

Fak. za tehnolog. in kemistojje
Lj.

003811

RAZISKAVE IN ANALITIKA REAKTIVNIH BARVIL

Janez Perkavac

Ljubljana 1965

I 196309

1196309

MAEISEVAE IM BEWAERTUNG AN WISSENSCHAFTLICHE ARBEITEN

Landesbibliothek



0 2328/1966

1966

Delo je bilo izvršeno na Katedri za organsko kemijo
Fakultete za naravoslovje in tehnologijo Univerze v
Ljubljani.

Iskreno se zahvaljujem prof.dr.ing. Mariji Perpar za
vso pomoč, nasvete in kritične pripombe, enako se za-
hvaljujem vsem sodelavcem Katedre za organsko kemijo,
ki so mi kakorkoli pomagali, še posebno pa se zahvalju-
jem prof.dr.Dušanu Hadži in sodelavcem Katedre za
strukturno kemijo, ki so mi omogočili spektrofoto-
metrične meritve.

Janez Ferkava

I U V O D

Že od nekdanj je človek težil za tem, da bi spoznal zakone in mehanizme, ki vladajo pri barvanju tekstilnih vlaken. Tako je bilo že konec preteklega stoletja izoblikovanih več teorij, ki so na različne načine tolmačile procese barvanja. Med najstarejše razlage spada gotovo teorija, ki je skušala razložiti barvanje tekstilnih vlaken z mehansko teorijo. Po tej teoriji naj bi se vlakno obarvalo vsled prodiranja delcev barvila v vlakno. Ves proces je torej odvisen od velikosti delcev barvila in pa od velikosti por vlakna. Proti tej razlagi lahko takoj najdemo mnogo ugovorov in različni avtorji so izoblikovali nove razlage. Tako je nastala kemična teorija, s katero si lahko delno še danes razlagamo barvanje živalskih vlaken. Živalsko vlakno je sestavljeno iz dolgih verig iz amino kislin s prostimi NH_2 in COOH skupinami. Barvilo pa ima lahko značaj kisline ali baze. Do obarvanja vlakna bo torej prišlo, če se bo izvršila nevtralizacija med barvno kislino in pa bazičnimi skupinami volne. Barvno kislino pa bomo dobili, če bo barvilo-barvna sol reagirala z mineralno kislino. Ta teorija pa ne more pojasniti barvanja rastlinskih vlaken, kajti celuloza, ki sestavlja ta vlakna, ima le slabo kisel značaj.

Witt⁽¹⁾ je skušal procese barvanja razlagati s teorijo trdnih raztopin. Vlakno naj bi se po njegovem obnašalo kot topilo, ki raztaplja barvilo. Svojo teorijo je podprl s poskusi, ki mogoče res veljajo za posamezne primere, je pa še mnogo pojavov, ki jih taka razlaga ne zajame. Koloidna teorija nam navedeno razloži prodiranje barvila v vlakno, ne razloži pa narave vezi med barvilom in vlaknom. To vrzel izpolnjuje razlaga Schirma⁽²⁾, ki si vez med barvilom in vlaknom razlaga z van der Waalsovimi kohezijskimi silami, prodiranje barvila v vlakno pa z difuzijo.

Druge teorije razlagajo vez med barvilom in vlaknom z električnimi silami, posebne ugotovitve veljajo za barvanje z

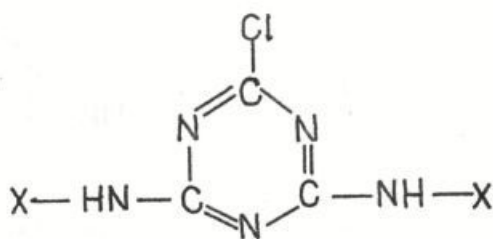
čimžnimi barvili, razvojnimi barvili ipd.

Iz vseh navedenih teorij in razlag pa je razvidno, da je vsaka razlaga omejena na neko ozko skupino barvil za katere vsaj približno zadovolji. Ni pa niti enega primera, kjer bi bil mehanizem obarvanja zatrdno znan, kajti vse teorije so le boljši ali slabši približki.

V zadnjem desetletju pa so se pojavila na tržišču nova barvila-reaktivna barvila, pri katerih je pa narava vezi med vlaknom in barvilom popolnoma znana, saj gre za pravo kemično vez-kovalentno vez. (3,4,5,6,7,8,9,10,11,13,14,15,16,17,)

Enako dobro se da razložiti obarvanje živalskih vlaken, kakor tudi rastlinskih vlaken. (13,18,19,20,21,23,22,24,25)

Predhodnica teh barvil je bila serija Chlorantin barvil, ki jih je izdelala l. 1920 Ciba⁽²⁶⁾. Ta barvila so vsebovala cianur klorid v katerem so bili eden, dva ali trije klorovi atomi nadomeščeni z barvilnimi molekulami ali pa kakšnimi manjšimi skupinami.



X = barvilo, radikal

Monoklor-triazinska barvila so dajala posebno obstojna obarvanja na volni, toda šele leta 1953 so spoznali, da gre za kovalentno vez med volno in barvilom. Po letu 1953 je sledil hiter razvoj reaktivnih barvil tudi pri drugih proizvajalcih, tako da je danes na tržišču vsaj po ena skupina takih barvil od vseh svetovno znanih proizvajalcev.

KEMIČNA SESTAVA IN RAZDELITEV^(27,28)

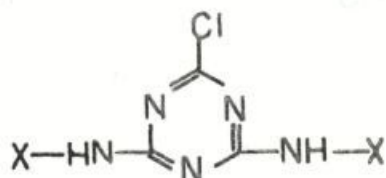
Reaktivna barvila so sestavljena iz:

- a) pasivne komponente-barvilne komponente (ene ali več)
- b) aktivne komponente- običajno ena sama

Barvilna komponenta je večinoma azo-barvilo, antrakinonsko barvilo, ftalocianin itd. Ta komponenta je odgovorna za nijanso in barvo, ne sodeluje pa pri vzpostavitvi kovalentne vezi.

