

10. Landolt-Börnstein-Roth: Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Aufl. J. Springer, Berlin (1936) Hw. I., II., III. Eg. Bd.
11. G. Briegleb: Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur, Samml. chem. chem.-tech. Vorträge, Heft 37, F. Enke, Stuttgart (1937) 50, 152—157.
12. G. Briegleb: Z. physik. Chem. (B) 16 (1932) 249.
13. L. Silberstein: Philos. Mag. (6) 33 (1917) 92, 215, 521; R. Kremann und M. Pestemer: Zusammenhänge zwischen phys. Eigenschaften u. chem. Konstitution. Wiss. Forschungsberichte Bd. 41 Th. Steinkopff, Dresden u. Leipzig (1937) 93—95.
14. O. Fuchs und K. L. Wolf: Dielektrische Polarisation, Hand- u. Jarh. chem. Physik Bd. 6/I. Akad. Verlags. Ges. Leipzig (1935) 417.
15. G. Berger: Z. physik. Chem. (B) 28 (1934) 95.
16. P. P. Kosakewitsch und E. S. Uschakowa: Z. physik. Chem. (A) 157 (1931) 188.
17. G. Kortüm: Z. physik. Chem. (B) 38 (1937) 1.
18. R. Suhrmann und F. Breyer: Z. physik. Chem. (B) 29 (1932) 17, 23 (1933) 193.
19. B. Eistert: Angew. Chem. 52 (1939) 353.
20. B. Eistert: Tautomerie u. Mesomerie, Samml. chem. chem. techn. Vorträge Heft 40 F. Enke Stuttgart (1938) 76, 173—179.
21. W. Kuhn und K. Freudenberg: Drehung d. Polarisationssebene d. Lichtes, Hand- u. Jahrb. chem. Physik 8/III. Akad. Verlagsg. Leipzig (1936) 24; P. K. Seshnan: Trans. Faraday Soc. 32 (1936) 689.

A Magy. Kir. Ferencz József Tudományegyetem Általános és Szervetlen
Vegyteni Intézete, Szeged.

Igazgató: DR. KISS ÁRPÁD ny. r. tanár.

Azofestékek elnyelési szinképéről.

Irta: BAKOS ANNA.

Bevezetés.

Az azofestékek elnyelési szinképe és szerkezete közötti összefüggésre vonatkozólag több dolgozat található az irodalomban (1—9). Az elnyelési szinkép szerkezete és az abszorbeáló chromophorok összetétele közötti összefüggést több azofestéknél tisztázták (3, 10).

Kísérleteim eredeti célja annak az eldöntése volt, hogy

festékek elegyei oldatban hatnak-e egymásra és ennek megfelelően az elegyoldatok színekében lényeges változások lépnek-e fel, vagy a kapott színkép egyszerűen az egyes festékek színekéből tevődik össze. A használandó festékek színekének meghatározása alkalmával azok szennyezetteknek látszottak. Így azok tisztítása és az esetleges szennyezések megállapítása volt első feladatomban. Ezzel kapcsolatban több olyan érdekes jelenség adódott, amelyek felderítése vizsgálataimat más irányba terelte. Dolgozatomban néhány savanyú azofestéknek (methylorange, congovörös, benzopurpurin 4B, tartrazin O, orange II, azókék és diamintisztakék) tisztítását, a tisztítás és a capillar analysisnél nyert egyes termékeknek vizes, savas és lúgos közegben kapott elnyelési görbéit adom meg.

Kísérleti eljárás mód.

A kereskedelmi azofestékeket (I. G. Farbenindustrie és Dr. Grüblers Chem. Lab. Hollborn und Söhne) Kortüm szerint (9) tisztítottam. Az elnyelési görbéket 200 és 400 $m\mu$ között a Zeiss-féle „Spektrograph für Chemiker“ jelzésű készülék kvarzprizmájával, 400 és 480 $m\mu$ között Rutherford prizmával, 480 és 700 $m\mu$ között a Schmidt és Haensch-féle König-Martens spektralphotometerrel vettem fel. A kísérleti eljárás mód részleteit illetőleg korábbi dolgozatokra utalok (11, 12).

A molaris extinctio (ϵ) értékét egy adott (λ) hullámhossz mellett a Beer-Lambert törvény adja:

$$E = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon cd; \quad \epsilon = \log \frac{I_0}{I} \cdot \frac{1}{cd} \dots \dots \dots 1.$$

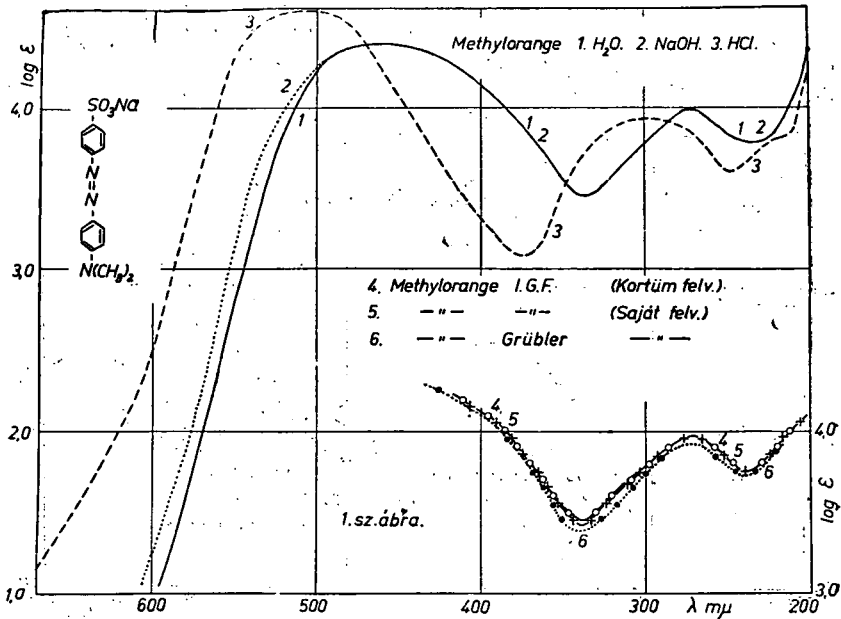
ahol (E) az oldat extinctiója, (I_0) illetve (I) a gyengítetlen, illetve gyengített fény intenzitása, (c) a fényt elnyelő oldott anyag molaris koncentrációja, (d) az átvilágított oldat rétegvastagsága cm-ben. A festék koncentrációja 0,0001 mol, míg a sav, illetőleg lúg koncentrációja állandóan 0,005 mol volt.

