēdējo iedarbība ķīmiski un bioloģiski, pēc kam arī izdarīti daži mēģinājumi, lai noskaidrotu ekstrakta sastāvu.

2. Sekstlapu papardes zemes stumbru labvērtības noteikšana.

Labvērtības noteikšanai manis paša salasītos zemes stumbrus vispirms atbrīvojām no saknēm un lapām, atstājot tikai lapu kātu atliekas pie zemes stumbra, no tām vecākās tikai tiktālu, cik tās vēl bija zaļas. Tad notīrītos zemes stumbrus žāvējām zemā temperatūrā, atbrīvojām no zvīņām un pārvērsām rupjā pulverī.

Pēdējā vispirms tika noteiktas ekstraktīvās vielas, ko izdarījām Soksleta aparātā ar ēteri. Ēteris tika nodalīts uzmanīgi, sildot uz ūdens vannas, pēc kam ekstraktā tika noteikts jēlfilicīns un izdarīta bioloģiskā novērtēšana.

Iegūtiem sekstlapu papardes ekstraktiem bija pa lielākai daļai līstoša svaiga medus konsistence: tāda, kāda parasti mēdz būt oficiņālajam melnās papardes ekstraktam. Tikai dažos gadījumos iegūtam ekstraktam bija ziedei līdzīga konsistence, gandrīz tāda, kāda mēdz būt īstās ēršķlapu papardes (Valmieras) ekstraktam. Šādā gadījumā ekstrakta iznākumi bija lielāki par parastiem un arī to iedarbība lielāka.

Interesanti atzīmēt, ka pie abu paparžu (t. ir sekstlapu un īstās ēršķlapu) bastardiem var sastapt visas ekstrakta konsistences pārmaiņas, sākot no līstošās sekstlapu līdz biežai īsto ēršķlapu, pie kam arī iedarbība attiecīgi pieaug. Jēlfilicīna noteikšanu izdarījām pēc otrās Frommes metodes tādā modifikācijā, kādā tā uzņemta Šveices farmakopejas IV. izdevumā. Šī metode ir atzīta pēc būtības par visparocīgāko jēlfilicīna noteikšanas metodi, bet ir celti daži iebildumi attiecībā uz tās izvešanas kārtību. Cik tālu šie iebildumi bija celti līdz 1925. gadam, pie tā esmu pakavējies

kādā iepriekšējā rakstā². Vēlākā laikā par šo jautājumu ir interesējušies vēl Flück's³, Peyer's⁴, Frerich's⁵, Bümming's⁶ un Reichert's⁷. Šie autori ir nodarbojušies galvenā kārtā ar jautājumu, cik īsti būtu jāņem ekstrakta barija hidroksida šķīduma galīgai noteikšanai, bet kad uzmanīgi salīdzina autoru pievestos skaitļus, tad jānāk pie slēdziena, ka pirmatnējā metode var dot labi salīdzināmus datus. Tā kā pēc tās bija jau iesākts strādāt, tad arī turpināju noteikt pēc tās pašas metodes, jo vairāk tamdēļ, ka gandrīz visas agrākās noteikšanas izdarītas pēc šīs metodes, kas arī bija uzņemta vairākās farmakopejās. Tagad gan ir dažu farmakopeju noteikšanas metodēs izdarīti nelieli skaitļu grozījumi, bet pēc jaunām jēlfilicīna noteikšanas variācijām ir izdarīts pagaidām maz publicētu ziņojumu. Bez tam vajadzības gadījumā var arī vienkārši pārrēķināt veco noteikšanu skaitļus uz jauniem un otrādi.

Pēdējā laikā J. Stamm's un P. Schiffer's⁸ ir piemērojuši Frommes jēlfilicīna noteikšanas metodi arī tauku un sveķu noteikšanai, bet neesmu šo metodi pielietojis sekstlapu papardes ekstrakta novērtēšanai.

Bioloģisko noteikšanu izdarījām pēc autora jau agrāk izstrādātās metodes⁹ šādi.

Vispirms pagatavojām no 1 g pārbaudāmā ekstrakta un 1 g Arabijas gumijas ar destillēto ūdeni 20 g emulsijas. Šo emulsiju piepilina 100 cm³ parastā ūdens, labi sakrata, un tad šai šķīdumā ieliek zivtiņu. Novēro laiku, kādā nobeidzas zivtiņa. Tabulā ir

² Pētījumi par ārstniecībā lietojamām Latvijas papardēm un viņu preparātiem. L. Ū. raksti, XII. 1925., 610.

³ Trav. des labor. de mat. méd. et de pharm. galén. T. XVIII. (1927.).

⁴ Apoth. Zeitung. 41 (1926), 424; Jahresber. Caesar & Loretz 1926, 21.

⁵ Apoth. Zeitung. 42 (1927), 859.

⁶ Apoth. Zeitung. 42 (1928), 859.

⁷ Zentralblatt für Pharmaz. 25 (1929), 445.

⁸ Ueber Wert- und Frischezustandsbestimmung der Filixdrogen resp. Filixekstrakte. 1934. Pēc laipni piesūtīta atsevišķa novilkuma.

⁹ Latv. Farmac. žurn. 2 (1924.), 319.

Latv. Univers. raksti XII (1925.), 619.

Ievāko sekstlapu papardes zemes stumbru labvērtības noteikšanas rezultāti.

Ievākšanas laiks : gads un mēnesis	Ievākšanas vieta	Ekstrakts %	Jēfificina daudzums droga %	Jēfificina daudzums ekstraktā %	Bioloģ. no- teikšana : g ekstrakta	Mitrums %	Peļņi %	Piezīmes
1924. gada augusta sākums	Jaungulbene	8,18	2,10	25,64	0,0462	—	—	Listoša medus konsistence Bioloģ. noteikš., pēc Wasicky
1925. gada augusta sākums	Seksti — Latgale	9,00	2,45	27,27	0,0126	—	—	Listoša medus konsistence
1925. gada augusta beigas	Kokmuižas Sprīči	7,00	1,86	26,59	0,0170	—	—	Listoša medus konsistence
1926. gada augusta sākums	Ozoli	7,5	2,19	29,17 ¹⁾ 27,82	—	—	—	Ziedes konsistence
1927. gada augusta beigas	Valmiermuiža	6,8	2,21	32,48	0,0108	7,16	3,63	Listoša medus konsistence
1927. gada augusta beigas	Asari	8,00	3,01	37,69	0,009	6,22	3,94	Ziedes konsistence
1927. gada augusta beigas	Asari	6,00	2,00	33,32	0,0125	8,13	4,05	Listoša med. konsistence Sliktā emulsija
1927. gada septembra vidus	Asari	6,66	2,02	30,38	0,008	8,00	3,26	Listoša medus konsistence
1928. gada 15. jūlijā	Asari	8,33	2,75	33,06	0,01	7,06	—	Listoša medus konsistence
1928. gada augusta beigas	Asari	8,00	2,37	29,60	—	6,18	3,06	—
1931. gada augusta beigas	Asari	7,21	1,57	21,80	0,0182	—	—	Listoša medus konsistence
1932. gada augusta beigas	Asari	9,00	1,68	18,65	0,0117	—	—	Listoša medus konsistence
1933. gada augusta beigas	Asari	6,6	2,16	32,80	0,018	—	—	Listoša medus konsistence
1934. gada augusta beigas	Asari	9,9	4,18	42,20	0,0069	—	—	Ziedes konsistence

¹⁾ Augšējais skaitlis noteikts pēc Šveices IV. izd. farmakopejas, kā pārējie skaitļi; apakšējais pēc Vācijas farmakopejas VI. izd.

atzīmēti ekstrakta daudzumi gramos, kas nonāvē zivtiņu $\frac{1}{2}$ stundas laikā. Saprotams, ka šī skaitļa atrašanai ir jātaisa vairāki mēģinājumi ar lielākiem un mazākiem varbūtējiem ekstrakta daudzumiem un nevar aprobežoties ar to, ka mēģinājums vienreiz sakrīt; jātaisa ir arī kontroles mēģinājumi.

Zivtiņas es ņēmu *Carassius vulgaris*, 2—12 cm garumā, pēc iespējas svaigas, jo akvarijā uzglabājot viņas top mazāk jūtīgas pret paparžu ekstraktu.

Iegūtie dati sakopoti tabulā. Dažiem paraugiem pievests arī mitrums un pelni. Vienam paraugam noteikts zudums žāvējot: no 762 g svaigas drogas iznāk 201 žāvētas, t. i. 26,37%.

No iepriekšējās tabulas redzams:

1) Vismazākais ekstrakta saturs	6,00%
Vislielākais " "	9,90%
Vidējais " "	7,72%
2) Vismazākais jēlfilicīna saturs drogā	1,57%
Vislielākais " " "	4,18%
Vidējais " " "	2,32%
3) Vismazākais jēlfilicīna saturs ekstraktā	18,65%
Vislielākais " " "	42,20%
Vidējais " " "	30,11%

4) Bioloģiskā noteikšana aiz dažādiem iemesliem netika izdarīta pie visiem paraugiem. Vienam paraugam tā tika izdarīta pēc Wasicky, t. i. ne ar ekstrakta emulsiju, bet tā šķīdumu magnēzija oksīda šķīdumā. Tāda noteikšana dod citus rezultātus un nav salīdzināma ar pārējām noteikšanām.

