

12. A. Hantzsch: Z. anorg. allg. Chem. 159 (1927) 291.
13. J. Gróh: Z. anorg. allg. Chem. 166 (1927) 237.
14. A. Hantzsch: Z. anorg. allg. Chem. 166 (1927) 237.
15. J. Rohde und E. Vogt: Z. physik. Chem. (B) 15 (1932) 353.
16. W. Hiber und F. Mühlbauer: Z. anorg. allg. Chem. 186 (1930) 97.
17. W. R. Brode: Journ. Amer. Chem. Soc. 53 (1931) 2457.
18. J. Gróh und R. Schmidt: Z. anorg. allg. Chem. 162 (1927) 321.
19. M. Richter: Acta Chem. Min. Physik. Univ. Segediensis 7 (1939) 29.
20. E. G. V. Percival und W. Wardlaw: Journ. Chem. Soc. (1929) 1505; F. Reitzenstein: Liebigs Ann. Chem. 282 (1894) 275. H. Grössmann: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 37 (1904) 1253.
21. J. Meyer und K. Hoehne: Z. anorg. allg. Chem. 222 (1935) 197.
22. J. V. Dubsky: Z. anorg. allg. Chem. 223 (1935) 197.
23. M. Gegó: Magy. Chem. Foly. 45 (1939) 1.
24. A. Hantzsch und J. Shibata: Z. anorg. allg. Chem. 73 (1912) 310.

Institut für allgemeine und anorganische Chemie der K. Ung. Franz-Josef
Universität in Szeged.
Direktor: Prof. A. v. KISS.

Kapillaranalytische Studien.

Von E. A. KOCSIS und A. BAKOS.

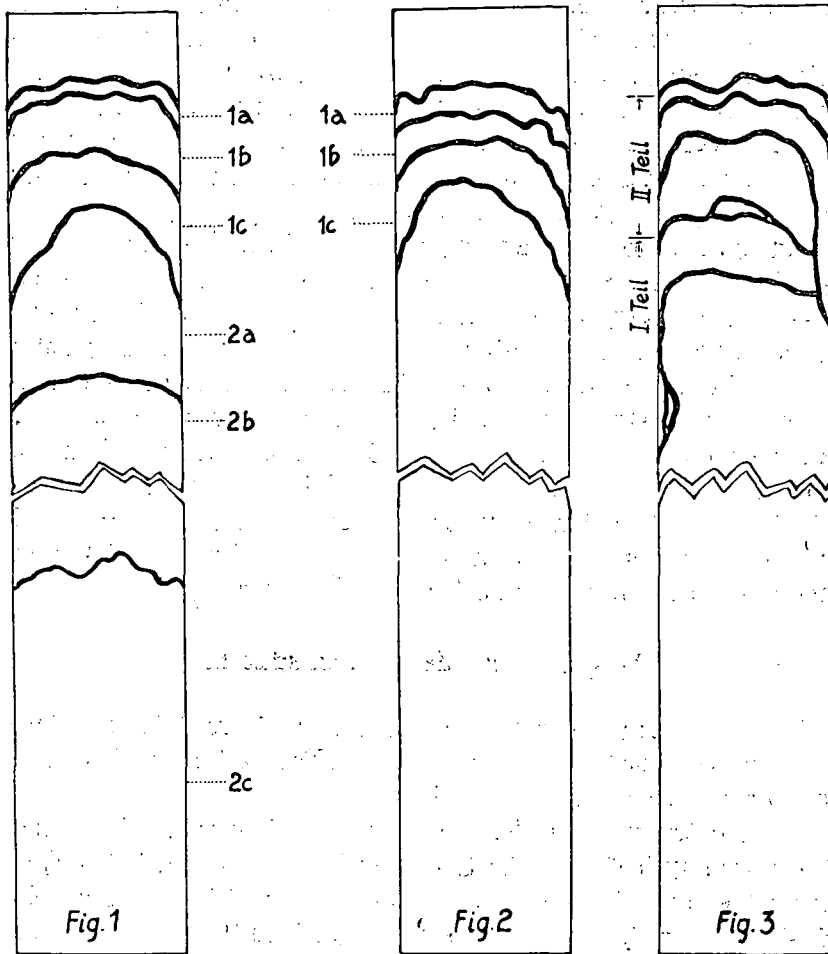
Mit 4 Figuren im Text.