Tudi aktivnih komponent poznamo več vrst. Te reagirajo z vlaknom in tvorijo kovalentno vez. Z ozirom na kemični značaj aktivne komponente delimo vsa reakcijska barvila v več skupin:

1. Monoklor-triazinska barvila

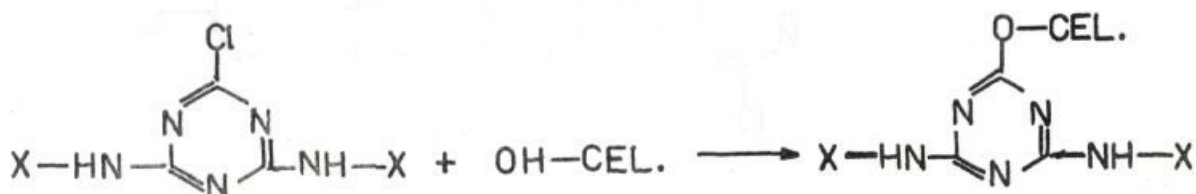


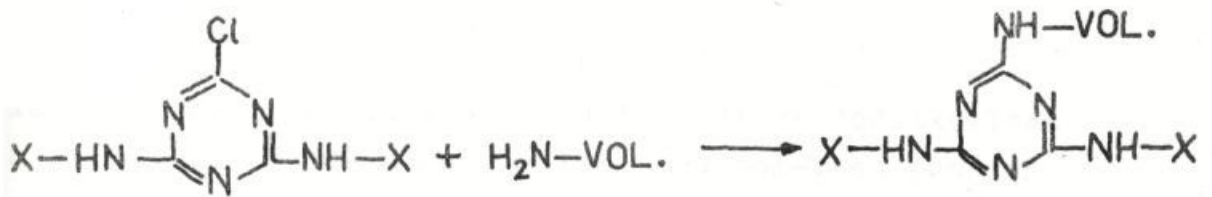
Cibacron (Ciba)

Procion H (ICI)

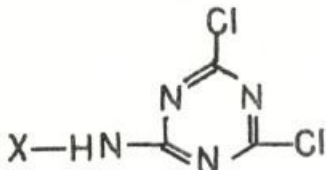
X = barvilo ali R

Ta barvila imajo kot aktivno skupino heterociklični obroč z dušikom in klorom kot substituenti. Z vlaknom reagirajo v nukleofilni reakciji tako, da se izmenja klor z nukleofilno substituentom substrata, to je skupino -OH iz celuloze ali -NH₂ iz volne.





2. Diklor-triazinska barvila (29)

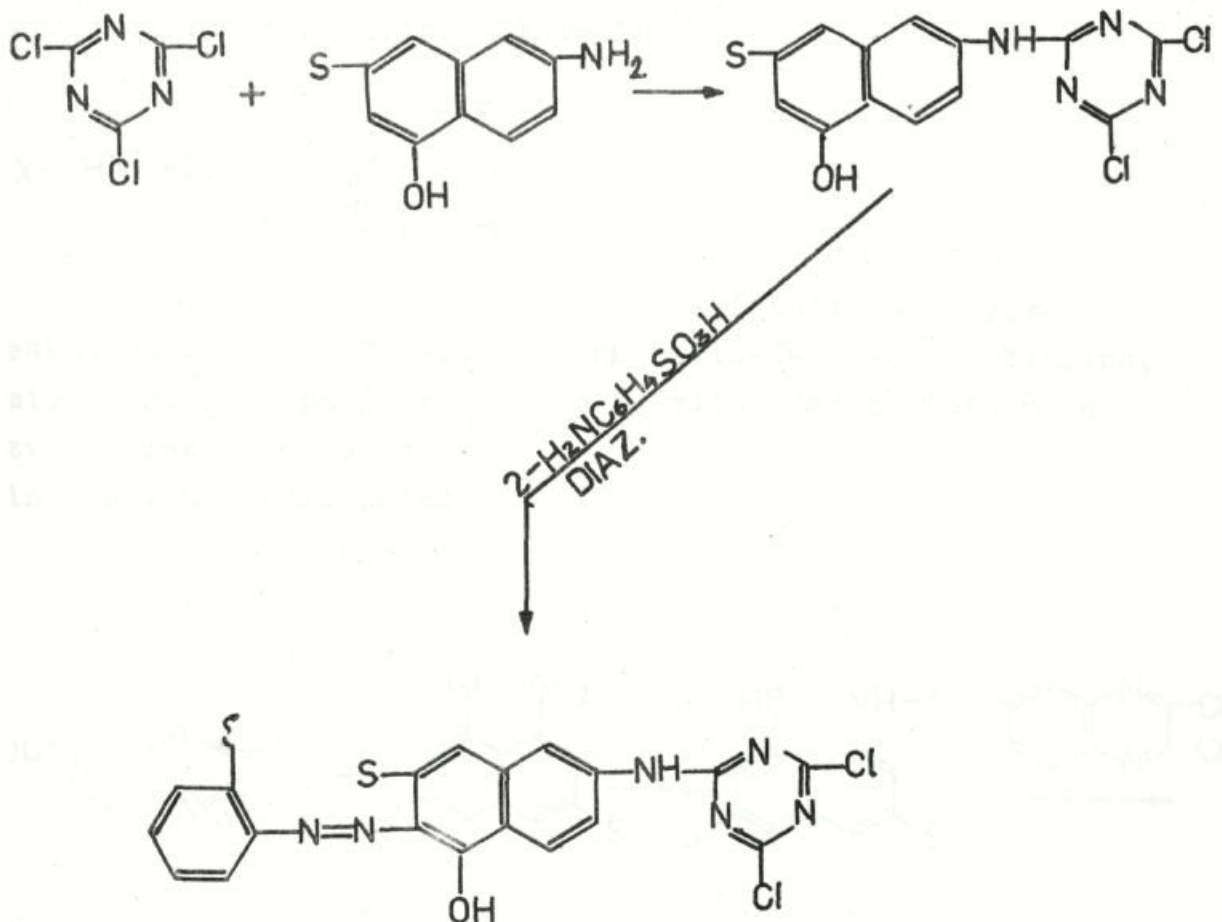


X = barvilo

Procion (ICI)

Vez na celulozo in volno se izvrši enako kot sub (1).

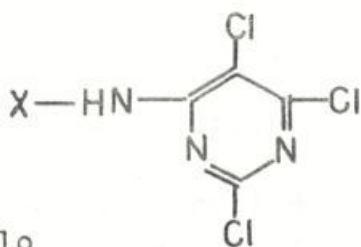
Shematski prikaz sinteze barvila tega tipa:



S = -SO₃H

Cianur klorid reagira v acetonu in vodi ob dodatku ledu (5 st. C) in 2N HCl z Na-2-amino-5-naftol-7-sulfonatom. Nastala spojina pa reagira z diazotirano ortanilno kislino in tvori se barvilo.