Zivtiņas nonāvēšanai $\frac{1}{2}$ stundā vajadzīgs:

Vismazākais ekstrakta daudzums	0,0069 g
Vislielākais " "	0,0182 "
Vidējais " "	0,0122 "

Ja šos skaitļus salīdzinām ar prasībām, kas tiek uzstādītas oficiālajam ekstraktam, piem. Vācijas farmakopejā (VI izd.), tad gan vidējais ekstraktīvo vielu saturs sekstlapu papardes drogā 7,72% ir zemāks par šai farmakopejā uzņemto normu 8,00%, bet, ņemot vērā lielāko jēlfilicīna saturu, pēdējā daudzums drogā 2,32% un ekstraktā 30,11% iznāk lielāks par attiecīgām Vācijas farmakopejas normām: 2,00% un 25,00%.

Arī bioloģiskā noteikšana uzrāda labus rezultātus: 0,01224 g, kas pārsniedz novērotos oficiālās papardes ekstrakta vidējos rezultātus: 0,01766 g, jo šai bioloģiskā novērtēšanā zemākie skaitļi aizrāda uz lielāku iedarbību.

3. Sekstlapu papardes ekstrakta jēlfilicīns.

Par izejmateriālu jēlfilicīna satura noteikšanā noderēja Asaņos rudenī ievāktā droga. Perkolējot ar ēteri, no 2 kilogramiem drogas ieguvām 144 g ekstrakta, t. i. 7,2%. Ekstrakts brūngani zaļā krāsā pusšķidr, ar pretīgu garšu. Pēc izskata tas atgādina melnās papardes ekstraktu.

Ekstraktu saberzām ar magnēzija oksīdu, ņemot uz 100 g ekstrakta 220 g magnēzija oksīda, un tad iegūto zaļgano pulveri vairākkārt kratījām ar lielākiem daudzumiem ūdens (6 + 4 + 4 litri). Iegūtos filtrātus paskābinājām ar atšķaidīto sērskābi, pie kam izdalījās pārslainas sarkandzeltenas nogulsnes, kuņas nofiltrējām, mazgājām ar ūdeni un žāvējām no sākuma starp māla platēm, tad eksikatorā. Tā ieguvām 15% jēlfilicīna, jo pēdējā iznākumi ar magnēzija oksīdu ir arvienu mazāki nekā ar barija hidroksīdu, kā to dara, noteicot pēc Frommes otrās metodes.

Iegūtais jēlfilicīns bija iesarkans pulveris, kas bija daudz gaišāks par platās ēršķlapu papardes jēlfilicīnu un ļoti atgādināja īstās ēršķlapu un melnās papardes jēlfilicīnu, tikai ar gaiši rozā nokrāsu.

Vispirms izdarījām mēģinājumus uz aspidīnu un filikskābi. Pirmā no šām vielām atrodas ēršķlapu papardes jēlfilicīnā, otrā oficiālās melnās papardes jēlfilicīnā.

10 g jēlfilicīna izšķīdinājām ēterī, bet arī pēc divām dienām nekādi kristalli neradās, kā tas mēdz būt, ja jēlfilicīns satur aspidīnu. Tā tad acīm redzot pēdējās vielas ekstraktā nav.

Pēc tam notvaicējām ēteri un atlikumu šķīdinājām acetonā, bet arī no šī šķīduma, pat pēc ilgāka laika, neradās filiksskābes nogulsnes.

Pēc tam izdarījām mēģinājumu uz albaspidīnu. Pēc acētona notvaicēšanas atlikumu šķīdinājām atkal ēterī, pielējām 96° spirtu un turējām šķīdumu kādu laiku tumšā vietā. Izdalījās nogulsnes, kuņas nofiltrējām un vairākkārt pārkristalizējām no koncentrēta alkohola. Ieguvām bezkrāsainus adatu kristallus ar

kušanas punktu 151° — 152° . Šie kristalli pēc ārējā izskata un šķīšanas spējas dažādos šķīdinātājos, kā ēterī, karstā un aukstā alkoholā, acetonā u. t. t. atgādināja vielu, ko *Boehm's* izolējis no melnās un ēršķlapu papardes un nosaucis par albaspidīnu un *Poulsso'n's* no ēršķlapu papardes un nosaucis par polistichalbīnu. Abas šīs vielas ir acīm redzot identiskas. Arī manis izolētā viela no sekstlapu papardes ir tas pats albaspidīns vai polistichalbīns. To pierādīja starp citu arī manis izolētās vielas un ēršķlapu papardes albaspidīna maisījuma kušanas punkta noteikšana; tas ne ar ko neatšķīrās no abu samaisīto vielu pirmatnējā kušanas punkta. Izolētās vielas spirta šķīdums no ferrichlōrida šķīduma nokrāsojās tumši sarkans, kas arī mēdz būt pie albaspidīna.

Vielu var iegūt arī citādā ceļā. Ja sekstlapu paparžu ekstrakts kādu laiku stāv, tad trauka dibenā, tāpat kā pie melnās papardes ekstrakta, rodas nogulsnes. Ja no tām uzmanīgi nolej ekstraktu un atlikumu mazgā ar petrolēteri, lai nodalītu taukus, tad paliek viela, kuŗai pēc pārkristalizēšanās no karsta koncentrēta spirta ir tāds pats kušanas punkts, kā no jēlfilicīna augšā aprakstītā kārtā iegūtam albaspidīnam. Tā tad sekstlapu papardes ekstrakta nogulsnes atšķīras no melnās papardes ekstrakta nogulsnēm: pēdējās ir galvenā kārtā filiksskābe, kamēr sekstlapu papardes ekstrakta nogulsnes sastāv gandrīz no tīra albaspidīna. Šīs vielas sekstlapu ekstraktā ir krietni daudz, tāpat, kā tās ir īstās ēršķlapu papardes ekstraktā, tikai šeit nav grūti atdalāmā aspidīna, kā tas ir ēršķlapu paparžu ekstraktos.

No citām paparžu ekstrakta sastāvdaļām izmeklētā ekstraktā konstatēta vēl arī *flavaspidskābe*. To noteicu šādi.

Pēc albaspidīna (vismaz galvenās daļas) nodalīšanas atlikumu atkal šķīdinājām ēterī, un ētera šķīdumu kratījām papriekš ar natrija bikarbonāta, tad ar natrija karbonāta šķīdumu. Tā iegūtos natrija bikarbonāta un karbonāta šķīdumus atkal kratījām ar ēteri.

Iztvaicējot pirmo ētera šķīdumu, palika tumšs atlikums, no kuŗa nekādas kristalliskas vielas neizdevās izolēt.

Tāpat bija ar natrija bikarbonāta un natrija karbonāta šķīdumiem. Ja tos paskābināja ar atšķaidīto sērskābi, tad izdalījās nelielas dzeltensarkanas nogulsnes, kas viegli izšķīda ēteri. Pēdējo iztvaicējot paliek sveķaina masa, no kuŗas arī neizdevās izolēt kristalliskas vielas.

Citādi bija lieta ar ētera šķīdumu, ko ieguvām ar šo šķīdinātāju kratot natrija karbonāta šķīdumu. Ēteri iztvaicējot šai gadījumā palika atlikums, ko saberzējot ar ūdeni ieguvām emulsiju. Ja pēdējai pielej 10% kalcija chlōrida šķīdumu, tad rodas nogulsnes. No pēdējām nofiltrētais šķidrums, pārskābinot ar sālsskābi, izdala dzeltenas nogulsnes, kas viegli šķīst ēterī. Pēc ētera iztvaicēšanas atlikums sastinga cietā masā, ko vairākkārt pārkristalizējām no karsta metilalkohola. Iegūtā viela kristalizējās skaistās dzeltenās prizmās, kas top mīkstas ap 81° ; tad viela top atkal necaurspīdīga un kūst galīgi no jauna virs 150° , apmēram 154° temperatūrā. Šādas īpašības ir B o e h m'a flavaspidskābei un P o u l s s o n'a polistichocitrīnam. Nav šaubu, ka arī šai gadījumā ir darīšana ar šo skaisto vielu. Iznākums 0,23% ekstraktā. Jāpiezīmē, ka natrija bikarbonāta šķīduma ētera izskalojumā bija pārgājušas tikai sveķainās masas.

Tā tad no pazīstamām paparžu kristalliskām vielām sekstlapu papardes ekstraktā konstatēti ievērojami daudzumi albaspidīna un mazāki, bet samērā tomēr diezgan lieli daudzumi flavaspidskābes.