Az elnyelési görbék ismertetése.

Methylorange monoazofesték és indicator. Lúgos oldatban Kortüm (9), lúgos és savas oldatban Thiel és Peter (13) vették fel az elnyelési színképet. Adataik a kísérleti hibák ha-

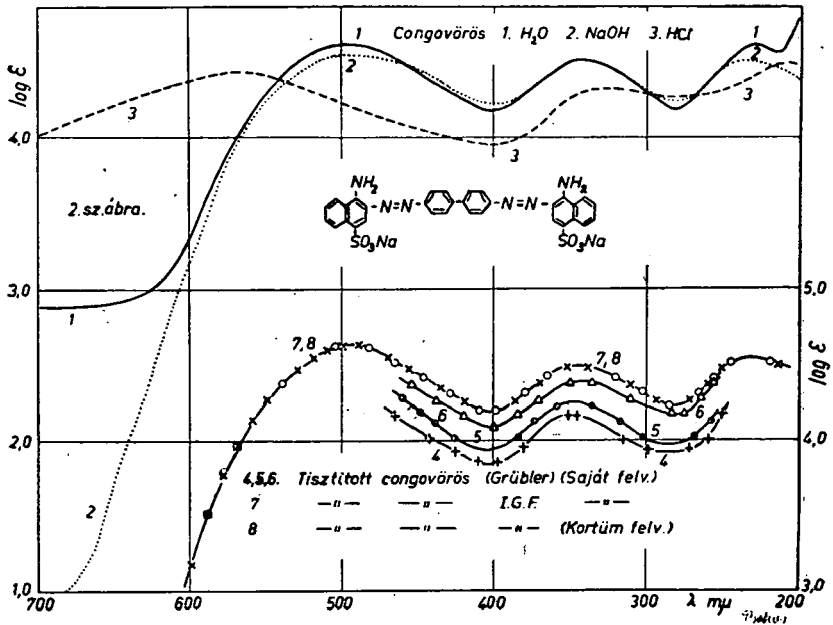
tárain belül megegyeznek saját eredményeimmel. A lúgos és vizes oldat elnyelési színekében 273 és 460 $m\mu$ -nál egy-egy maximum, míg 210 $m\mu$ körül egy felszálló ág van (1 sz. ábra 1 és 2 sz. görbe). A két görbe 500 $m\mu$ -ig együtt fut. A savas oldat elnyelési görbéje erősen a vörös felé tolódott el, 298 és 510 $m\mu$ -nál két éles, 220 $m\mu$ -nál pedig egy elmosódott maximum van (1 sz. ábra 3 sz. görbe).

Congovörös. Lúgban vörös, savban kék színű bisazofes-



ték. Kortüm (9) által megadott elnyelési színekkel eredményeim jól egyeznek. 250 $m\mu$ -tól kezdve Kortümnek nincsenek adatai. A vizes és a lúgos oldat elnyelési görbéjében 230, 344 és 500 $m\mu$ -nál három széles sáv van. Lúgos oldatnál a 230 $m\mu$ -os sáv elmosódott. 344 $m\mu$ -nál a vizes és a lúgos oldat sávjai egymással összeesnek, 500 $m\mu$ -nál csak (ϵ) értékében van eltérés (2 sz. ábra 1 és 2 sz. görbe). A savas oldat elnyelési színeké lényegesen eltér az előző két görbétől, (ϵ) értékei csökkennek, a sávok feltűnően elmosódnak. Az ultraibolyában lévő sáv a rövid hullámok, míg a láthatóban lévő a vörös felé tolódik el. A 326 $m\mu$ -nál fekvő sáv helyzete lényegesen nem változik (2 sz. ábra 3 sz. görbe).

Benzopurpurin 4B. Lúgban vörös, savban kék színű indicatorszerű biszazofesték. Az ultraibolya területen Kortüm (9) vette fel a festék elnyelési görbáját. Adataival méréseim jól egyeznek. A vizes és lugos oldat elnyelési színekében 230, 335 és 500 $m\mu$ -nál három sáv van. A 230 $m\mu$ -nál fekvő sáv lugos oldatban elmosódik. 335 és 500 $m\mu$ -nál a vizes és lugos oldat sávjai közel egyeznek, csupán extinció értékekben vannak nagyobb eltérések (3 sz. ábra 1 és 2 sz. görbe). A savban