3. Triklor-pirimidinska barvila



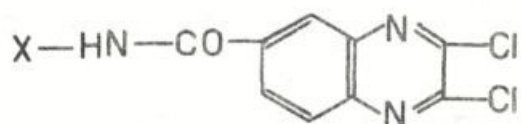
X = barvilo

Drimaren (Sandoz)

Reacton (Geigy)

Aktivna grupa je kloriran pirimidinski obroč. Barvila se vežejo na celulozo in volno enako kot sub (1).

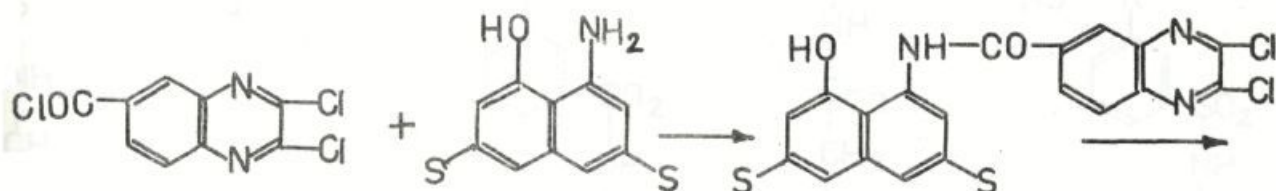
4. 2,3-diklorkinoksalinska barvila⁽²⁸⁾

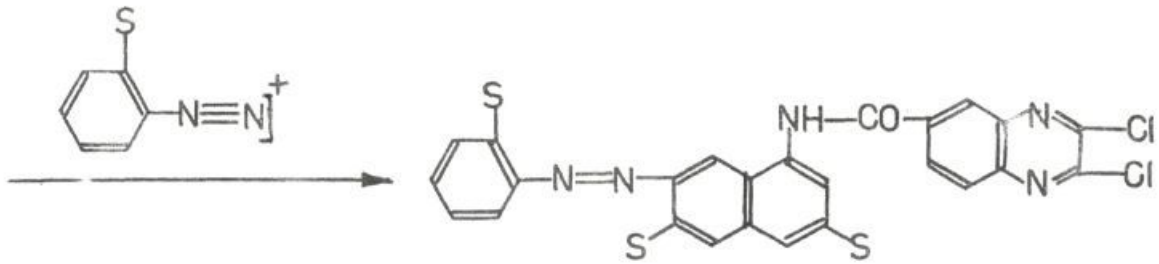


Levafix E (Bayer)

Reaktivna grupa je 2,3-diklorkinoksalin-6-karbonska kislina, amid te kisline pa je reaktivno barvilo. Vez z vlaknom se izvrši preko klor atomov.

Sinteze teh barvil potekajo:





S = SO₃H

5. Sulfonamidna reaktivna barvila⁽²⁸⁾

Aktivna skupina je sulfonamidna:

barvilo-SO₂-NH-(CH₂)_x-OSO₃Na

Levafix (Bayer)

Ta vrsta barvil tvori s celulozo etre tipa:

barvilo-SO₂-NH-CH₂-CH₂-O-celuloza

6. Levafix barvila pa lahko vsebujejo namesto sulfonamidne aktivne skupine tudi skupino:

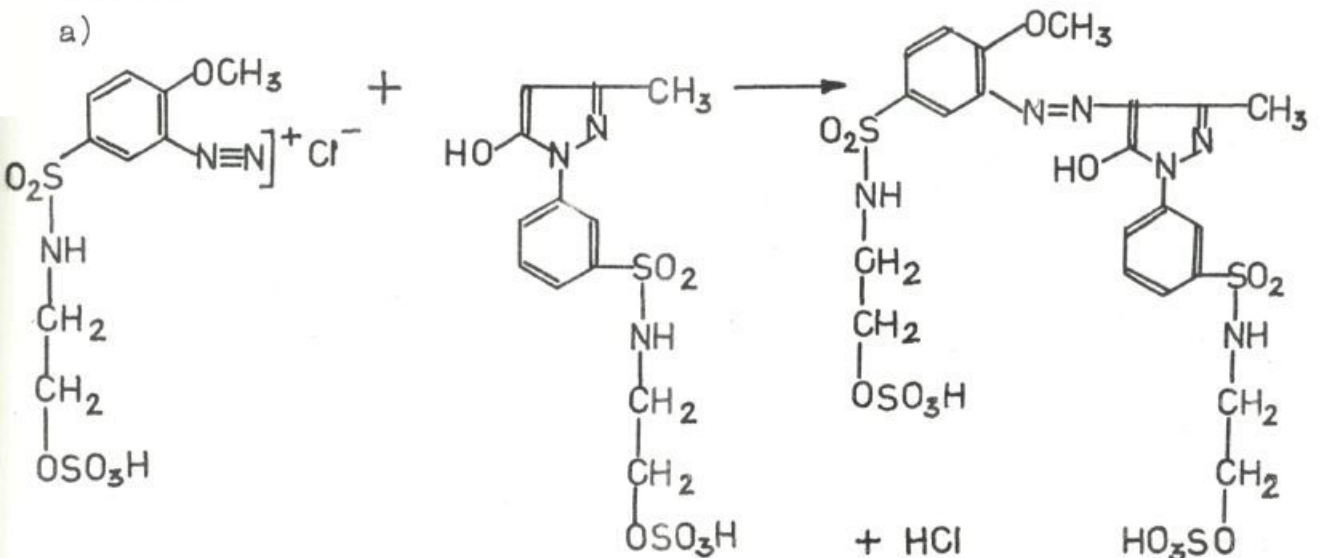
-CH₂- $\underset{\text{R}}{\text{N}}$ -CH₂-CH₂-OSO₃Na (28)

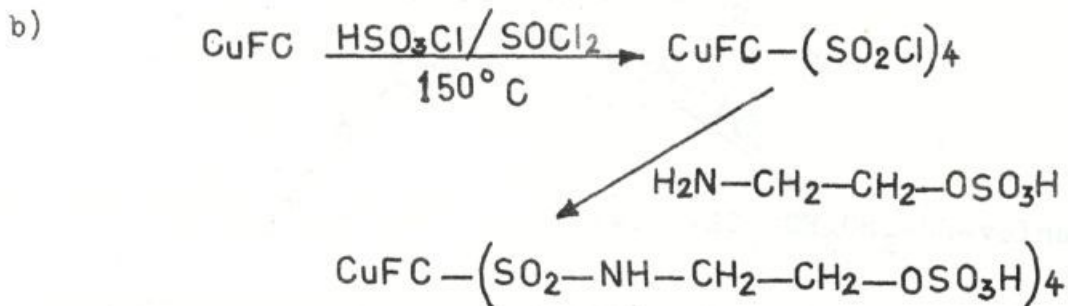
S celulozo se veže v eter:

barvilo-CH₂- $\underset{\text{R}}{\text{N}}$ -CH₂-CH₂-O-celuloza

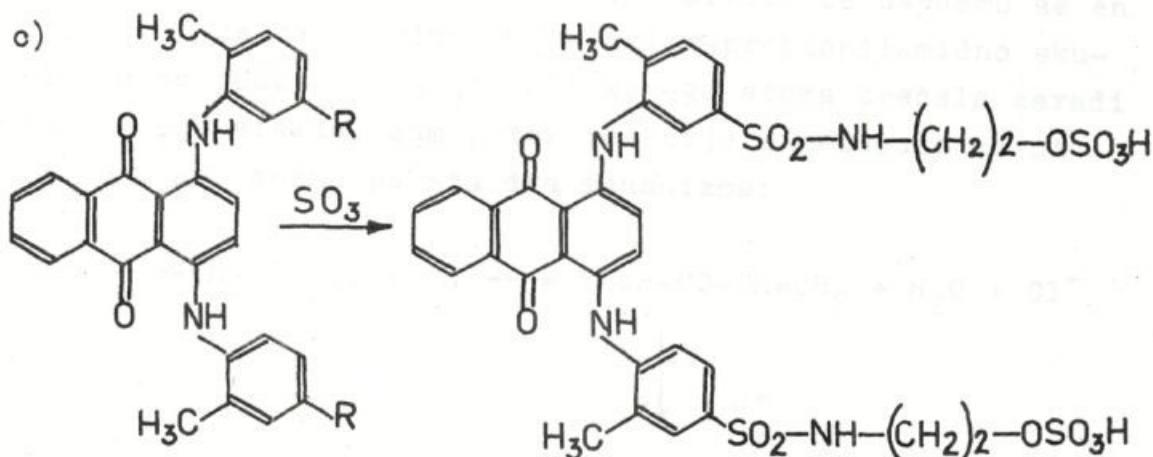
Za barvila tega tipa pa so najpogosteje v rabi sledeče sinteze:

a)





CuFC = Cu ftalocianin



$\text{R} = -\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$

7. Vinilsulfonska reakcijska barvila (23)

Aktivna skupina je ester žveplove kisline β -hidroksi-
etil-sulfona:

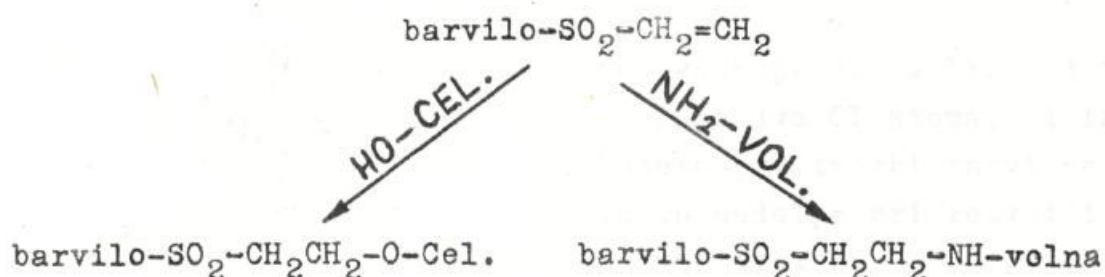
barvilo- $\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{H}$

Remazol (Höchst)

Pri barvanju se odcepi žveplove kislina in esterska sku-
pina preide v vinil-sulfon:

barvilo- $\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{H} \longrightarrow \text{barvilo-}\text{SO}_2-\text{CH}_2 = \text{CH}_2$

Vez na celulozo ali volno nastaja z nukleofilno adicijo na
dvojno vez. Tako nastajajo s celulozo etri, z volno pa amidi:

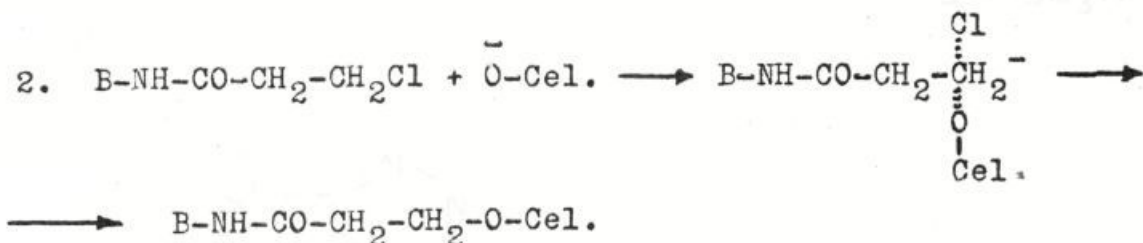
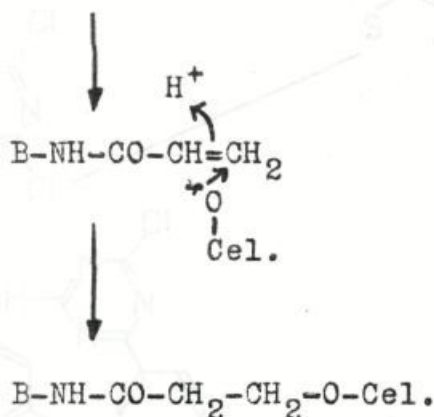


8. β -klor-propionilamidna reaktivna barvila

Tudi grupacija $\text{-NH-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$ ima lastnost, da lahko "spoji" barvilno molekulo z substratom. Reaktivnost β -klor-propionilamidnih barvil je v splošnem nekoliko manjša kot pa monoklor-triazinskih reaktivnih barvil. Če uvedemo še en klor, torej če pripravimo α,β -diklor-propionilamidno skupino, se bo reaktivnost β -ogljikovega atoma zvečala zaradi induktivnega efekta. Sam potek reakcije s celulozo še ni točno poznan, možna pa sta dva mehanizma:

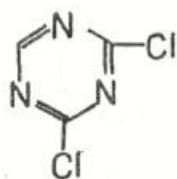


B= barvilo



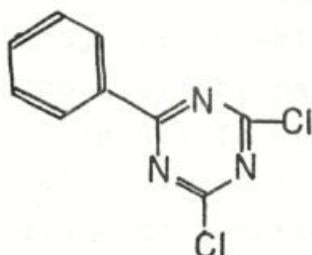
9. Kot izhodne spojine za reaktivne skupine so uporabne še sledeče spojine:

a)