Einleitung.

So bei chemischen, wie auch bei biologischen Untersuchungen ist es wichtig, dass man über die Reinheit der benutzten Farbstoffe orientiert sei. Zum Nachweis der Verunreinigungen kann man mit Erfolg die Kapillaranalyse benutzen (1), wie dies Bugyi (2) bei den zu histologischen Arbeiten benutzten Farbstoffen unlängst gemacht hatte. Da seine Arbeitsweise in mehrerer Hinsicht fehlerhaft ist, so haben wir es für nötig gehalten diese Frage etwas eingehender zu untersuchen. Über die Resultate dieser Arbeit möchten wir in den Folgenden berichten.

Arbeitsweise.

Die Lösungen wurden im Dunkel in einem geschlossenen Kasten nach den Vorschriften von Haitinger (3) bei 18–19°C und bei ca. 70% relativen Feuchtigkeitsgehalt kapillarisiert. Nach Platz (1b) und Neugebauer (1c) wurden 2 cm breite, 25 cm



lange Filterpapierstreifen von Schleicher und Schüll No 602-hart und 2 cm³ 0,01 mol. Lösungen benutzt. Die Beschreibung des Kapillarisationbildes geschieht nach Platz und Neugebauer (Fig. 1).

Es ist nicht ratsam die von Platz und Neugebauer angewandte Arbeitsweise zu verändern, da dies durch Strukturänderung des Kapillarisationsbildes leicht zu falschen Folgerungen führen kann. Zum Beweis dessen geben wir in Fig. 2 und 3 die Kapillarbilder von Orange II. an.

Fig. 2 wurde beim Einhalten der Vorschriften erhalten. Fig. 3 ist wegen Feuchtigkeitsänderung während des Kapillarisierens (hervorgerufen durch einmaliges Öffnen der Kastentüre) zweiteilig. Auch bei starker Temperaturänderung kann man zwei, oder sogar dreiteilige Bilder erhalten. All diese können nicht benutzt werden. Wird die Temperatur oder der Feuchtigkeitsgehalt des Kastens ständig stark unter bzw. ober 18° C oder 70% gehalten, so erhält man zu kurze, nicht genügend graduierte bzw. zu lange Kapillarisationsbilder. Richtig graduierte ca 15—20 cm lange Bilder erhält man mit ca 2—5 cm³ Lösung, welche innerhalb 24 Stunden vollständig aufgesaugt wird. Bei teilweiser Kapillarisierung der Lösung kann das Bild unvollständig ausfallen. Es ist ratsam die entsprechende Konzentration bei jedem Stoffe durch Vorversuche zu bestimmen. Ist man an bestimmte Konzentration gebunden, so wählt man dieser entsprechend die Dimensionen des Papierstreifens. Das Kapillarisationsgefäß sollte ca 5 cm hoch, und mit 5—6 mm breiter sein als der Papierstreifen. Bei Gefäßen anderer Form, kann der 2c Teil des Bildes ausbleiben.

Besprechung der Versuchsdaten.