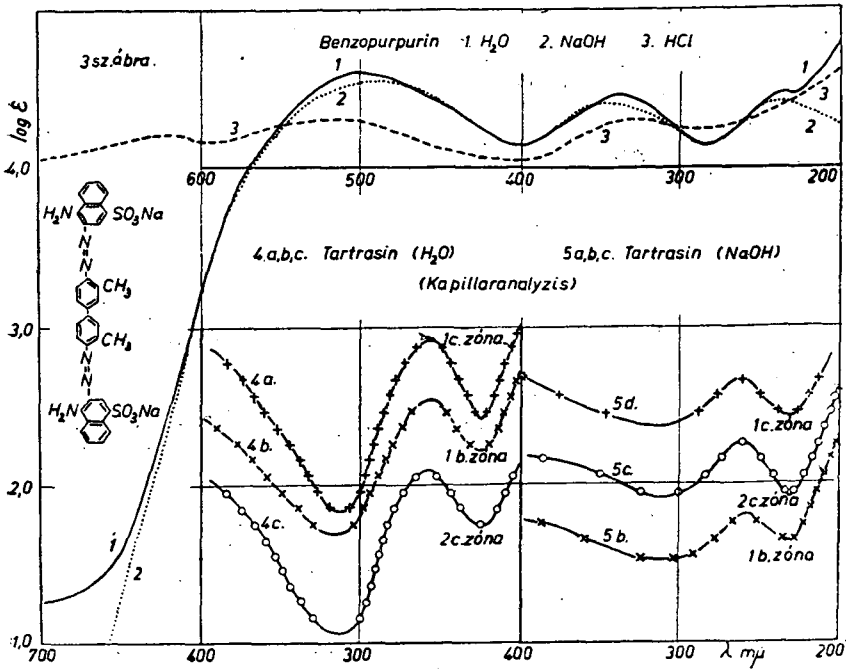


oldott festék színeké igen erősen eltér az előző két görbétől (3-sz. ábra 3 sz. görbe). A sávok erősen elmosódnak, így helyzetük alig állapítható meg, (ϵ) általában alacsonyabb. 620 $m\mu$ -nál új sáv jelenik meg (3 sz. ábra 3 sz. görbe).

Tartrazin O. Pyrazolon gyűrűt tartalmazó sárga színű monoazofesték. Elnyelési görbáját lugos oldatban Kortüm (9) vizsgálta. Eredménye méréssel hullámhosszban megegyezik, (ϵ) értékében nem (4 sz. ábra 4 sz. görbe). Walter és Holmes (5) csak a 430 $m\mu$ körüli sávot adják meg. Savas és vizes oldat elnyelési görbéje csaknem azonos lefutású (4 sz. ábra 1 és 2 sz. görbe). (ϵ) értéke a 424 $m\mu$ -nál lévő sáv helyén a savas oldatnál magasabb. Lugos oldatban az elnyelési szín-

kép elmosódik. Az ultraibolyában lévő sáv a hosszabb, míg a láthatóban fekvő a rövidebb hullámok felé tolódik el (4 sz. ábra 3 sz. görbe). A leszálló ágak mindhárom oldat színképében közel futnak egymáshoz.

Orange II. Sárga színű monoazofesték. A lugos oldat elnyelési színképét Kortüm (9) vizsgálta. Adataitól eltérő színképet kaptam. Walter és Holmes csak a láthatóban $486\text{ m}\mu$ -nál lévő maximumot adja meg. A savas és vizes oldat sávjai jól

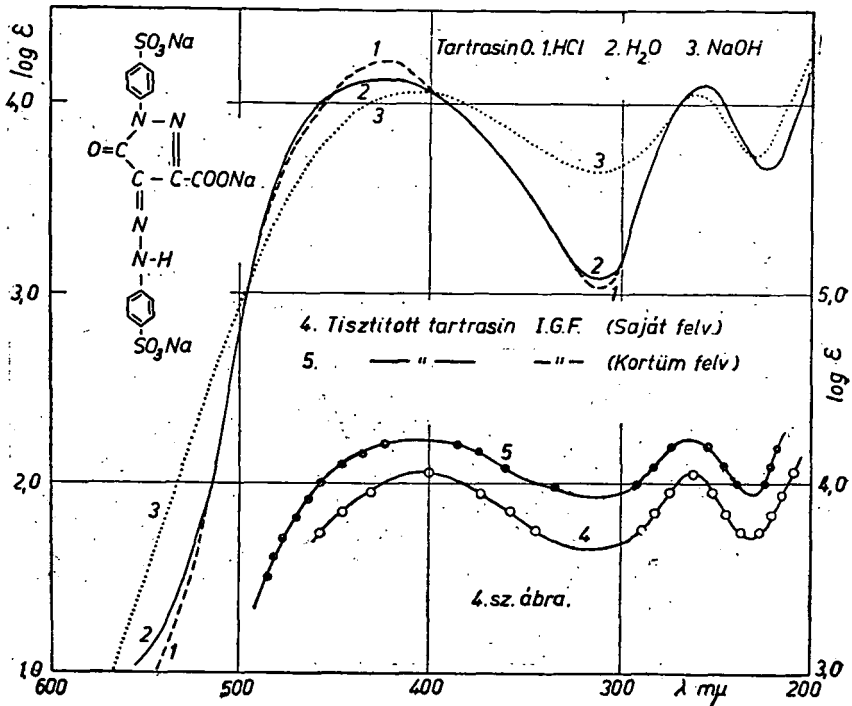


egyeznek, csak $570\text{ m}\mu$ -tól van kevés eltérés a leszálló ágakban (5 sz. ábra 1 és 2 sz. görbe). Lugos oldatban az ultraibolyában lévő sávok eltűnnek és egy lapos minimum van helyükön. A láthatóban lévő sáv körülbelül ugyanott fekszik, csak (ϵ) értéke csökken a maximum helyén, míg a leszálló ág a vörösben sokkal magasabban, mint a vizes vagy a savas oldatoknál (5 sz. ábra 3 sz. görbe).