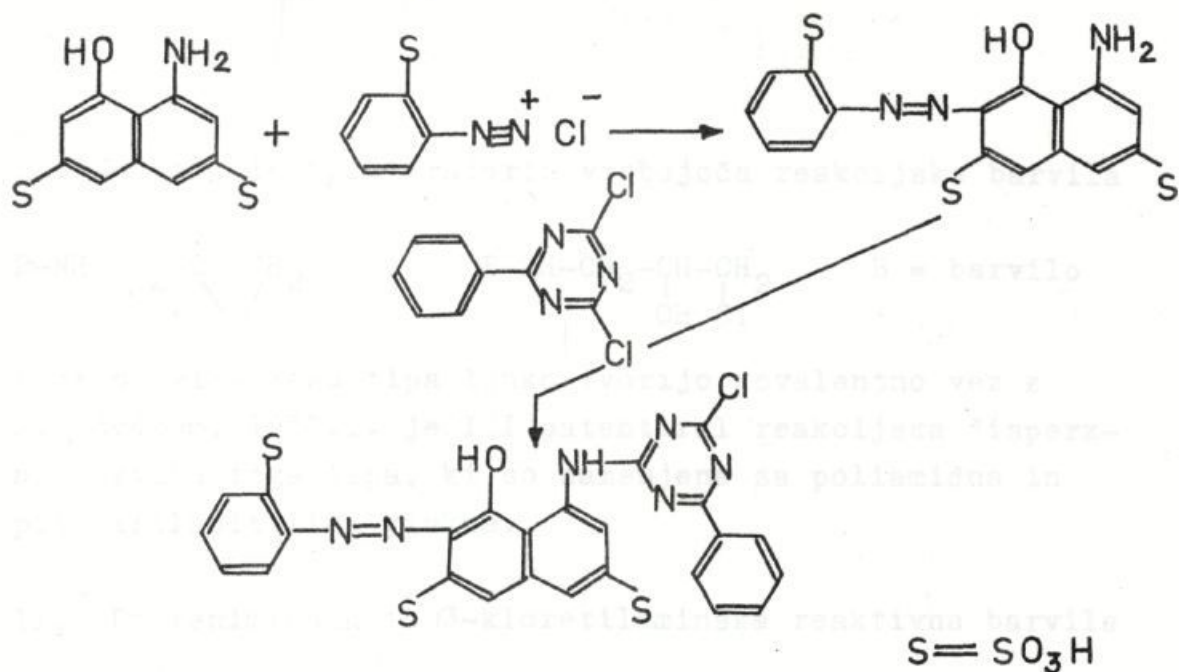
Spojina vsebuje za razliko od točke 1 in 2 samo dva Cl atoma, ki lahko sodelujeta pri tvorbi barvilne molekule in nadalje pri reakciji z molekulami vlakna.

b)

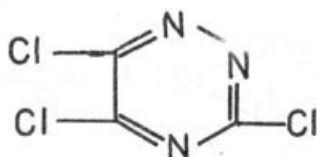


(30)

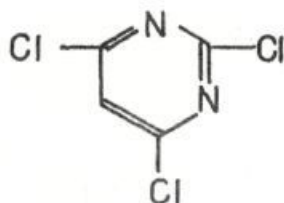
Firma BASF proizvaja barvila tega tipa po sledeči splošni sintezi:



c)

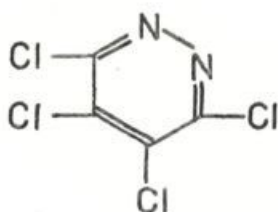


d)

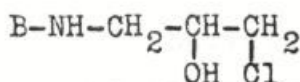
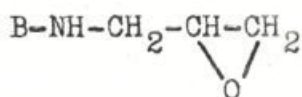


Reaktivna barvila tega tipa nastanejo tako, da najprej diazotirajo aromatski amin, n.pr. 2-naftilamin-4,8-disulfonsko kislino, na nastalo diazonijevo spojino pripajajo amin ali fenol, n.pr. m-toluidin, nastalo azo-barvilo pa nato v vodi pri 40 st. reagira z 2,4,6-triklorpirimidinom do reaktivnega barvila. (31,32)

e)



10. Epoksi- in epiklorhidrin vsebujoča reakcijska barvila

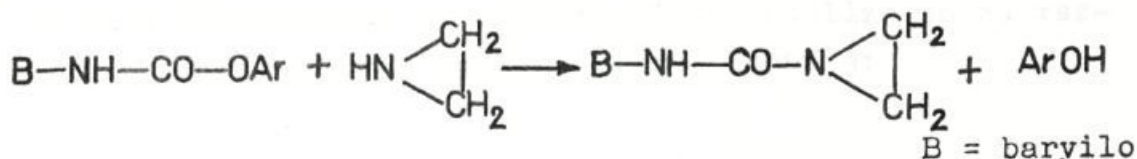


B = barvilo

Tudi barvila tega tipa lahko tvorijo kovalentno vez z substratom. 1957.l. je ICI patentiral reakcijska disperzna barvila tega tipa, ki so namenjena za poliamidna in poliakrilonitrilna vlakna.

11. Etileniminska in β -kloretilaminska reaktivna barvila

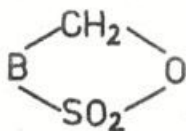
Barvila tega tipa so zelo podobna epoksi in epiklorhidrin vsebujočim barvilom. Prva dobimo z reakcijo:



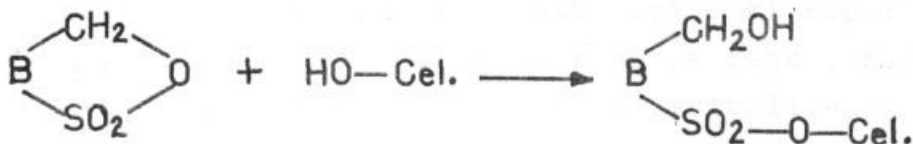
Druga pa vsebujejo grupacijo:



12. Reaktivna barvila s sultonom kot reaktivno skupino



Najverjetnejša oblika reakcije s celulozo je sledeča:



B = barvilo

NALOGA DISERTACIJSKEGA DELA

V svojem delu sem skušal poiskati čim enostavnejše postopke za analitiko reaktivnih barvil:

1. Razlikovanje med posameznimi barvili istega proizvajalca
2. Ugotavljanje čistoče posameznih vzorcev (primesi straniških reakcij, primesi za nijansiranje)
3. Primerjava barvil različnih proizvajalcev
4. Konstitucionalna analiza
5. Ugotavljanje aktivne skupine v barvilih

METODE ANALIZE BARVIL

Od vseh razpoložljivih tehnik moderne analize so za raziskave barvil največ v rabi sledeče tehnike:

1. K r o m a t o g r a f i j a

Za analitiko barvil je najbolj uporabna papirna kromatografija in pa kromatografija na ploščah, kolonska kromatografija

pa služi predvsem preparativnemu namenu. Kromatografija na ploščah, oziroma na tankih plasteh ima več prednosti pred papirno kromatografijo, saj združuje dobre lastnosti kolonske in papirne kromatografije. V primerjavi s papirno kromatografijo ima tenkoplastna kromatografija sledeče prednosti:

1. ločitvena sposobnost je večja
2. možna je uporaba agresivnih topil, ki papir uničujejo
3. izolacija snovi s kromatograma je lahka, saj zadostuje, da postrgamo adsorbent na mestu lise in ga eluiramo.