Albaspidīns ir galvenā Valmieras paparžu ekstrakta sastāvdaļa. Oficinālā melnās papardes ekstraktā šīs vielas ir maz. Albaspidīns ir pastāvīga viela ar stipru iedarbību.

Flavaspidskābei arī ir diezgan liela iedarbība, bet tā ir mazāk pastāvīga viela nekā albaspidīns. Flavaspidskābes ir melnās papardes ekstraktā apmēram desmit reizes vairāk, nekā konstatēts sekstlapu papardes ekstraktā. Ēršķlapu papardes ekstraktos šīs vielas ir maz.

4. Sekstlapu papardes tauki.

Pēc jēlfilicīna nodalīšanas kopā ar magnēzija atliekām paliek arī tauki. Bija interesanti arī tos izmeklēt, lai gan tiem nepiemīt ekstrakta īpatnējā iedarbība uz cērmēm, bet zināma nozīme taukiem tomēr ir, vismaz kā videi.

Izestraģējot izžāvētās magnēzija atliekas ar petrolēteri, ieguvām 44,4% tauku. Tie bija zaļgani dzeltens biezs šķidrums, kas pēc konsistences atgādināja melnās papardes taukus. Istabas temperatūrā pusšķīdrie tauki, temperatūrai krītot, sāka kristalizēties un pilnīgi sabiezējās ledus un sāls maisījumā.

Taukiem ir šādas īpašības¹⁰.

Īpatnējais svars $d_{20}^0 = 0,9242$.

Saziepošanās skaitlis:

I r. — 196,0; II r. — 193,0; vid. — 194,5.

Jōda skaitlis pēc Hanuša 105,1

I r. — 114,0; II r. — 110,0; vid. — 112,0.

Reichert-Meissl'a skaitlis:

I r. — 1,88; II r. — 1,31; vid. — 1,59.

Polenske skaitlis:

I r. — 1,08; II r. — 0,90; vid. — 0,99.

Tauku saziepošana.

Saziepojot 26 g iegūto tauku 4 stundas pēc A. Bömer'a¹¹, tika iegūts 8,3% nesaziepojamā atlikuma un 85,5% ūdenī nešķīstošu tauku skābju.

Šīm tauku skābēm:

Jōda skaitlis pēc Hanuša 105,1

Neutrālizācijas skaitlis 175,8

Vidējais molekulārsvars 319,1.

5. Cieto tauku skābju atdalīšana no šķidrām.

Cieto tauku skābju atdalīšanu no šķidrām izdarījām pēc Twitchell'a¹². Iegūts cieto tauku skābju 5,37%, kas tālāk nav pagaidām izmeklētas.

¹⁰ Tās noteica cand. pharm. Merija Ulme. Viņa ir izdarījusi arī dažas iepriekš un tālāk minētās noteikšanas.

¹¹ Zeitschrift für Untersuch. d. Nahrungs- und Genussmittel 1 (1898), 21.

¹² The Journal of Industrial and Engineering Chem. 13 (1921), 806.

Grün. Analyse der Fette und Wachse. I Bd. 1925, 221.

A. Bömer. Allgem. Method. der Darstellung und Untersuchung der Fette. 479.

bet arī tas ir par zemu sativīnskābei (173^o—174^o), un tamdēļ atlikumu ekstrahējām vairākas dienas no vietas Soksleta aparātā ar ēteri, lai nodalītu varbūt palikušo dioksistearīnskābi. Pēc tam atlikumu vēl vairākas reizes pārkristalizējām no 30% spirta. Tā ieguvām kristallus, kas pa daļai kusa 162^o—173^o, bet pa daļai 210^o—220^o temperatūrā, un tad arī vēl ne pilnīgi. Līdzīgu parādību novērojis arī Matthes, oksidējot kādus linolskābi saturošus taukus.

Jāpiezīmē, ka pēc jaunākiem datiem^{16a} eksistē ne viena, bet divas sativīnskābes: viena ar kušanas punktu 171^o—173^o, otra ar kušanas punktu 157^o—159^o. Pēdējais kušanas punkts ļoti labi saskan ar augšā pievesto iegūtās sativīnskābes kušanas punktu 156^o—158^o.

7. Šķidro tauku skābju brēmēšana.

Otra laba metode nepiesātināto tauku skābju noteikšanā ir to brēmēšana. Pēdējo izdarījām pēc Hehner'a un Mitchell'a¹⁷. Turot brēmēšanas produktu + 5^o temperatūrā, vispirms izdalījās kāda viela ar kušanas punktu 230^o—232^o šķeloties. No 8 g tauku skābju iegūts 0,078 g šīs vielas, kurai vajadzētu būt linolēnskābes heksabrōmidam, bet pēdējā kušanas punkts (179^o vai 195^o—196^o) pavisam nesakrīt ar iegūtiem datiem. Šeit darīšana ir vai nu ar oktobrōmidiem vai arī kādiem citiem brēmēšanas produktiem, kādi tika novēroti arī pie pārējo papāržu tauku skābju brēmēšanas.

Linolskābes tetrabrōmida tika iegūts 2,1 g. Tā kušanas punkts pēc vairākkārtējās pārkristalizēšanas no petrolētera 108^o—109^o, kas gan ir mazāk par literatūrā pievestiem 113^o—114^o, bet, spriežot pēc vielas ārējā izskata un ņemot vērā debrēmēšanas, kā arī tauku skābju oksidēšanas rezultātus, mēs varam pieņemt, ka bez oleīnskābes izmeklētos taukos atrodas vēl arī linolskābe, kā tas bija arī pārējos papāržu taukos.

Iegūtie oksidēšanas un brēmēšanas rezultāti tomēr aizrāda, ka bez šīm divām, t. i. oleīnskābes un linolskābes, sekstlapu papardes

^{16a} Hefters-Schönfeld, *Chemie und Technologie der Fette und Fettprodukte*. 1. Bd. 1936, 39.

¹⁷ *The Analyst* 23 (1898), 310.

Rozenthaler — *Grundzüge der chemisch. Pflanzenuntersuchung*, 2. Aufl., 1923, 51.

taukos atrodas vēl arī kāda cita viela ar skābes raksturu. Tā varētu būt no sveķu vielām, kas pa lielākai daļai paliek magnēzija atliekās pēc jēlilicīna nodalīšanas un par kužām būs runa tālāk. Zināmus aizrādījumus šai virzienā dod arī iegūtie jōda un neutrālizācijas skaitļi.

Spriežot pēc iegūtā nelielā brōmida daudzuma ar augstu kušanas punktu, šīs vielas tomēr nevarētu būt daudz, un tamdēļ mēs varētu taisīt arī zināmus aptuvenus aprēķinus par linolskābes un oleīnskābes kvantitatīvām attiecībām. Tetrabrōmida iegūts 2,1 g. Piešķaitot oleīnskābes dibrōmidā izšķīdušo daļu¹⁸, iznāk 2,2 g linolskābes tetrabrōmida, kas līdzinās 1,027 g linolskābes.

Dibrōmida iegūts 7,57 g. Atņemot izšķīdušo tetrabrōmidu, paliek 7,47 g, kas līdzinās 4,771 g oleīnskābes.

Pārrēķinot šos skaitļus procentos un pieņemot, ka šķidrās tauku skābes sastāv tikai no divām skābēm, iznāk 17,71% linolskābes un 82,29% oleīnskābes.

8. Brōmēto skābju reģenerēšana.

Apstrādājot ar cinku un spirtu, no tetrabrōmida iegūta linolskābe ar jōda skaitli pēc Hanuša 170,00; teorētiski 181,14. Pēc literatūras datiem reģenerētām linolskābēm ir arvienu zemāks par teorētisko jōda skaitlis.

No dibrōmida tādā pašā ceļā reģenerētai oleīnskābei noteikts jōda skaitlis pēc Hanuša 91,80; teorētiski 89,96. Šie skaitļi ir jau pavisam tuvi.

9. Gaistošās ūdenī šķīstošās tauku skābes.

Pēc ūdenī nešķīstošo tauku skābju nodalīšanas caur paskābināto šķidrums tika laisti ūdens garaiņi un no destillāta uztvertas frakcijas papriekš pa 100, vēlāk pa 200 cm³, kas atsevišķi titrētas pēc Goldman'a ar apmēram 0,1 n barija hidroksida šķīdumu.

Pavisam pārtvaicēti 3500 cm³ destillāta, kā titrēšanai izlietoti 25,00 cm³ barija hidroksida šķīduma, kas līdzinās 19,44 cm³ 0,1 n barija hidroksida šķīduma. Ja šo barija hidroksida šķīdumu pārēķina sviesta skābē, tad iznāk 0,658% sviesta skābes taukos (sa-

¹⁸ Pēc Farnsteiner'a 4—5%.

ziepošanai ņemti 26 g tauku). Iztvaicējot titrēto barija hidroksida šķīdumu un atlikumu izšķīdinot spirtā, pēc pēdējā notvaicēšanas ieguvām 0,17 g atlikuma, kas pārrēķinot sviesta skābē līdzinās 0,513% sviesta skābes. Pēc Reichert-Meissl'a skaitļa sviesta skābes iznāktu 0,17%. Šis skaitlis būs tuvāks patiesībai, kas redzams vispirms no tā, ka pielejot no spirta pārkristalizētam barija sālim atšķaidīto sērskābi, izdalās tikai vāja sviestskābes smaka. Tikai viena daļa šo barija sāļu šķīst aukstā ūdenī, bet daļa tikai karsējot, un zināms daudzums nešķīst nemaz, kamēr abu sviestskābju barija sāļi šķīst ūdenī viegli. Tuvāki šis gaistošās tauku skābes netika izmeklētas.