Azokék. Kék színű bisazofesték. Savas és vizes oldat elnyelési színképében 230 és $305\text{ m}\mu$ -nál lévő sávok megegyeznek. A láthatóban egy lapos széles sáv található mindkét ol-

datnál (6 sz. ábra 1 és 2 sz. görbe). A görbék (ϵ) értékben térnek el egymástól. Lugos oldatban a sávok elmosódnak, ezenkívül az ultraibolyában magasabban, míg a láthatóban alacsonyabban fut a görbe (6 sz. ábra 3 sz. görbe).

Diamintisztakék. Kék színű biszozfesték. Mindhárom oldat elnyelési görbéje általában azonos lefutású. Savas és vizes oldat görbéje az ultraibolya részben megegyezik (7 sz. ábra



1 és 2 sz. görbe), míg a lugos oldaté alacsonyabban fut. 500 és 680 $m\mu$ körül a vizes és lugos, 600 $m\mu$ körül pedig a savas és vizes oldat elnyelési görbéje fut együtt. Savas és vizes oldatnál az ultraibolyában két sáv van, az egyiknek a maximuma a Schumann-ibolyába esik, a második maximum 320 $m\mu$ -nál van. Láthatóban egyetlen széles sáv található 600 $m\mu$ -nál (7 sz. ábra 3.sz. görbe).

Az elnyelési maximumok helyzetét az 1. és 2. sz. táblázatban foglalom össze.

1. sz. táblázat.

		$\lambda m\mu$	$\log \varepsilon$	$\lambda m\mu$	$\log \varepsilon$	$\lambda m\mu$	$\log \varepsilon$	$\lambda m\mu$	$\log \varepsilon$
Methyl- orange	H ₂ O	273	3,984	460	4,401	—	—	—	—
	NaOH	273	3,984	460	4,401	—	—	—	—
	HCl	220	3,802	298	3,941	510	4,602	—	—
Congovörös	H ₂ O	230	4,600	344	4,490	500	4,600	—	—
	NaOH	—	—	344	4,490	500	4,540	—	—
	HCl	210	4,470	326	4,310	570	4,430	—	—
Benzo- purpurin 4B	H ₂ O	230	4,460	335	4,460	500	4,595	—	—
	NaOH	—	—	348	4,400	480	4,530	—	—
	HCl	—	—	330	4,300	510	4,303	620	4,203
Tartrazin O	H ₂ O	256	4,100	424	4,122	—	—	—	—
	NaOH	260	4,060	402	4,060	—	—	—	—
	HCl	256	4,100	424	4,222	—	—	—	—
Orange II	H ₂ O	226	4,385	258	3,990	306	3,860	490	4,240
	NaOH	—	—	—	—	—	—	490	4,084
	HCl	226	4,335	358	3,990	306	3,860	490	4,240
Azokék	H ₂ O	230	4,018	305	3,738	580	3,913	—	—
	NaOH	236	4,020	308	3,781	570	3,768	—	—
	HCl	230	4,018	305	3,738	570	3,972	—	—
Diamin- tiszttakék	H ₂ O	200	3,880	314	3,559	600	3,954	—	—
	NaOH	200	3,805	320	3,491	600	3,909	—	—
	HCl	200	3,880	318	3,559	600	3,973	—	—

2. sz. táblázat.

	$\lambda m\mu$		$\lambda m\mu$	$\lambda m\mu$			
Tartrazin O	1b rész H ₂ O	258	Orange II	1b rész H ₂ O	260	307	
	1b " NaOH	260		1c " H ₂ O	260	307	
	1c " H ₂ O	258		2c " H ₂ O	260	307	
	1c " NaOH	260		Azokék	1b " H ₂ O	230	280
	2c " H ₂ O	258			1c " H ₂ O	230	284
	2c " NaOH	260			2b " H ₂ O	243	308
		2c " H ₂ O	241		300		

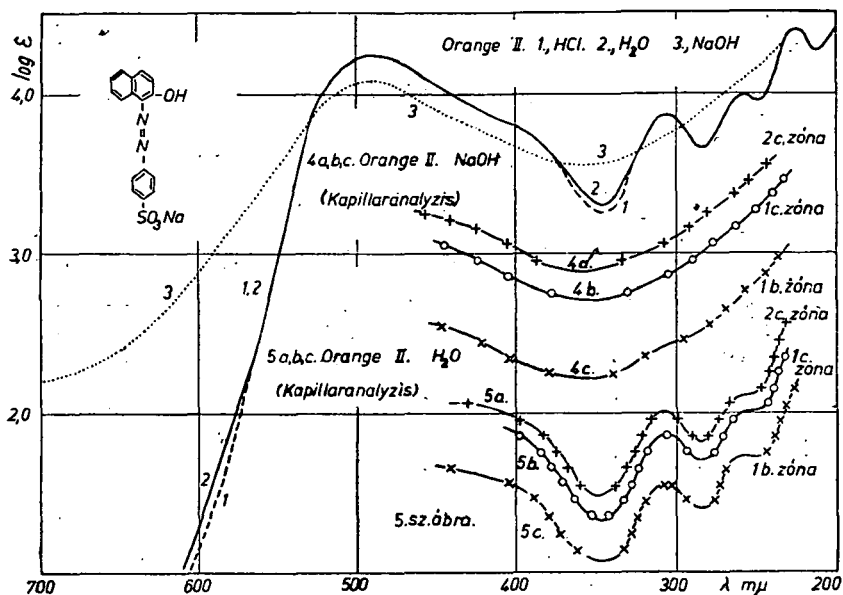
Szín és molekulaszervezet közötti összefüggés.