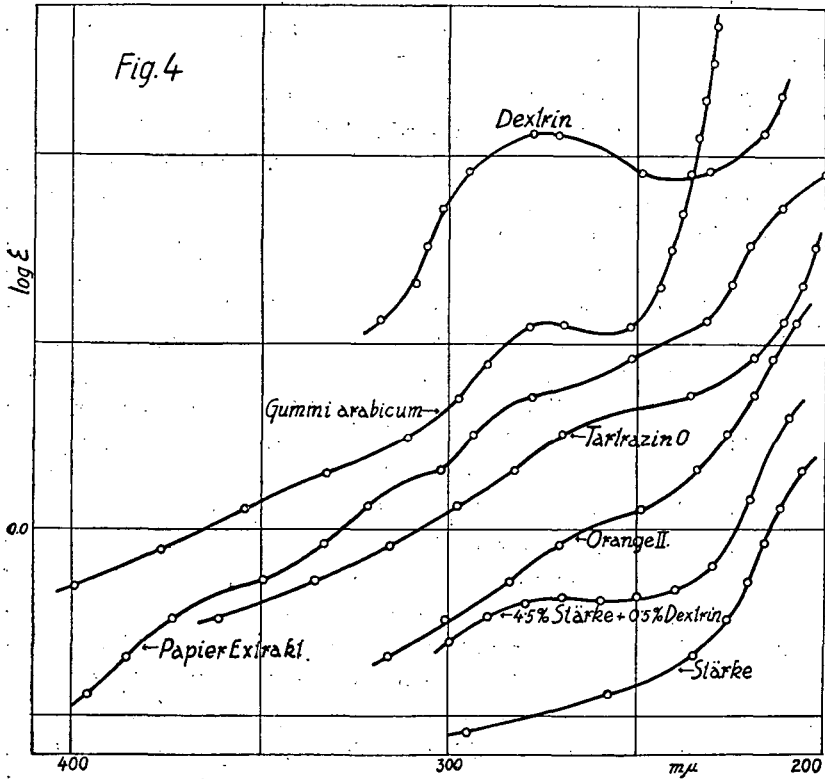
Um Raum zu sparen werden nur einige interessantere Kapillarisationsbilder beschrieben. Die Farbstoffe wurden ohne vorherige Reinigung kapillarisiert.

Azoblau von Dr. K. Hollborn und Söhne: 1a 1—2 mm breit braungelb, 1b und 1c 3—4 mm breit lebhaft grünlichblau, ganz homogen, hebt sich von dem unteren Teil scharf ab. 2a 4—5 mm breit, blau, am oberen Rand mit einem scharfen violettblauen Streifen. 2b macht ca 70% des ganzen Bildes aus, violett, hebt sich von 2a und 2c scharf ab. 2c ca. so hoch wie das Gefäß, dunkelviolett.

Orange II. von Dr. K. Hollborn und Söhne: 1a 1—2 mm breit braunlichgelb. 1b 1—2 mm breit hellorange, hebt sich von

1c scharf ab. 1c dunkelorange, hebt sich von dem unteren Teile scharf ab. Der ganze untere Teil homogen hellorange.

Tartrazin O, von I. G. Farbenindustrie: 1a 2—3 mm breit gelblichbraun. 1b 2—3 mm breit zitronengelb, hebt sich von 1c scharf ab. 1c 6—8 mm breit orange, hebt sich von 1b und von dem unteren Teil scharf ab. Der ganze untere Teil lebhaft gelb homogen.



1a stammt von irgendend einer Verunreinigung. Da dieser Teil bei allen drei Farbstoffen gleich ausfällt, kann die Verunreinigung von dem Filterpapier stammen. Um dies nachzuweisen wurde das Kapillarisationbild von zweimal destilliertem Wasser, mit gleichem Erfolg aufgenommen. Wird das Papier vor dem Kapillarisieren 24 Stunden lang ausgewaschen, fällt 1a beim Kapillarisieren weg. Diese Versuche sprechen also dafür, dass die gelbbraune 1a Schichte durch die Verunrei-

gung des Filterpapiers verursacht wird. Nach einigen Forschern (4) wird als Verunreinigung der Farbstoffe Dextrin erwähnt. 5% Dextrinlösung gibt ein ähnliches Kapillarisationsbild als destilliertes Wasser, mit dem Unterschiede, dass 1a glasig erscheint. Da bei den Kapillarisationsbildern der untersuchten Farbstoffe dieser glasige Teil fehlt, ist Dextrin als Verunreinigung von Farbstoffen sehr unwahrscheinlich.

Um die Verunreinigung zu identifizieren wurden die Extinktionskurven von Dextrin, Gummiarabikum, Stärke weiterhin eines Gemisches von 4,5% Stärke und 0,5% Dextrin und schliesslich des Extraktes der ausgeschnittenen 1a Schichten aufgenommen (Fig. 4). Wie ersichtlich zeigt die Extinktionskurve des 1a Extraktes die grösste Ähnlichkeit mit der Extinktionskurve des Gemisches von 4,5% Stärke und 0,5% Dextrin. Stärke konnte auch im Filterpapier nachgewiesen werden. Weiterhin konnten auch Spuren von Eisen nachgewiesen werden. 1a bildet also als Papierverunreinigung keinen wesentlichen Teil des Kapillarisationsbildes der Farbstoffe.