10. Nesaziepojamais atlikums.

Nesaziepojamā atlikuma sekstlapu papardes tauki satur 8,3%, bet tā kā saziepošanai tika ņemts nedaudz tauku, tad šī nesaziepojamā atlikuma tika iegūts nedaudz, un tamdēļ tas tika izmeklēts tikai uz fitosterīnu. Pēdējais tika noteikts kvalitatīvi ar dažām krāsu reakcijām un kvantitatīvi ar digitonīnu, pieturoties pie Grūn'a¹⁹ darba gaitas. No 1,2 g nesaziepojamā atlikuma iegūts 0,2478 g digitonida, kas līdzinās 0,06024 g fitosterīna vai procentos 0,42% kopējā fitosterīna.

Pēdējais pārvērsts acētātā, kā kušanas punkts 124⁸—125⁰ pietiekoši labi sakrīt ar literatūras datiem.

Tā tad sekstlapu papardes ekstrakta tauki sastāv galvenā kārtā no oleīnskābes un linolskābes triglicerīdiem²⁰, neliela daudzuma cieto un gaistošo tauku skābju glicerīdiem un diezgan ievērojama (8,3%) nesaziepojamā atlikuma, kas satur 0,42% kopējā fitosterīna, aprēķinot uz taukiem.

11. Sveķu vielas.

No sekstlapu paparžu ekstrakta mēs ieguvām, strādājot ar magnēzija oksīdu, 15% jēlfilicīna. No magnēzija atliekām pēc tam mums izdevās vēl ar petrolēteri izolēt 44,4% tauku. Tā tad kopā

¹⁹ Analyse der Fette und Wachse. I T., 262.

²⁰ Glicerīns tika noteikts tikai kvalitatīvi.

iegūti 59,4% vielu. Lai noskaidrotu, no kādām vielām sastāv 40,6% atlikuma, izdarījām šādu mēģinājumu.

Atlikumus pēc tauku izekstraģēšanas šķīdinājam atšķaidītā sērskābē, pie kam izdalījās sveķaina masa, kas viegli šķīda ēterī. Tamdēļ iegūto magnēzija šķīdumu sērskābē divreiz izkratījām ar ēteri. Izvaicējot iegūtos ētera šķīdumus, ieguvām 11,9% tumšas sveķainas masas. Iegūtai masai noteicām skābes, saziepošanās un jōda skaitļus.

Skābes skaitlis:

I r. — 52,4; II r. — 52,2; vid. — 52,3.

Saziepošanās skaitlis:

I r. — 215,0; II r. — 220,0; vid. — 217,5.

Ētera skaitlis:

vid. — 165,2.

Jōda skaitlis:

I r. — 84,8; II r. — 72,4; vid. — 78,6.

Šie nedaudzie skaitļi aizrāda, ka magnēzija oksīda atliekās pēc jēlfilicīna un tauku nodalīšanas paliek vielas ar skābes raksturu, kuŗu barija savienojumi acīm redzot šķīst vieglāki ūdenī nekā magnēzija, un tamdēļ ar barija hidroksīdu iegūtais jēlfilicīna daudzums arvienu lielāks, nekā ar magnēzija oksīdu. Šīm vielām ir ievērojams ētera un jōda skaitlis, kas dod zināmus aizrādījumus par to sastāvu. Šīs vielas līdz šim tuvāk netika izmeklētas, bet domāju to darīt nākotnē. Tas ir jo vairāk interesanti tamdēļ, ka līdzīgas vielas sastopamas arī pie pārējo paparžu ekstraktiem. Kā liekas, šīs vielas pa daļai pāriet taukos, kur tad traucē tauku skābju izmeklēšanā.

Iesniegts fakultātei 1937. g. 10. novembrī.

Über das Extrakt des Kammfarnes.

J. Maizite.

Zusammenfassung.

Der Kammfarn, *Nephrodium cristatum* (L) Michx., *Dryopteris cristata* L, auch *Aspidium cristatum* oder *Polystichum cristatum*, ist in Lettland vergleichbar selten zu finden. Er wächst meist unter dem Gebüsch auf feuchten Wiesen zusammen mit anderen Farnen und wird zuweilen mit dem Wurmfarne, *Nephrodium Filix mas* (L) Rich. und Dornfarn, *Nephrodium spinulosum* (Müller) Strempel verwechselt.

Das äußere Aussehen des Kammfarnes ist etwas ähnlich den kleineren Exemplaren des Wurmfarnes und die größeren Wurzelstöcke dieses Farnes haben eine große Ähnlichkeit mit den Rhizomen des Dornfarnes [Subspecies *Nephrodium eu-spinulosum* (Aschers.) Hayek]. Aus den letztgenannten Rhizomen wird nun, wie das der Verfasser festgestellt hat, das bekannte *Extractum Filicis maris Volmarensis* bereitet, welches in Lettland nur allein gebraucht wird. Es war deshalb interessant die Wirksamkeit und die Zusammensetzung des Extraktes des Kammfarnes zu untersuchen, um so mehr, da bis jetzt niemand mit dieser Frage sich befaßt hat. Die Wurzelstöcke des Kammfarnes wurden mehrere Jahre nach der Reihe in Asari bei Riga und je einmal bei Valmiermuiža, Ozoli, Jaungulbene, Kokmuiža (Spriči) und Seksti (Latgale) gesammelt. Die rasch bei niedriger Temperatur getrocknete Droge wurde grob zerkleinert und daraus im Soxlethapparat das ätherische Extrakt bereitet.

Die Extraktausbeute war 6,0 bis 9,9.

Das Extrakt des Kammfarnes ist meist dünnflüssig und nach dem Aussehen sehr ähnlich dem officinellen Extrakte des Wurmfarnes. Zuweilen war aber die Konsistenz etwas dicker, wie einer weichen Salbe. In diesem Falle war das Extrakt gewöhnlich wirksamer, wie die dünnen Extrakte.

Die Wirksamkeit des Extraktes wurde nach dem Rohfilizingehalte und biologisch beurteilt.

Die Rohfilizinbestimmung wurde nach der zweiten Frommeschen Methode so, wie dieselbe in der Pharmacop. Helvet. IV aufgenommen war, ausgeführt.

Der mittlere Rohfilizingehalt der Droge wurde 2,32%, derjenige des Extraktes 30,11% gefunden.

Für die biologische Prüfung hat der Verfasser folgendes Verfahren ausgearbeitet. Zuerst wird aus 1 g Extrakt mit arabischem Gummi (1 g) und Wasser 20 g. Emulsion bereitet.

Weiter wird nach Wasicky die kleinste Menge des Extraktes gesucht, die kleine Fischchen in $\frac{1}{2}$ Stunde tötet.

Zu diesem Zwecke wurden verschiedene Mengen der Emulsion mit 100 cm³ gewöhnlichen Wassers gemischt und darin 2 bis 12 cm lange Fischchen (*Carassius vulgaris*) gelegt. Die Versuche wurden mit verschiedenen Gaben der Emulsion wiederholt, bis die nötige Menge der Emulsion gefunden wurde, die das Fischchen in $\frac{1}{2}$ Stunde tötet. Aus der genommenen Menge der Emulsion kann man leicht die entsprechende Menge des Extraktes berechnen, die in der Tabelle (S. 119) angegeben ist.

Die mittlere Menge des Extraktes von 11 verschiedenen Mustern wurde 0,0122 g gefunden, während die mittlere Zahl von mehreren ofizinellen Extrakten (aus *Rhiz. Filic. mar.*) 0,01766 g gleich; es waren also die Kammfarnextrakte wirksamer, wie die offizinellen Extrakte aus dem Wurmfarne.

Um die Zusammensetzung des Kammfarnextraktes zu untersuchen wurde eine größere Menge desselben mit Perkolation bereitet, worauf dasselbe mit Hilfe des Magnesiumoxyds in Rohfilizin, Fett und Harze zerlegt wurde.

Es wurde gewonnen 7,2% des Extraktes und aus demselben 15,0% Rohfilizin, 44,4% Fett und 11,9% Harzstoffe isoliert.

Das Rohfilizin besteht hauptsächlich aus *Albaspidin*, (Smp. 151—152°) und kleineren Mengen *Flavaspidsäure* (0,23% des Extraktes). *Filixsäure* und *Aspidin*, die bekannten Bestandteile des Wurmfarne und Dornfarne, wurden nicht gefunden.