A festék molekula szerkezetének felderítésében Dilthey és Wizinger (14) végeztek alapvető munkát. Az ilyen irányú kutatásokban a legeredményesebbnek a színképelemzési módszer bizonyult. Szerves festék molekulák szerkezete és azok

színe közötti összefüggést a Liebermann és Graebe (15) féle chromophor elmélet adja meg.

Chromophor alatt 185—1000 $m\mu$ között selective absorbeáló, telítetlen kötések tartalmazó és auxochrom csoportok által befolyásolható atomcsoportokat értünk. Az auxochrom csoportok önmaguk selective nem absorbeálnak, de a chromophor absorptiója révén előállott színt erősítik vagy mélyítik.

Minden szerves festéknek jellemző elnyelési színeképe van,

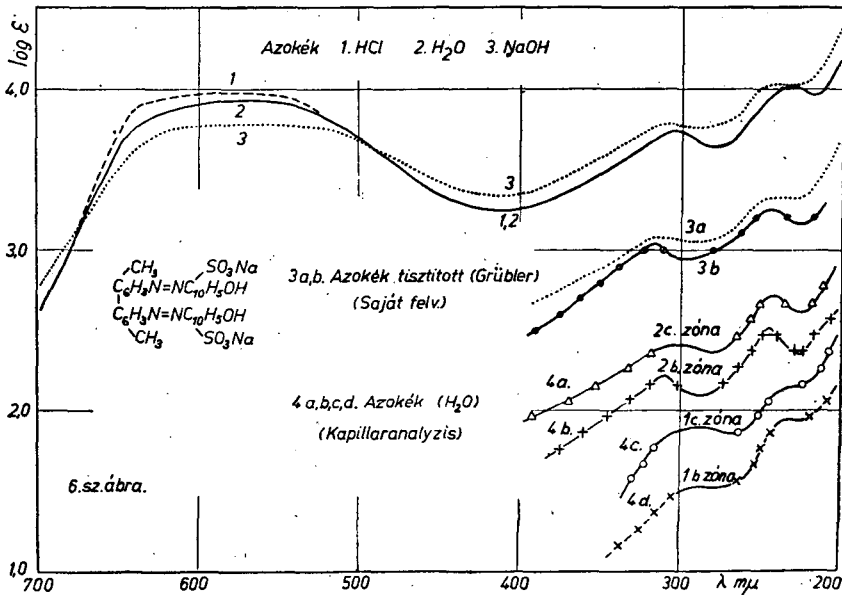


amelyet a molekulájukban lévő chromophor csoportok hoznak létre.

Az azovegyületekben erős chromophor az azocsoport ($-N=N-$) és tautomer átalakulás esetében a chinoid csoportosulás. A vizsgált azofestékekben $-NH_2$, $-OH$, $-N(CH_3)_2$ és $-COOH$ auxochrom csoportok találhatóak. Az $-SO_3H$ gyöknek alig van színmélyítő hatása, szerepe inkább a vízben oldhatatlan azofestékek oldhatóvá tétele.

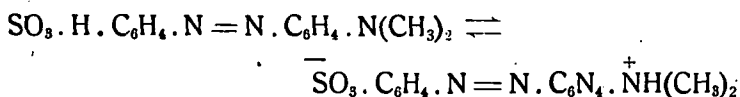
A vizsgált festékeket a savanyu azofestékek közé sorolják, valóságban azonban inkább amphoter természetűek, mert az erősen savanyú $-SO_3H$ mellett basisos primer, secunder vagy tertier amino csoportot is tartalmaznak. Ezek basicitása,

amelyet az aromás gyűrű is gyengít, elenyésző ugyan az erősen negatív $-\text{SO}_3\text{H}$ mellett, de a pH változásra bekövetkező tautomer átalakulásánál ezen nitrogénnek jelentős szerepe van (16). Az indicatorul használt azofestékek szerkezete és így színe is sav, vagy lúg hatására lényegesen megváltozik. A vizsgáltak közül a methylorange, cöngövörös, benzopurpurin 4B indicator, a tartrazin, orange II, azokék, diamintisztakék pedig nem az (17). A régebbi Ostwald-féle elmélet szerint az

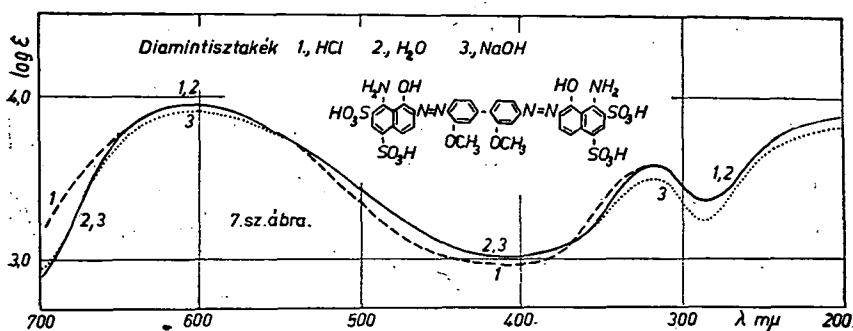


indicator olyan gyenge sav vagy basis, melynek ionja más színű, mint a disszociálatlan molekula (18). Mivel hydrogen-, vagy hydroxyl-ionnak az indicatorról való ledisszociálása nem magyarázhatja meg az erős színváltozást (17), úgy Hantzsch szerint a színváltozásnak szerkezetbeli különbség felel meg, vagyis az ionisálást a festékmolekula szerkezetének gyökeres átrendeződése kíséri (19). Sav, illetőleg lúg hatására disszociációra képes festéksó keletkezik (ionid állapot (20)). A Dilthey-Wizinger-féle felfogás értelmében a festék egy vagy több coordinatív telítetlen atomja ionállapotba megy át (10). Kolthoff és Bjerrum (21, 22) szerint semleges oldatban az indicator sav is részben belső átalakuláson megy át. A festék molekula dipol-

characterü, amennyiben a sulfocsoport negatív, az amino csoport nitrogeije pozitív töltésű. A sulfo gyök hydrogenje a nitrogeinhez vándorol (protomeria) (23—25), így a molekula ampholyt ionná alakul (23). Például a methylorange esetén:



Az ellentétes töltés erősen polarisálja a molekulát. Ez viszont a fényelnyelésben szerepet játszó kötő elektronok pályae energiáját változtatja, ennek megfelelően változik az elnyelési színkép is (26). Sav vagy lúg hatására a töltéseloszlás, így a színkép is más lesz.