Bei Orange II. und Tartrazin O. sind die einzelnen Teile des Kapillarisationsbildes gleich getönt. Bei Azoblau weist das Bild Farbenunterschiede (violett und grünlichblau) auf, als Zeichen der Verunreinigung des Farbstoffes.

Die einzelnen Teile des Kapillarisationsbildes wurden mit einer Schere auseinandergeschnitten und durch Auslaugen mit destilliertem Wasser ihre Extinktionskurve aufgenommen. Bei Orange II. und Tartrazin O. zeigen die Extinktionskurven der einzelnen Schichten angenähert den gleichen Verlauf und auch die Lage der Maxima ist angenähert gleich (Tabelle 1.). Bei Azoblau sind die Extinktionskurven der grünlichblauen 1b und 1c bzw. der violetten 2b und 2c Teile einander zwar sehr ähnlich, weichen aber voneinander doch ab (Tabelle 1.). So sind die spektroskopischen Daten in guter Übereinstimmung mit den Resultaten der Kapillaranalyse d. h. Orange II. und Tartrazin O. haben sich nach beiden Methoden als rein, Azoblau dagegen als verunreinigt erwiesen. Den letztgenannten Farbstoff (ein gleiches Präparat) hat Bugyi mit seiner Methode als rein gefunden.

Werden bei Orange II. und Tartrazin O. die aus den einzelnen Schichten ausgelagten Farbstoffe nochmals kapillari-

Tabelle 1:

		λ_1 max.	$\log \epsilon_1$ max.	λ_2 max.	$\log \epsilon_2$ max.
Orange II.	1b Teil:	260	0.334	307	0.160
	1c "	260	0.601	307	0.460
	2c "	260	0.500	307	0.400
Tartrazin O.	1b "	258	0.541-1		
	1c "	258	0.519-1		
	2c "	258	0.110		
Azoblau	1b "	230	0.940-1	280	0.501-1
	1c "	230	0.752-1	284	0.480-1
	2b "	243	0.881-1	308	0.592-1
	2c "	241	0.081	300	0.801-1

siert, so erhält man ein gleich strukturiertes Kapillarisationssbild, wie bei der ersten Kapillarisation des betreffenden Farbstoffes. Eine einwandfreie Erklärung dafür steht noch aus. Es wird wahrscheinlich von der Polymerisation des Farbstoffes herrühren. In dieser Richtung sind noch Versuche im Gange. Nach Abschluss dieser Arbeit möchten wir noch auf diese Frage zurückkommen.

Zusammenfassend kann man nun feststellen, dass man aus dem Erscheinen grundsätzlich verschiedener Farben im Kapillarbild auf die Verunreinigung des Farbstoffes schliessen kann, wenn man bei der Beurteilung des Kapillarbildes den durch das Filterpapier verursachten 1a Teil, weiterhin auch die Polymerisationsmöglichkeit des Farbstoffes in Betracht zieht. Mit Hilfe einer einfachen Kapillaranalyse kann man selbstredend nicht feststellen um welche verunreinigende Substanz es sich handelt. Zur Beantwortung dieser Frage sind noch weitere Untersuchungen nötig.

Szeged, Juni 1939.

Literatur.

1. a) F. Goppelsroeder, Über Capillaranalyse 1889. b) H. Platz, Über Kapillaranalyse 1922. c) H. Neugebauer, Die Kapillar-Lumineszenzanalyse im pharmazeutischen Laboratorium 1933. d) P. W. Danckwortf, Lumineszenz-Analyse 3 Aufl. 1934. e) M. Haitinger, Die Fluoreszenzanalyse in der Mikrochemie 1937.

2. B. Eugyi, Z. wiss. Mikroskopie u. mikroskopische Technik 55. (1938) 198.

3. M. Haitinger, Mikrochemie 11. (1932) 429.

4. P. Mayer, Z. wiss. Mikroskopie u. mikroskopische Technik 34. (1917/18) 305.