Die Eigenschaften des Fettes sind demjenigen des Wurmfarne sehr ähnlich (S. 124). Das Fett enthält 8,3% Unverseifbares, aus welchem 0,42% *Phytosterin*, berechnet auf Gesamtfett, mit *Digitonin* ausgeschieden wurde. Smp. des Azetats 124—125°. Von Fettsäuren sind 5,37% fest, 0,513% flüchtig. Die flüssigen, im Was-

ser unlöslichen Säuren bestehen hauptsächlich aus Oleinsäure (circa 82,29%) und Linolsäure (circa 17,71%). Dieselben wurden durch die Oxydationsprodukte mit Kaliumpermanganat und durch die Bromierung bestimmt.

Die Harzstoffe wurden aus den Magnesiumrückständen nach der Entfernung des Rohfilizins und des Fettes durch Extraktion mit Petroläther so isoliert, daß die Rückstände zuerst mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert wurden und darauf die ausgeschiedene Harzmasse in Äther aufgenommen wurde.

Nach der Entfernung des Äthers blieb ein dunkelbrauner Rückstand, in dem Säurezahl 52,3; Verseifungszahl 217,5; Esterzahl 165,2 und Jodzahl 78,6 bestimmt wurden.

Diese Harzstoffe geraten je nach der Bearbeitungsweise des Extraktes teilweise in Rohfilizin, teilweise in das Fett, wodurch die Eigenschaften der beiden beeinflußt werden.

Kīmijas fakultātes mācības spēku publicētie darbi
laikā no 1931.—1936. gadam
Izdoms
Pielikums
Supplementum

Verzeichnis der Arbeiten.

die vom Lehrkörper der Chemischen Fakultät der Universität Lettlands
im Laufe der Jahre 1931—1936 veröffentlicht worden sind.

Kīmijas fakultātes mācības spēku publicētie darbi

laikā no 1931.—1936. gadam
ķīmijas, farmācijas un citu radniecisko zinātņu nozarēs.

Pēc gada pārskatiem sastādījis

M. Straumanis.

Verzeichnis der Arbeiten

die vom Lehrkörper der Chemischen Fakultät der Universität Lettlands
im Laufe der Jahre 1931—1936 veröffentlicht worden sind.

Die vorliegende Arbeit ist eine Zusammenfassung der Arbeiten der
 russischen Chemiker in der organischen Chemie, die im Jahre 1931-1936
 veröffentlicht worden sind. Die Arbeiten sind in drei Hauptgruppen
 eingeteilt: 1. Alkohole, 2. Aldehyde, 3. Kohlenwasserstoffe.
 Die Arbeiten sind in alphabetischer Reihenfolge angeordnet.
 Die russischen Namen der Autoren sind in Klammern angegeben.
 Die russischen Titel der Arbeiten sind in kleinerer Schrift
 unter dem Namen des Autors angegeben.
 Die russischen Titel der Arbeiten sind in kleinerer Schrift
 unter dem Namen des Autors angegeben.
 Die russischen Titel der Arbeiten sind in kleinerer Schrift
 unter dem Namen des Autors angegeben.

Verzeichnis der Arbeiten

die vom Institut für Organische Chemie der Universität Leningrad
 im Jahre 1931-1936 veröffentlicht worden sind.

Ķīmijas fakultātes mācības spēku publicētie darbi

laikā no 1931.—1936. gadam ķīmijas, farmācijas un citu radniecisko zinātņu nozarēs.

Pēc gada pārskatiem sastādījis **M. Straumanis**.

Verzeichnis der Arbeiten,

die vom Lehrkörper der Chemischen Fakultät der Universität Lettlands im Laufe der Jahre 1931—1936 veröffentlicht worden sind.

- 1 **Auškāps, J.** Ķīmijas problēmas un uzdevumi Latvijā. Rīgas Latv. Biedr. zinātn. Kom. rakstos 1933.
- 2 — Zur Schwefelsäurebestimmung im Leder. L. Ū. raksti, Ķīm. fak. ser. 1936.
- 3 — Eine einfache Absorptionsvorrichtung. L. Ū. raksti, Ķīm. fak. ser. 1936.
- 4 **Blacher, C.** Der Weg vom Studium zur praktischen Energie- und Feuerungstechnik. Feuerungstechnik 1934, H. 11; 1935 H. 1; H. 2.
- 5 — Die Vorpraxis. Monographien zur Feuerungstechnik Bd. 13, Verlag Spamer, Leipzig. 1935.
- 6 — Erfahrungen bei dem Bestimmen des Grusgehaltes von Steinkohle. Arch. f. Wärmew. 1936, 243.
- 7 **Blaus, J.** Benzola iegūšana no deggāzes. Latv. Farm. Žurn. 1936.
- 8 **Bružs, B.** Van't Hoff's Stability Rule. Rec. tr. chim. Pays-Bas. 50. 1931.
- 9—11 — Temperaturmessungen an arbeitenden Elektroden, IV, V und VI. Z. phys. Chem. A 153, 154, 155. 1931.
- 12 — Zur Theorie des Ludwig-Soret-Effekts. Z. phys. Chem. A 157. 1932.
- 13 — Zur Theorie der Konzentrationspolarisation. Z. phys. Chem. A 161. 1932.
- 14 — Zur Theorie der Diffusion. Z. phys. Chem. A 162. 1932.
- 15 — Zur Theorie der Thermoelektrizität. Z. Elektroch. 38. 1932.
- 16 — Zur Theorie der Wärmeleitung. Z. Physik 83. 1933.
- 17 — Thermodynamische Behandlung stationärer Systeme. Z. Elektrochem. 39. 1933.
- 18 — Thermodynamic Principle Governing Stationary States. Phil. Mag. (7). 16. 1933.
- 19 — Jauna termodinamiska likumība. L. Ū. R. Ķīm. fak. ser. 1934.
- 20 — Diskussionsbemerkung. Z. Elektrochem. 39, 517. 1933.
- 21 — The Thermoelement. Proc. Roy. Soc. A 151, 640. 1935.
- 22 — The Diffusion Element. Proc. Roy. Soc. A 151, 651. 1935.
- **Cirulis, A.** sk. **Fišers, V.** Über das Anhydro-bis-bindon und über die Bildung des Truxenchinons.
- — sk. **Fišers, V.** Über die Kondensation des Isatins mit 1,3-Indandion.
- 23 — Über die Kondensation von Indandion-1,3 mit Aceton. Lieb. Ann. 522, 278. 1936.
- — sk. **Straumanis, M.** Über das gelbe Kupfer (I)-Oxyd.
- — sk. **Straumanis, M.** Einige neue Komplexverbindungen der Quecksilber- und der Kupferhalogenide mit aliphatischen Aminen.

- 24 **Dūmiņš-Labsvīrs, M.** Teobromīna kvantitatīvā noteikšana nātrija salicilātā. L. farm. ž. 1932.
- 25 **Eiduks, J.** Pētījumi par dažu Latvijas mālu noderīgumu bruģa klinkera ražošanai. Ekonomists 1933.
- 26 — un **Lancmanis Z.** Devona mālu krājumu apmēru novērtēšanas darbi Dundagā, Tūjas, Siguldas un Cēsu apkārtnē. Ekonomists 1933.
- 27 — Latvijas derīgie izrakteņi, grāmatā „Latvijas zeme, daba un tauta“ I d. 1936. g.
- 28 — Dažādi hidrauliskie cementi un to īpašības. Latv. farm. ž. 1936.
- 29 — Techniskā ģipša tīrības pakāpes ātras noteikšanas papēmiens. L. Ū. R. Ķīm. fak. ser. III, 4. 1936.
- 30 — Latvijas māli kā izejviela klinkera ražošanai. Turpat 1936.
— **Ence, E.**, sk. **Straumanis, M.** Über das System $Zn/Hg(CNS)_2$ — $Cu/Hg(CNS)_2$.
- 31 **Fišers, W. M.** un **Tauriņš, A.** Die Molekülverbindungen von Oxyazokörpern mit Säurehalogeniden. Ber. **64**, 236. 1931.
- 32 — un **Vanags, G.** Über ein Isomeres des Anhydro-bis-diketohydrindens. Lieb. Ann. **489**, 1932.
- 33 — un **Tauriņš, A.** Über die Valenzverhältnisse der Halogenide der dritten, vierten und fünften Gruppe des periodischen Systems. Z. anorgan. Chemie **205**, 309. 1932.
- 34 — un **Cirulis, A.** Über das Anhydro-bis-bindon und den Chemismus der Bildung des Truxenchinons. Ber. **65**. 1933.
- 35 — un **Cirulis, A.** Über die Kondensation des Isatins mit 1,3-Indandion. Ber. **67**. 1934.
- 36 **Grauze, O.** Der Gehalt der in Lettland eingesammelten Blätter von *Arctostaphylos uva ursi*. L. Ū. R. un L. farm. ž. 1935.
— **Hochbergs, J.** sk. **Petrikalns, A.** Die Molekularspektra einiger Indium- und Galliumhalogenide.
- 37 **Iegrīve, E.** Reaktionen und Reagentien zum Nachweis organischer Verbindungen I. Z. anal. Chem. **89**. 121. 1932.
- 38 — Zem tā paša nosaukuma II d. Turpat **95**. 323. 1933.
- 39 — Zem tā paša nosaukuma III d. Turpat **100**. 31. 1934.
- 40 — W. M. Fischer †. Ber. **67**. 165. 1934.
- 41 **Ieviņš, A.** Par kalcija noteikšanu oksīda veidā. L. Ū. R. Ķīm. fak. ser. II, 465. 1935.
- 42 — Der Schwefelgehalt des Leuchtgases als Fehlerquelle bei analytischen Arbeiten. Z. anal. Chem. **102**, 412. 1935.
— — sk. **Straumanis, M.** Präzisionsbestimmung von Glanzwinkeln und Gitterkonstanten nach der Methode von Debye und Scherrer.
— — sk. **Straumanis, M.** Präzisionsaufnahmen nach dem Verfahren von Debye und Scherrer. II.
- 43 — un **Straumanis, M.** Experimentelle oder rechnerische Fehlerelimination bei Debye-Scherrer-Aufnahmen? Z. Kristallogr. **94**. 40. 1936.
- 44 — un **Straumanis, M.** Die Gitterkonstante des reinsten Aluminiums. Z. physik. Chem. B **33**, 265. 1936.
— — sk. **Straumanis, M.** Die Gitterkonstanten des NaCl und des Steinsalzes.