A modern indicator elmélet szerint a módosulatok kémiai sajátága, energia tartalma, dipólmomentuma, fényabszorptiója különböző (27). A két tautomer módosulatánál egy atom vagy atomcsoport, illetve kötések (elektronpárok) helyzete változik.

Azofesték indicatorok alkalisói lugos közegben natrium ionra és azoid szerkezetű festék anionra disszociálnak. Az elnyelési színkép az azoid ion selectív absorptiójából ered. Sav hatására az amino csoport nitrogeije additív képessé válik, például sósavat köt meg. Régebben ezt a három vegyértékű nitrogénnek öt vegyértékűvé való átalakulásával magyarázták, míg a Lewis-féle octett elmélet szerint (27) például a methylorange (Ia képlet) esetében a sósav protonját a nitrogénnek le nem kötött elektronpárja a nitrogénhez kapcsolja (Ib képlet). Ezáltal a semleges molekulából pozitív töltésű ion lesz. A chlor ionnak nincs közös elektronja a nitrogénnel. A hydrogen ion

ielvételével tehát a nitrogén elektron tartalma nem növekedett, oxydatiós foka nem változott (onium complex), a nitrogén három vegyértékű és négyes kötésszámú (27).

A tautomerisatio protonvándorlással kezdődik (prototopia), a mozgékony proton az amino nitrogénről leszakad s az egyik azo-nitrogénre vándorol, ennek következtében az elektrónok is átrendeződnek (elektromer eltolódás) az immonium só képződése közben (Ic képlet). Tehát az azoid helyett chinoid szerkezet lép fel. A chinoid szerkezet kialakulásakor az egyik benzolgyűrű kötés és töltés oscillációja (Thiele-féle modell) is megváltozik (27). Évvel nemcsak az elektron elrendeződés, hanem a molekula energiakészlete, physikai és chemiai tulajdonságai is lényegesen megváltoznak (10) (1. sz. ábra).

A benzopurpurinnál ugyanaz a tautomer átalakulás, mint a congovörösnél, minthogy a benzopurpurin (III. képlet) csupán a coniugált benzolgyűrűkön substituált egy-egy méthyl csoporttal különbözik a congovöröstől (IIa képlet). Így a tautomerisatio képleteit csak a congovörösnél adom meg (IIb, c képlet). E mélyreható átalakulásokat a congovörös és benzopurpurin elnyelési színeképeinek sav és lúg hatására történő erős megváltozása is igazolja (2 sz. ábra 3 sz. görbe és 3 sz. ábra 3 sz. görbe).

Tartrazinnál, azokéknél és orange II-nél nincs basicus aminocsoport, amelynek nitrogénje savat additionálna. Feltételezhető, hogy savas közegben az azo csoport egyik nitrogénje protont véve fel positiv festék ionná alakul. Ebben az esetben a protonvándorlásból származó tautomer módcsulat a kezdeti állapottól szerkezet, illetve elektron elrendeződés szempontjából alig különbözik (IVa, b képlet). Így érthető, hogy sav hatására az elnyelési színekép lényegesen nem változik.

Az orange II-nél a három ultraibolya sáv a condensált gyűrűs rendszerhez tartozhatik (Va képlet). Kortium szerint (9) a láthatóban lévő sáv az azo csoport chromophornak tulajdonítható.

Lugos oldatban a tartrazin O carboxylja, a diamintiszta-kék, azokék és orange II phenolos hydroxylja protont ad le és egy natrium iont vesz fel. A molekula szerkezetében és elektron állapotában lényeges változás nem jön létre. A p_H változás következtében változik a dissociatiós egyensúly és az absorbeáló

elektronok átmeneti valószínűsége. Az elnyelési színeképpen a sávok elmosódnak, az extinctio értékek különösen az orange II-nél kisebbednek. Lehetséges, hogy az orange II-nél intramolekularis átrendeződéssel egy chinoid szerkezetű tautomer módosulat keletkezik (Vb, c képlet), amelynek a kezdeti módosulattal való egyensúlya elmosza az eredeti színeképet.

A vizsgált festékek színét a chromophorokon kívül, a bennük előforduló auxochrom csoportok is befolyásolják.

3. sz. táblázat.

	I.	II.
Methylorange	— N(CH ₃) ₂	— SO ₃ H
Congovörös	— NH ₂	— SO ₃ H
Benzopurpurin	— NH ₂ , — CH ₃	— SO ₃ H
Tartrazin	—	— COOH, — SO ₃ H
Azokék	— OH, — CH ₃	— SO ₃ H
Diamintisztakék	— NH ₂ , — OH, — OCH ₃	— SO ₃ H
Orange II	— OH	— SO ₃ H

A 3. sz. táblázat I., illetőleg II. oszlopában az auxochrom, illetőleg az antiauxochrom csoportokat soroltam fel (10, 28, 29). Az auxochromok elősegítik az elektropositív állapotot és pozitív ion alakban színmélyítőleg hatnak, míg az antiauxochromok az elektronegatív állapotot segítik elő s negatív ion alakban hatnak színmélyítőleg. Chromophorokon és auxochromokon kívül azok egymáshoz viszonyított helyzete is befolyással van az elnyelési színeképre. Bisazofestékeknek mélyebb a színe akkor, ha a két azo csoport coniugált és nincs különböző gyökökkel elkülönítve (30). A chromophorok coniugált helyzete esetén az összabsorptio additive tevődik össze az egyes chromophorok fényelnyeléséből. Ha a chromophorok egymás mellett vannak, akkor új absorptió tulajdonságok lépnek fel (31). E kérdések tanulmányozására kísérleti anyagom nem elegendő.