2. E l e k t r o f o r e z a

Kromatografiji precej sorodna tehnika je elektroforeza, toda pri analizi barvil si ni pridobila tolikšnega slovesa in uporabnosti, kot ga ima v biokemiji pri raziskavi aminokislin. Pri analizi sintetičnih organskih barvil s pomočjo elektroforeze kvaliteta rezultatov skoraj vedno zaostaja za onimi, ki jih lahko dobimo s pomočjo kromatografije. Nasprotno pa je pri analizi naravnih barvil elektroforeza mnogo bolj v rabi, posebno še kontinuirna elektroforeza.

3. R e d u k t i v n i r a z k l o p i b a r v i l

Metoda spada med klasične postopke⁽³³⁾. Kromatografija in elektroforeza sta jo v svojem naglem razvoju izpodrinili, vendar si zadnjih nekaj let zopet utira pot v moderni analitski laboratorij. V kombinaciji s kromatografijo, elektroforezo in spektrofotometrijo so postali reaktivni razklopi barvil jedro konstitucionalne analize.

4. S p e k t r o f o t o m e t r i č n a a n a l i z a

V analitiki barvil dajejo spektrofotometrične raziskave v vidnem in UV območju rezultate, ki so ekvivalentni kromatografskim podatkom. IR spektri nam zaradi komplicirane strukture barvil pogosto ne dajejo uporabnih podatkov,

pač pa lahko postanejo dragocen pripomoček, kadar gre za identifikacijo razkrojnin, dobljenih s pomočjo redukcije barvila.

5. S p e c i a l n i t e s t i

Med specialne teste štejemo običajno pojave pri topljenju barvil v različnih topilih, reakcije barvil na različnih vlaknih in nadalje vse teste s katerimi proizvajalci označujejo stabilnost in kvaliteto barvila.

KROMATOGRAFIJA

O papirni kromatografiji nekaterih reaktivnih barvil poroča prvi šramek^(34,35). Kot mobilno fazo je uporabil 25% NH₃, ali pa zmes amoniak-piridin-voda 3:2:1. Nekoliko bolj obširno delo o papirni kromatografiji reaktivnih barvil pa je objavil Reif⁽³⁶⁾, ki je za vsa barvila te skupine uporabljal mobilno fazo n-butanol-voda-dimetilformamid 11:11:3. Drugih del o papirni kromatografiji reaktivnih barvil nisem zasledil, prav tako tudi ne o kromatografiji na ploščah.

Možnosti, ki nam jih nudi kromatografska analitska metoda, so sledeče:

1. Na podlagi kromatogramov lahko primerjamo barvila različnih firm in ugotavljamo identičnost.

Primer: Drimaren schwarz Z-BL (Sandoz) in

Reacton schwarz BL (Geigy) (Kromatogram 1)

2. Primerjava posameznih komponent pri posameznih barvilih.

3. Rf-vrednost nam je lahko merilo za substantivnost barvila do celuloze. Če je barvilo sestavljeno iz dveh komponent, ki imata zelo različni Rf-vrednosti, bo prišlo pri kontinuirnem barvanju do hitrejše izrabe one komponente, ki ima nižjo Rf-vrednost in večjo substantivnost.

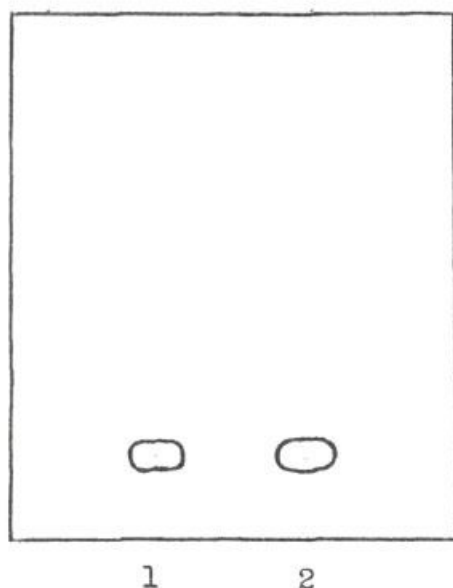
4. Pri nabavi lahko posamezne pošiljke barvil hitro kontroliramo s kromatografsko analizo.

S kromatografijo lahko določamo tudi primesi v barvilih, ki so produkt stranskih reakcij. Te primesi običajno poslabšajo kvaliteto barvil, ker so navadno manj obstojne do svetlobe in kemičnih vplivov. O tem se lahko prepričamo kar na razvitem kromatogramu.

1 = Drimaren schwarz Z-BL

2 = Reacton schwarz BL

M.f.: n-propanol-etilacetat-voda 6:1:3



Kromatogram 1

A. P a p i r n a k r o m a t o g r a f i j a

Uporabljal sem papir Ederol 202 firme Binzer-Hatzfeld in pa SS 2043 b firme Schleicher Schüll. Vsaka predhodna obdelava papirja-impregnacija, pa je navedena pri posameznih poskusih. Predposkuse sem izvršil na papirju formata 18 x 14 cm, za kromatografijo posameznih skupin barvil pa sem velikost papirja prilagodil številu vzorcev. Temperatura prostora je bila 18-22 st.C. Preiskusil sem vse tehnike

dela, vse končne poskuse pa sem izvedel z navzgorno tehniko, ki je aparativno najenostavnejša, daje pa drugim tehnikam enakovredne rezultate.