- 45 — un **Straumanis, M.** Nachtrag zur Arbeit „Die Gitterkonstante des reinsten Aluminiums“. Z. phys. Chemie B **34**, 402. 1936.
- 46 **Janek, A.** College de France 400 gadu pastāvēšanas svētki Parīzē. L. farm. ž. 1931.
- 47 — Das Sein, das Werden und die Deutung der Wirklichkeit. 1932.
- 48 — Ein neues Verfahren zur Herstellung von Schwefelsolen. Kolloid-Z. **64**. 1933.
- 49 — Kolloide Schwefellösungen durch Einwirkung von Jod auf Natriumsulfid. Kolloid-Z. **65**. 1933.
- 50 — un **Šmits, A.** Kolloide Lösungen bei der Hydrolyse von Cerisulfat. Kolloid-Z. **65**. 1933.
- 51 — un **Šmits, A.** Überführung der dispersen Phase aus einem dispersionsmittel in ein anderes II. Kolloid-Z. **66**. 1934.
- 52 — Divas jaunas kolloida sēra pagatavošanas metodes. L. farm. ž. 1933.
- 53 — Die Realität vom Standpunkt des Epalleismus. L. farm. ž. 1935.
- **Jirgensons, A.** sk. **Lutz, O.** Über die Isomerisationsprodukte der Pyridinsalze ungesättigter Säuren.
- — sk. **Jirgensons, Br.** Die Koagulation stark solvatisierter Sole durch organische Stoffe und Salze.
- 54 **Jirgensons, Br.** Über die maximale flockende Wirkung organischer Stoffe bei bestimmten Konzentrationen. Z. physik. Chem. **158**. 1931.
- 55 — Die Koagulation stark solvatisierter Sole mit organischen Stoffen und Salzen IV. Biochem. Z. **240**. 1931.
- — sk. **Lutz, O.** Über eine einfache Methode der Zuteilung optisch-aktiver Oxysäuren zur Rechts- oder Linksreihe.
- 56 — sk. **Lutz, O.** Über eine neue Methode der Zuteilung optisch-aktiver Aminosäuren zur Rechts oder Linksreihe. II. Ber. **64**. 1931.
- 57 — Über die optische Aktivität und Koagulation der Abbauprodukte des Kaseins I. Biochem. Z. **246**. 1932.
- 58 — Über die Koagulation der Albumin- und Kaseinsole durch Alkohole bei verschiedenem pH. Kolloid-Z. **61**. 1932.
- 59 — Über die optische Aktivität und Koagulation der Abbauprodukte des Kaseins II. Biochem. Z. **257**. 1933.
- 60 — Die Koagulation stark solvatisierter Sole durch organische Stoffe und Salze V. Kolloid-Z. **63**. 1933.
- 61 — Über die Bestimmung der Einheitlichkeit von Proteinen durch Flockungsversuche. Biochem. Z. **268**. 1934.
- 62 — Untersuchungen über die Fraktionen des Kaseins. Biochem. Z. **268**. 1934.
- 63 — Die Koagulation stark solvatisierter Sole durch organische Stoffe und Salze VI. Hitzebeständige Albuminsole, die bei niedriger Temperatur ausflocken. Kolloid-Z. **74**. 1936.
- 64 — Über die Gelatinierung des Albumins in salzhaltigem, wässrigem Propylalkohol. Thixotropie und Synthese der Albumin-Propylalkohol Gele. Kolloid-Z. **74**. 1936.

- 65 — Über die Flockung lyophiler Kolloide durch Nichtelektrolyte und Salze. Kolloid-Bh. **44**. 1936.
- 66 — un **Jirgensons, A.** Die Koagulation stark solvatisierter Sole durch organische Stoffe und Salze VII. Versuche mit Gelatine- und Stärkesolen. Kolloid-Z. **76**. 1936.
- 67 **Kalniņš, P.** Par fenīletikāskābes anhidrida polimerizēšanos un termisko iziršanu. L. Ū. R. ķīm. fak. ser. I, 455—68. 1931.
- 68 — Zur Theorie der Perkinschen Synthese (Bemerkungen zur Arbeit von R. Kuhn und S. Ishikawa: Zur Kenntnis der Perkinschen Synthese) Ber. **64**. 2935. 1931.
- 69 — Pētījumi ciklobutāna un ciklopropāna rindās. L. farm. ž. 1935.
- 70 — Über das angebliche Acetonanil von Knoevenagel. Lieb. Ann. **523**, 118—129. 1936.
- 71 — Über die Enolform des Säureanhydrids in der Perkinschen Synthese. Ber. **69**, 2843. 1936.
- 72 — Bemerkungen zu K. v. Auwers: Zur Konstitution des Knoevenagelschen „Acetonanils“. Ber. 2843. 1936.
- 73 — Par Knēvenagela acetonanīla merkurēšanu. L. Ū. R. ķīm. fak. ser. III. 1936.
- 74 **Kešāns, A.** Slāpekļskābes iedarbība uz metalliem hidrazīnam klātesot. L. Ū. R. Ķīm. fak. ser. II. 1931.
- 75 — Slāpekļskābes iedarbība uz dažiem sulfīdiem, hidrazīnam klātesot. Turpat 1933.
- 76 — un **Vanags, G.** Prof. Dr. chem. h. c. V. M. Fišera zinātniskā darbība. L. farm. ž. 1934.
- 77 — Latvju zinātne (Ķīmija). Konvers. Vārdnīca 1935.
- 78 — Ievads kvalitatīvā ķīmiskā analizē. 1936.
- **Krauklis, A.**, sk. **O. Lutz**, über die Synthese der Bernsteinsäure isochinoliniumbetaine.
- 79 **Kronbergs, Fr.** Dažu saslapinātāju un biezekļu ūdens šķīdumu virsmas spriegumi. L. Ū. R. Ķīm. fak. ser. II. 1934.
- 80 **Krūmiņš, P.** Eine Versuchsanordnung der Prüfung von Sperrholzleimung. Chem. Fabrik **8**. 160. 1935.
- 81 — Einige Untersuchungen über Furnierverleimung mit Casein und Albumin. Z. angew. Chemie **48**. 212. 1935.
- 82 **Krustiņsons, J.** Praktiskie darbi fizikālā un elektroķīmijā. Rīgā, 1931.
- 83 — Die Dissoziation des Manganspats und des Mangankarbonats. Z. Elektroch. **38**. 1932.
- 84 — Eine einfache und billige Vorrichtung zum selbständigen Ein- und Ausschalten des elektrischen Stromes. Chem. Zeitung 1932.
- 85 — Über die Herstellung des normalen Nickelkarbonats nach Senarmont und über die Bildung fester Lösungen von Nickelchlorür in Nickelkarbonat. Z. anorg. Chem. **212**. 1933.
- 86 — Die thermische Dissoziation des normalen Mangancarbonats und Cobaltcarbonats. Z. Elektrochem. **39**. 1933.