Oldószerhatás.

Egy festékoldat elnyelési színeképe kialakításában szerepe van az oldószernek is. Az oldószer dipol tulajdonságú molekulái, esetleg molekula halmazai deformatio és polarisatio révén erőterükkel befolyásolják a festékmolekula töltésviszonyait (10.) A festékoldat szerkezete a festék és oldószer saját-

ságaitól, valamint a physikai körülményektől függően különböző lehet (9, 32). A festék rendszerint (9, 33) nagy hígításban sem dispergálódik a molekuláris méretekig. A molekula associációkban festék-festék, festék-víz, festék-víz-festék csoportok alakulhatnak ki. Az associációs erőket a van der Waals-féle erők, dipolusok közti Coulomb-féle vonzás és a hydrogen hidak képezhetik (27, 34, 35). Így pl. a methylo-rangenál (ld és e ábrák) solvatatiót és associatiót vethetünk fel.

Az elnyelési színeknek finomabb szerkezetét a molekulák associációja elmossa. Sok esetben oly nagy molekula csoportok keletkeznek, hogy fény absorptiójukra a Beer-Lambert törvény is érvénytelenné válik (6, 9). E kérdés tanulmányozása folyamatban van.

Festékek capillar analitikai vizsgálata.

Az irodalomban megadott módszerekkel tisztított festékek elnyelési színe a legtöbb esetben ingadozó volt, aszerint, hogy a tisztítási műveletet hányszor ismételt meg (1. sz. ábra 5, 6 sz. görbe; 2. sz. ábra 4, 5, 6, 7 sz. görbe; 4. sz. ábra 5. sz. görbe; 6. sz. ábra 3a, 3b sz. görbe), ami a festékek szennyezett volta mellett szólt. Ennek eldöntése céljából capillar analysis-sel is megvizsgáltam a használt festékeket. A capillar analysis ugyanis nagyon alkalmas bonyolult összetételű alkatrészeket tartalmazó készítmények vizsgálatára, mivel az alkatrészek oldékonyságuk, illetve diffusio képességük alapján egymástól rendszerint jól elhatárolódva jelennek meg a szűrő-papiroson. (36).

Capillarizálást Haitinger (37) szerint a Platz (36b) és Neugebauer (36c) által kidolgozott módszer alapján végeztem. Capillar analysis-sel behatóan azokék, orange II. és tartrazin O festékeket vizsgáltam. A capillarizációs képek Neugebauer szerinti leírása a következő:

Azokék 1a: 1—2 mm széles barnássárga. 1b és 1c: élénk zöldeskék 3—4 mm széles teljesen homogén, az alsó résztől élesen elválik. 2a: 4—6 mm széles kék, amely a felső szélén lévő sötét liláskék csíkjával élesen elválik a felső résztől. 2b: a képnek kb. 70%-a ibolya színű, 2a és 2c-től élesen elválik. 2c: kb. a capillarizáló edény magasságú sötét ibolya színű.

Orange II. 1a: 1—2 mm széles barnássárga. 1b: világos narancs színű 1—2 mm széles élesen elhatárolódott. 1c: sötét narancs színű, anyagban dús, az alsó résztől élesen elválík. Az egész alsó rész a felső rész 1b színével megegyező homogén.

Tartrazin O. 1a: 1—3 mm széles barnássárga. 1b: citromsárga 2—3 mm széles 1c-től élesen elválík. 1c: 6—8 mm széles anyagban dús, az 1b és az alsó résztől élesen elválík. Az egész alsó rész a felső résztől élesen elváló homogén, élénk sárga színű, amelyben a 2a tájékán a festék nagy része összetömörült.

Mindhárom festéknél 1a teljesen megegyezik. Az orange II, illetőleg a tartrazin O-nál az egyes részek színtónusban egymással megegyeznek, míg az azokéknél az uralkodó ibolya színtől erősen elütő zöldeskék részt is találunk. Ezek szerint az orange II és tartrazin O a capillaris analysis szempontjából egyneműnek tekinthető, míg az azokék különböző színű részei alapján szennyezettnek mondható.

E feltevések igazolása céljából az egyes zónákat kivágtam, destillált vízben kioldottam és felvettem az oldat elnyelési görbéjét a színkép ultraibolya területén. Mivel a használt oldatok koncentrációját nem ismertem, azt önkényesen egységnyinek vettem.

Tartrazin O-nál az egyes zónák vizes és lúgos oldatainak elnyelési színképe egymás között jól megegyezik (3. sz. ábra 4a, b, c és 5a, b, c. sz. görbe). Mindhárom zóna vizes oldatánál 258 $m\mu$ -nál, míg a lúgban oldott zónáknál 260 $m\mu$ -nál található a maximum (3. sz. ábra 4a, b, c és 5a, b, c sz. görbe).

Orange II-nél vizes oldatban az egyes zónák maximuma 260 $m\mu$ -nál és 307 $m\mu$ -nál észlelhető. Lúgos oldatban mindkét sáv eltűnik és egy lapos minimum van helyettük (5. sz. ábra 4a, b, c és 5a, b, c sz. görbe).