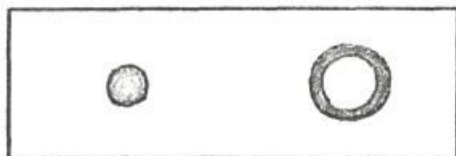
B. K r o m a t o g r a f i j a n a p l o š č a h

Nosilec Kieselgel G (Merck, Darmstadt) sem nanašal na plošče 20 x 20 cm s premaznim aparatom firme Desaga, Heidelberg. Debelina premaza je bila cca 250 μ . Plošče sem sušil na zraku, nato pa sem jih aktiviral s tridesetminutnim segrevanjem na 105 st.C.

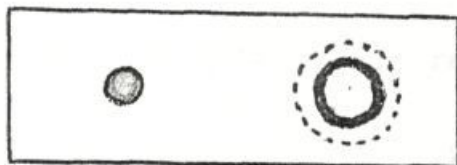
RAZTOPNOST (37,38,39)

Za izbiro topilnega sistema za kromatografijo je potrebno poznati raztopnost barvil v mnogih organskih topilih. Topila sem izbral z ozirom na njihovo dielektrično konstanto. Poskuse pa sem napravil tako, da sem nekaj mg substance stresal v 2 ml topila. Opazil sem, da se vsa barvila zelo dobro tope v vodi. Zato sem metodo izbire topilnega sistema še poenostavil. Reaktivna barvila sem raztopil v vodi in nanesele to raztopino na ozek trak kromatografskega papirja v obliki majhnih lis. Lise sem osušil in nanašal nato v sredino vsake lise različna organska topila.

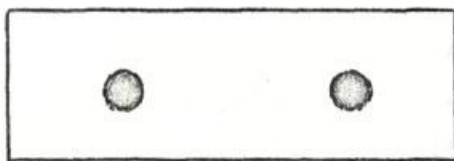
a) Če se je barvilo zelo dobro topilo v določenem organskem topilu, se je lisa pretvorila v kolobar.



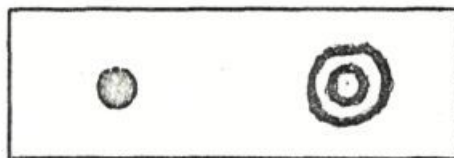
b) Pri srednji topnosti barvila je nastal iz prvotne lise kolobar, ki pa je zaostajal za fronto topila.



c) V primeru, da barvilo ni bilo topno v določenem topilu, je lisa ostala nespremenjena.



d) Pri takem načinu preiskušanja raztopnosti so se večkrat pokazale že posamezne komponente barvila, če je bilo to sestavljeno iz več komponent.



Vse podatke o teh poskusih sem nato resumiral v preglednih tabelah, ki so za posamezne skupine reaktivnih barvil navedene na začetku vsakega poglavja o kromatografiji.

Z ozirom na poskuse raztopnosti sem si tudi pripravil raztopine barvil za kromatografijo. Zahteve za tako topilo so sledeče:

1. Topilo mora odlično topiti barvilo
2. Ne sme reagirati s topljencem
3. Ne sme reagirati s kromatografskim papirjem
4. Po možnosti naj bo topilo nevtralno
5. Topilo naj bo srednje hlapno

Raztopine barvil, ki sem jih pripravil, so bile 0,1 - 0,5%. Na start pa sem nanašal cca 25 γ substance.

VZORCI ZA KROMATOGRFIJO

Na razpolago sem imel sledeče vzorce reaktivnih barvil:

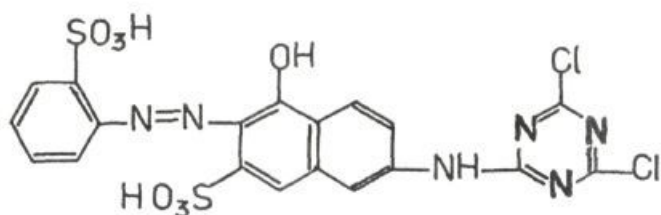
| | | |
|---------------|----------|------------|
| 1. Procion | (ICI) | 12 vzorcev |
| 2. Cibacron | (Ciba) | 11 " |
| 3. Reacton | (Geigy) | 9 " |
| 4. Drimaren Z | (Sandoz) | 16 " |
| 5. Drimaren X | (Sandoz) | 3 " |
| 6. Primazin | (EASF) | 6 " |
| 7. Remazol | (Höchst) | 4 " |
| 8. Levafix | (Bayer) | 16 " |
| 9. Levafix E | (Bayer) | 9 " |

II KROMATOGRAFIJA

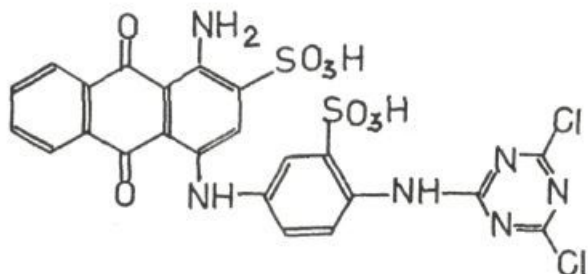
1. PROCION BARVILA

Na razpolago sem imel 12 vzorcev barvil iz skupine Procion:

1. PROCION YELLOW RS
2. PROCION BRILLIANT YELLOW 6GS
3. PROCION BRILLIANT ORANGE GS



4. PROCION BRILLIANT RED 2BS
5. PROCION BRILLIANT RED 5BS
6. PROCION RED GS
7. PROCION SCARLET GS
8. PROCION RUBIN BS
9. PROCION BRILLIANT BLUE RS



10. PROCION BLUE 3GS
11. PROCION PRINTING GREEN 5G
12. PROCION PRINTING GREEN B

Poskusi raztopnosti barvil v različnih topilih so podani v naslednji tabeli:

Tabela 1.

| Topilo | Barvilo št. | | | | | | | | | | | |
|------------------|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| voda | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| 96% etanol | <u>±</u> | <u>±</u> | <u>±</u> | <u>±</u> | <u>±</u> | <u>±</u> | <u>±</u> | - | <u>±</u> | <u>±</u> | <u>±</u> | <u>±</u> |
| 70% etanol | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| metanol | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| acetone | <u>±</u> | <u>±</u> | <u>±</u> | - | <u>±</u> | <u>±</u> | <u>±</u> | - | <u>±</u> | <u>±</u> | <u>±</u> | <u>±</u> |
| etilacetat | - | - | - | - | <u>±</u> | <u>±</u> | - | - | - | - | <u>±</u> | - |
| 30% očetna kisl. | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| heksan | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 10% amoniak | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| 1 N NaOH | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| piridin | <u>±</u> | <u>±</u> | <u>±</u> | <u>±</u> | <u>±</u> | <u>±</u> | <u>±</u> | <u>±</u> | <u>±</u> | <u>±</u> | <u>±</u> | <u>±</u> |

Legenda: + popolnoma topno

- netopno

± delno topno

Kot topilo za vzorce sem izbral vodo.