- 87 — Über die thermische Dissoziation des Blei(4)-Oxyds. Z. Elektrochem. **40**, 1934.
- 88 — Über die Dissoziation des Eisen(2)-Carbonats. Z. anorgan. Chem. 1935.
- 89 — Katalize. L. farm. ž. 1936.
- 90 — Über die thermische Dissoziation des PbO_2 . II. Z. Elektrochem. 1936.
- 91 **Kupcis, J.** Die Jodfrage in Lettland im Zusammenhange mit dem Kropfe. Z. Hygiene **113**.
- 92 — Ein neues Mineralwasser in Kemmern. L. farm. ž. 1931.
- 93 — Tautas medicīnas līdzekļi dainās. L. Ū. R. ķīm. fak. ser. II. 1934.
- 94 — Par Kaniežezera dūņām. L. Ū. R. ķīm. fak. ser. II. 1934.
- 95, 96 **Lutz, O., un Jirgensons, Br.** Über eine einfache Methode der Zuteilung optisch aktiver Oxysäuren zur Rechts- oder Linksreihe. Ber. **64**, 1931; **65**, 1932.
- 97 — Über die Konfiguration der natürlichen Mandelsäure und der dazugehörigen Phenyl-amino-essigsäure. Ber. **65**, 1932.
- 98 — Über die Konfiguration der Mandelsäure aus Amygdalin und der aktiven Phenyl-amino-essigsäure. Ber. **65**, 1932.
- 99 — **Jirgensons, A. un Kleins, R.** Über Isomerisationsprodukte der Pyridinsalze ungesättigter Säuren. Lieb. Ann. **505**, 1933.
- 100 — Monosubstituierte Fettamine und Halogenbernsteinsäuren. Ber. **67**, 1934.
- 101 — Valdemāra Fišera nekrologs. Bull. soc. Chem. 1935.
- 102 — un **Krauklis, A.** Über die Synthese der Bernsteinsäure-isochinoliniumbetaine. Ber. **69**, 419, 1936.
- 103 — Über optisch aktive Imide. Ber. **69**, 1933, 1936.
- 104 **Maizīte, J.** Starptautiskais dziedniecības un aītērisko augu eļļu kongress Parīzē. L. farm. ž. 1931.
- 105 — Farmaceitu izglītības reforma Vācijā. L. farm. ž. 1931.
- 106 — Prof. J. Kondakovs (nekrologs). L. farm. ž. 1931. un Eesti Rohuteddlane 1931.
- 107 — Par farmaceitiskiem likumiem Baltijas valstīs. L. farm. ž. 1932./33.
- 108 — Dziedniecības augu ievākšana Latvijā. L. farm. ž. 1934.
- 109 — Par aptiekas stikla labvērtības noteikšanu. L. farm. ž. 1933.
- 110 — Par Latvijas paegļu ogu eļļu. L. farm. ž. 1934.
- 111 — Par Latvijas skuju eļļām. L. Ū. R. ķīm. fak. ser. II. 13.
- 112 — XII. starptautiskais farmācijas kongress 1935. g. Briselē. L. farm. ž. 1935.
- 113 — V. starptautiskais ārstniecības, aromatisko un līdzīgu augu kongress 1935. g. Briselē. L. farm. ž. 1935.
- 114 — Farmaceitu loma pretgāzu aizsardzībā. L. farm. ž. 1936.
- 115 — Kārlis Vilhelms Šēle. L. farm. ž. 1936.
- 116 **Mellis, O.** Einige Ergänzungen zu J. Hesemann's Aufsatz: „Über einige neuere petrographische Arbeiten etc.“ Z. Geschiebeforschung VII, 34, 1931.
- 117 — Beitrag zur Kenntnis deutscher Helsinkitgeschiebe. Z. Geschiebeforschung VII, 160, 1931.

- 118 — Zur Genesis des Helsinkits. Geolog. Föreningens i Stockholm Förhandlingar 54, 419. 1932.
 — — sk. **Straumanis, M.** Präzisionsaufnahmen nach dem Verfahren von Debye und Scherrer.
- **Ozoliņš, J.**, sk. **Zariņš, E.** Pētījumi par Rīgas jūras līča un Baltijas jūras ūdens ķīmisko sastāvu Latvijas piekrastē.
 — — sk. **Zariņš, E.** Untersuchungen über die Zusammensetzung des Meerwassers im Rigaschen Meerbusen und an der Lettländischen Küste des Baltischen Meeres.
- 119 **Petrikalns, A.** un **Jacoby, K.** Über die Thermokräfte in den Systemen Tellur-Schwefel und Tellur-Selen. Z. anorg. Chem. 210. 1933.
- 120 — un **Hochbergs, J.** Die Molekularspektra einiger Indium- und Galliumhalogenide. Z. Physik 86. 1933.
- 121 **Popovs, B.** Sphärolitenbau und Strahlungskristallisation. L. farm. ž. 1934.
- 122 **Primanis, M.** un **Veidemanis, A.** Sērkokociņu (degkokociņu) labuma noteikšana. Ekonomists, 1932.
- 123 **Rožežnieks, I.** Par jōdometriskām metodēm piena cukura noteikšanai pienā un piena preparātos. L. Ū. R. ķīm. fak. ser. II. 1933.
- 124 — Par metilalkohola pierādīšanu etilalkoholā. L. farm. ž. 1934.
- 125 **Rozensteins, E.** Iekšzemes portlandcimenta rūpniecības attīstības gaita. Ekonomists, 1932.
- 126 — Charakterisierung und Gruppierung der Schichten von Gipsfundorten im Gebiet Stopiņi-Salaspils-Nāvēssala. L. Ū. R. ķīm. fak. sēr. 1933.
- 127 **Šķilters, V.** Limbažu pilsētas dzeramais ūdens. L. farm. ž. 1929.
- 128 — Svešķermeņi zirga kuņģī. L. farm. ž. 1935.
- 129 — Vienkāršs un lēts statīvs sarkano asins ķermenīšu grimšanas ātruma noteikšanas caurulēm. L. farm. ž. 1935.
- 130 — Daži dati par cilvēka zarnu parazītu izplatīšanos Latvijā (sevišķi Latgalē). L. Ū. R. ķīm. fak. ser. III. 1936.
- 131 **Šmits, A.** Beitrag zur Darstellung des Goldsoles durch Reduktion mit Wasserstoff. Einfluss des sichtbaren Lichts auf die Solbildung. Kolloid-Z. 55. 1931.
 — — sk. **Janeks, A.** Überführung der dispersen Phase aus einem Dispersionsmittel in ein anderes durch Entmischung. II.
 — — sk. **Janeks, A.** Kolloide Lösungen bei der Hydrolyse von Zerisulfat.
- 132 **Štāls, V.** Quantitative Untersuchungen über die Borsäure-Alkohol-Flammenreaktion. Z. analyt. Chemie 83, 268. 1931.
- 133 — Schnelle Bestimmung kleiner Borsäuremengen durch die Intensität der Flammenfärbung. Z. analyt. Chemie 83, 340. 1931.
- 134 — Herstellung carbonatfreier Natronlauge. Z. analyt. Chemie, 97, 86. 1934.
- 135 — Aus der Laboratoriumspraxis. Chemiker-Ztg. 58, 682. 1934.
- 136 — Beiträge zur Borsäure-Alkohol-Flammenreaktion. Z. analyt. Chemie 101, 342. 1935.
- 137 — Schnelle Bestimmung kleiner Borsäuremengen durch die Intensität der Flammenfärbung. II. Z. analyt. Chemie 101, 348. 1935.

- 138 **Straumanis, M.** Zur Theorie der Metallauflösung. II. Z. phys. Chemie A **153**, 107. 1931.
- 139 — Das Wachstum von Metallkristallen im Metaldampf. Z. phys. Chemie B **13**, 316. 1931.
- 140 — (**Centnerszwer, M.**, un). Lösungsgeschwindigkeit einiger Zink-Silberlegierungen in Säuren. Z. phys. Chemie A **156**, 23. 1931.
- 141 — Zur Theorie der Metallauflösung. III. Z. phys. Chemie A **156**, 150. 1931.
- 142 — Ein allseitig drehbarer Objektisch. Z. techn. Physik **12**, 576. 1931.
- 143 — un **Weerts, J.** Über die β -Umwandlung in Kupfer-Zink und Silber-Zinklegierungen. Metallwirtschaft **X**, 919. 1931.
- 144 — Über das Gleiten und Verfestigen von Zinkeinkristallen. Z. Kristallogr. **83**, 29. 1932.
- 145 — un **Weerts, J.** Über die Ausscheidung der α -Phase im β -Messing. Z. Physik. **78**, 1. 1932.
- 146 — Das Wachstum von Metallkristallen im Metaldampf. II. Z. phys. Chemie B **19**, 63. 1932.
- 147 — (**Centnerszwer, M.**, un). Die Geschwindigkeit der Auflösung des Carbonyleisens in Salz- und Schwefelsäure. Z. phys. Chemie A **162**, 94. 1932.
- 148 — Die elektrochemische Theorie der Korrosion der Metalle. Korrosion und Metallschutz **9**, 1—11, 29—36. 1933. Arī kā „Reichsausschuss für Metallschutz“ monografija, Berlīnē 1933. g. Tulkota krievu valodā 1935. g.
- 149 — Über die Löslichkeit von Kadmium in Zink bei Raumtemperatur. Metallwirtschaft **XII**, 175. 1933.
- 150 — un **Strenk, C.** Über das Zinn(2)-oxyd. Z. anorgan. Chemie **213**, 301. 1933.
- 151 — Korrosionsschutz auf elektrochemischer Grundlage. Korrosion und Metallschutz **9**, 229. 1933.
- 152 — (**Centnerszwer, M.**, un). Lösungsgeschwindigkeit des elektrolytischen Zinkes in Säuren. Z. phys. Chemie A **167**, 421. 1933.
- 153 — Das Wachstum von Metallkristallen im Metaldampf. III. Z. phys. Chemie B **26**, 246. 1934.
- 154 — Wachsende Magnesiumkristalle. Z. Kristallogr. **89**, 487. 1934.
- 155 — un **Mellis, O.** Präzisionsaufnahmen nach dem Verfahren von Debye und Scherrer. Z. Physik **94**, 184. 1935.
- 156 — Betrachtungen über die Möglichkeiten des Korrosionsschutzes von Metallen. Korrosion und Metallschutz **11**, 49. 1935.
- 157 — Īss ievads komplekso savienojumu teōrijā, Rīgā, 1935.
- 158 — un **Cirulis, A.** Über das gelbe Kupfer(1)-oxyd. Z. anorgan. Chemie **224**, 107. 1935.
- 159 — un **Brakšs, N.** Der Aufbau des Zink-Cadmium-Eutektikums. Z. phys. Chemie B **30**, 117. 1935.
- 160 — Das Wachstum von Metallkristallen im Metaldampf. IV. Z. physik. Chemie B **30**, 132. 1935.