Mindkét festéknél jól egyezik az eredeti vizes, illetve lúgos oldat és a capillarisatiós képrések elnyelési színképe (3. sz. táblázat).

Azokéknél a zöldeskék (1b és 1c), illetőleg a lila (2b és 2c) részek színképe egymás között jól egyezik, ellenben a két különböző színű zóna elnyelési görbéi között nagy különbség van. 1b és 1c zónák vizes oldatainak 230 és 280 $m\mu$ -nál, míg 2b és 2c zónákénak 243 és 300 $m\mu$ -nál van a két sávja (6. sz. ábra 4a, b, c, d sz. görbe).

Az oldat betöményedése alkalmával a festékmolekulák különböző nagyságú részekké egyesülhetnek, amelyeknek capillar aktivitása különböző lehet (27), miáltal különböző színárnyalatú capillarisation zónák keletkezhetnek. A különböző színárnyalatú zónáknak újra való oldásánál a polymer molekulák visszaalakulhatnak esetleg egyes molekulákká. Így magyarázható, hogy a különböző színárnyalatú capillar zónák ugyanazt az elnyelési színeképet adták. E feltevés igazolása, valamint az egyes zónákban tömörült fractiók nagyobb mennyiségben való elkülönítését célzó kísérletek folyamatban vannak.

Über die Lichtabsorption einiger sauren Azofarbstoffe.

Es wurden die Extinktionskurven von Methylorange, Kongorot, Tartrazin O, Orange II, Azoblau und Diaminreinblau in reinem Wasser und in 0,005 mol. Natronlauge und Salzsäure als Lösungsmittel zwischen 200 und 700 $m\mu$ bei Zimmertemperatur aufgenommen.

Es wurden die Handelsprodukte nach den üblichen Methoden gereinigt und die Extinktionskurven der einzelnen Reinigungsprodukte aufgenommen.

Um eventuelle Verunreinigungen der Farbstoffe Tartrazin O, Orange II und Azoblau nachzuweisen, wurden sie kapillarisiert. Die einzelnen Zonen der Kapillarisationbilder wurden ausgeschnitten und nach Auslaugen mit Wasser die Extinktionskurve dieser Lösungen aufgenommen. Bei Tartrazin O und Orange II geben die Lösungen der einzelnen Zonen eine gleiche, bei Azoblau verschiedene Extinktionskurven.

Auf Grund der modernen Indikatorentheorie wurden bei den untersuchten Farbstoffen die Zusammenhänge zwischen Konstitution und Lichtabsorption, weiterhin der Einfluss von Lauge und Säure auf die Extinktionskurve besprochen.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

*

Dolgozatomat a magy. kir. Ferenc József Tudományegyetem Általános és Szervetien Vegytani Intézetében készi-

tettem. Mély hálával és őszinte szívvel mondok köszönetet az Intézet igazgatójának, Dr. Kiss Árpád egyetemi tanár úrnak állandó jóindulatú irányításáért és támogatásáért, mellyel dolgozatom elkészítését lehetővé tette. Igaz hálával és köszönettel tartozom Dr. Kocsis J. Endre egyetemi m. tanár úrnak is tanácsaiért és szíves segítségéért. Ezen a helyen köszönöm az I. G. Farbenindustrie és Dr. Grüblers Chem. Lab. Hollborn und Söhne festégyáraknak készségüket, mellyel a szükséges festékeket rendelkezésemre bocsátották.

Szeged, 1939 július hó.

Irodalom.

1. P. Krüss: Z. physik. Chem. (A) 51 (1905) 257.
2. S. Formánek és W. Knop: Untersuchungen und Nachweis org. Farbstoffe auf spektroskopischem Wege. Springer, Berlin (1926).
3. S. P. Blumberger: Chem. Zentr. 98 (1927) I. 2014.
4. S. P. Blumberger: Chem. Zentr. 102 (1931) I. 3334.
5. B. Walter és C. Holmes: Journ. Amer. Chem. Soc. 46 (1924) I. 632.
6. B. Lange: Z. physik. Chem. (A) 159 (1932) 292.
7. Wo. Ostwald és R. Walter: Chem. Zentr. 108 (1937) I. 4476.
8. G. Scheibe, A. Mareis és H. Ecker: Chem. Zentr. 109 (1938) I. 1101.
9. G. Kortüm: Z. physik. Chem. (B) 34 (1936) 255.
10. R. Wizinger: Chem. Zentr. 98 (1927) II. 563; S. P. Blumberger: Chem. Zentr. 98 (1927) I. 2014; II. 2024; R. Wizinger: Z. anorg. allg. Chem. 40 (1927) 503.
11. Kiss Á. és Gerendás M.: Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis 5 (1934) 272.
12. Kiss Á. és Gerendás M.: Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis 5 (1936) 153.
13. A. Thiel és P. Peter: Z. anorg. allg. Chem. 173 (1928) 169
14. R. Wizinger és W. Diltthey: Chem. Zentr. 98 (1927) II. 563.
15. O. N. Witt, P. Liebermann és A. Graebe: Ber. deutsch. chem. Ges. 9 (1876) 522; 21 (1888) 321.
16. P. Karrer: Lehrbuch der org. Chem. 2. Aufl. Thieme, Leipzig (1927).
17. Zechmeister L.: Org. Chemia. Sylvester Irodalmi és Nyomdai Int. Rt., Budapest (1932).
18. J. Eggert: Lehrbuch der phys. Chem. 4. Aufl. Hirzel, Leipzig (1937).
19. A. Hantzsch: Ber. deutsch. chem. Ges. 43 (1910) 3050.