- 161 — un **Ieviņš, A.** Präzisionsbestimmungen von Glanzwinkeln und Gitterkonstanten nach der Methode von Debye und Scherrer. *Naturwissensch.* **23**, 833. 1935.
- 162 — un **Ieviņš, A.** Präzisionsaufnahmen nach dem Verfahren von Debye und Scherrer. *II. Z. Physik.* **98**, 461. 1936.
- 163 — Diskussionsbeitrag zum Thema „Ideal- und Realkristall“. *Z. Kristallogr.* **93**, 220. 1936.
- — sk. **Ieviņš, A.** Rechnerische oder experimentelle Fehlerelimination bei Debye-Scherrer-Aufnahmen?
- 164 — Metallu korrozija, tās būtība, iemesli un apkaņošana. *L. farm. ž.* 1936.
- — sk. **Ieviņš, A.** Die Gitterkonstante des reinsten Aluminiums.
- 165 — un **Ieviņš, A.** Die Gitterkonstanten des NaCl und des Steinsalzes. *Z. Physik* **102**, 353. 1936.
- 166 — un **Ence, E.** Über das System $Zn[Hg(CNS)_4]-Cu[Hg(CNS)_4]$. *Z. anorgan. Chemie* **228**, 334. 1936.
- 167 — Über den Einfluss des Sauerstoffs auf das Potential von Lokalkathoden. *Korrosion und Metallschutz* **12**, 148. 1936.
- 168 — un **Cīrulis, A.** Einige neue Komplexverbindungen der Quecksilber- und der Kupferhalogenide mit aliphatischen Aminen. *Z. anorg. Chemie* **230**, 65. 1936.
- — sk. **Ieviņš, A.** Nachtrag zur Arbeit „Die Gitterkonstante des reinsten Aluminiums.“
- **Štrenks, K.**, sk. **Straumanis, M.** Über das Zinn(2)-oxyd.
- 169 **Svirlovskis, E.**, un **Šteinbriks, A.** Flosc. Cinae pārbaudījums mikroķīmiskā ceļā. *L. farm. ž.* 1933.
- — Ainas no Itālijas augu dzīves. *L. farm. ž.* 1934.
- 170 — un **Šteinbriks, A.** Trapana grupas alkaloidu pierādīšana mikroķīmiskā ceļā. *L. farm. ž.* 1935.
- 171 — un **Liepiņš, M.** Beitrag zur Kenntnis der Verteilung und Bildung der Glukoside u. s. w. *Acta Soc. Biol. Latv.* 1934.
- **Tauriņš, A.**, sk. **Fišers, W. M.** Die Molekülverbindungen von Oxy-azokörpern mit Säurehalogeniden.
- — sk. **Fišers, W. M.** Über die Valenzverhältnisse der Halogenide der dritten, vierten und fünften Gruppe des periodischen Systems.
- 172 — Über die Bestimmung von Kupfer, Cadmium und Nickel als neue Komplexverbindungen. *Z. analyt. Chemie* **97**, 27. 1934.
- 173 — Die Bestimmung von Kobalt in Form einer neuen Komplexverbindung. *Z. analyt. Chemie* **101**, 357. 1935.
- **Vanags, G.** (sk. **Fischer, W. M.**). Über ein Isomeres des Anhydro-bisdiketo-hydrinedens (Biindons).
- 174 — Aktivās metilengrupas oksidēšana. *L. Ū. R. ķīm. fak. sēr. II*, 153. 1931.
- 175 — Oxydationsprodukte von Indandion-1,3 und von Bindon. *Lieb. Ann.* **494**, 107. 1932.
- 176 — Neorganiskā ķīmija skolām un pašmācībai. *Rīgā*, 1932.
- 177 — Zum Verlauf der Alkylierung von Enolaten. *Ber.* **66**, 1678. 1933.

- 178 — Zur Kenntnis der Bis-bindonylene: cis-Bisbindonylen. Lieb. Ann. **510**, 280. 1934.
— — sk. **Kešāns, A.** Prof. Dr. chem. h. c. V. M. Fišera zinātniskā darbība.
- 179 — Über die Alkylierung von Bindon. Ber. **68**, 408. 1935.
- 180 — Kondensation von Bindon mit α -Halogen-carbonsäureestern. Ber. **69**, 189. 1936.
- 181 — un **Walbe, U.** Über die Einwirkung von Aminen auf Indandionderivate. Ber. **69**, 1054. 1936.
- 182 — 2-Nitro-indandion-(1,3) und seine Salze. Ber. **69**, 1006, 1936.
— **Valbe, U.**, sk. **Vanags, G.** Über die Einwirkung von Aminen auf Indandionderivate.
— **Veidemanis, A.**, sk. **Prīmanis, M.** Sērkociņu (degkociņu) labuma noteikšana.
- 183 **Zariņš, E.** Dzeņamais ūdens, tā izmeklēšana un novērtēšana. L. farm. ž. 1932 un atsevišķā grāmatā.
- 184 — Mūsu senču uzturs Latv. Tautas dainās. 1931.
- 185 — Alkoholiskie dzērieni un to izmeklēšana. Grāmata, Rīgā, 1933.
- 186 — un **Krūmiņš, A.** Pētījumi par vietējās un ievestās tabakas ķīmisko sastāvu. L. farm. ž. 1933.
- 187 — un **Ozoliņš, J.** Pētījumi par Rīgas jūras līča un Baltijas jūras ūdens ķīmisko sastāvu Latvijas piekrastē. R. L. B. Zinātņu Komitejas Rakstu krājumā, 1934. L. farm. ž. 1935.
- 188 — un **Ozoliņš, J.** Untersuchungen über die Zusammensetzung des Meerwassers im Rigaschen Meerbusen und an der Lettländischen Küste des Baltischen Meeres. Journ. du Conseil X. 1935.

1794 — zur Kenntnis der Bindung der ...
 1795 — über die ...
 180 — Kondensation von ...
 181 — im ...
 182 — ...
 183 — ...
 184 — ...
 185 — ...
 186 — ...
 187 — ...
 188 — ...

707

LU bibliotēka



220040874

134420

PLIV
144x

LŪR. ķīm. IV.

AUL chem. IV.

- Nr. 1. **A. Tauriņš.** Para-okslazobenzola reakcija ar organomagnija savienojumiem 1
Die Reaktion zwischen p-Oxyazobenzol und Organomagnesiumverbindungen 54
- Nr. 2. **E. Zariņš (Sarin) un K. Tenters.** Miltu mitrums un tā noteikšana žāvējot 130° C temperatūrā 57
Der Feuchtigkeitsgehalt des Mehles und seine Bestimmung durch Trocknen bei 130° C 74
- Nr. 3. **E. Zariņš (Sarin) un K. Tenters.** Latvijas 75% izmaluma kviešu miltu sastāvs un to īpašības 75
Über die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Lettländischen Weizenmehles mit 75% Ausmahlung 97
- Nr. 4. **E. Zariņš (Sarin) un K. Tenters.** Kviešu maizes miklas rūgšanas intensitātes atkarība no miltu diastatiskās spējas 99
Die Intensität der Gärung von Weizenmehlteig in Abhängigkeit von der diastatischen Wirkung des Mehles 114
- Nr. 5. **J. Maizīte.** Sekstlapu papardes ekstrakts 115
Über das Extrakt des Kammfarnes 128b

Pielikums. Supplementum.

- Ķīmijas fakultātes mācības spēku publicētie darbi 1931.—1936. 128e
Verzeichnis der vom Lehrkörper der Chemischen Fakultät 1931—1936 veröffentlichten Arbeiten 128e