Da bi ugotovil najboljšo mobilno fazo, sem izvedel predposkuse na sledečih barvilih:

- št. 1 Procion yellow RS
- št. 3 Procion brilliant orange GS
- št. 5 Procion brilliant red 5BS
- št. 7 Procion scarlet GS
- št. 9 Procion brilliant blue RS
- št. 11 Procion printing green 5G

Delal sem s sledečimi mobilnimi fazami:

1. N e v t r a l n e m o b i l n e f a z e

- a) voda
- b) 70% etanol, 85% etanol, 96% etanol
- c) metanol:amilalkohol:benzen:voda 31:15:46:8
- d) metanol:etilacetat 1:1

metanol:metiletilketon 5:2

e) aceton

aceton:voda 5:1

aceton:voda 3:1

aceton:voda 2:1

aceton:voda 1:1

f) aceton:voda:n-butanol 1:1:1

aceton:voda:n-butanol 1:1:0,5

g) n-propanol:etilacetat:voda 6:1:3

h) izo-butanol:n-propanol:etilacetat 2:4:1:3

Povzetek: Od nevtralnih mobilnih faz so za skupino barvil
Frccion najugodnejše sledeče faze:
aceton:voda v različnih razmerjih
n-propanol:etilacetat:voda 6:1:3
izo-butanol:n-propanol:etilacetat:voda 2:4:1:3

Tabela 2.

S_1 = n-propanol:etilacetat:voda 6:1:3

S_2 = izo-butanol:n-propanol:etilacetat:voda 2:4:1:3

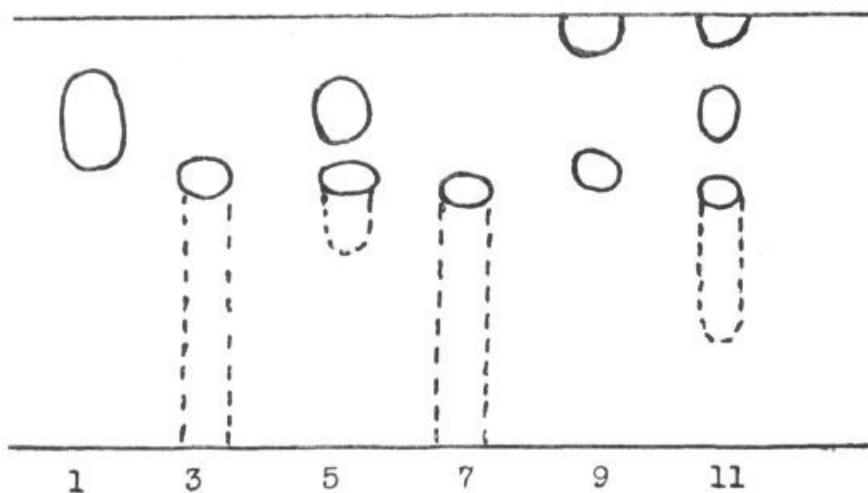
| Barvilo št. | Barva lise | S_1 | S_2 |
|-------------|-------------|-------|-----------|
| 1 | rumena | 0,34 | 0,21-0,39 |
| | rumena | 0,02 | - |
| | rumena | - | 0,00 |
| 3 | oranžna | 0,21 | 0,09-0,19 |
| | oranžna | 0,00 | 0,00 |
| 5 | vinskordeča | 0,32 | 0,26-0,37 |
| | vinskordeča | 0,12 | 0,09 |
| | vinskordeča | 0,01 | 0,00 |
| 7 | rdeča | 0,14 | 0,05-0,15 |
| | rdeča | 0,00 | 0,00 |

| Barvilo št. | Barva lise | S ₁ | S ₂ |
|-------------|-------------|----------------|----------------|
| 9 | modra | 0,55 | 0,47 |
| | modra | 0,21 | 0,29 |
| | modra | - | 0,18 |
| 11 | rumena | 0,58 | 0,49-0,60 |
| | rumena | 0,26 | - |
| | zelenomodra | 0,00 | 0,00 |

PROCION

M.f.: aceton:voda 3:1

SS 2043 b G1

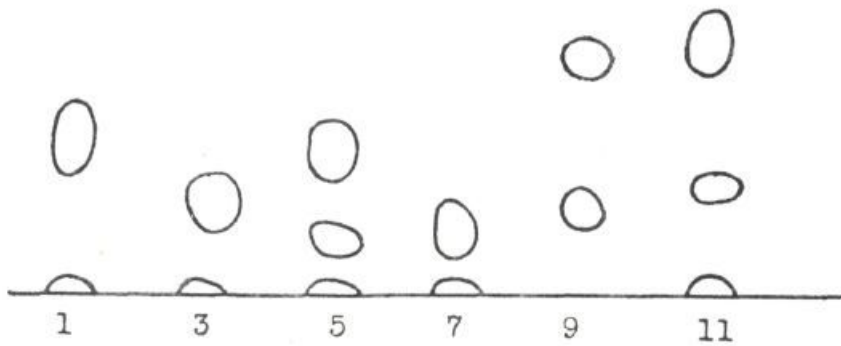


Kromatogram 2

PROCIÓN

M.f.: n-propanol:etilacetat:voda 6:1:3

SS 2o43 b G1

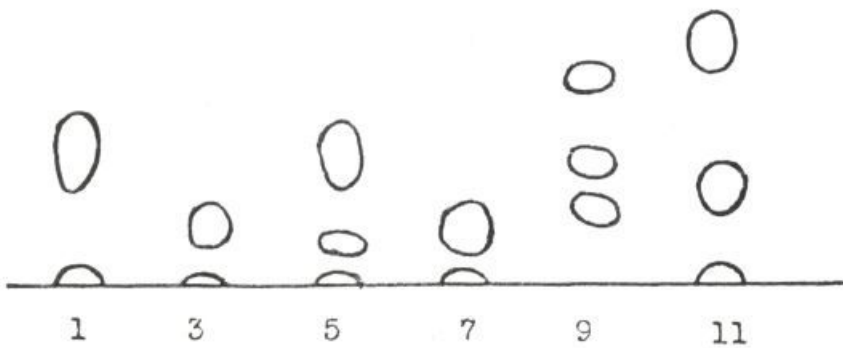


Kromatogram 3

PROCIÓN

M.f.: izo-butanol:n-propanol:etilacetat:voda 2:4:1:3

SS 2o43 b G1



Kromatogram 4

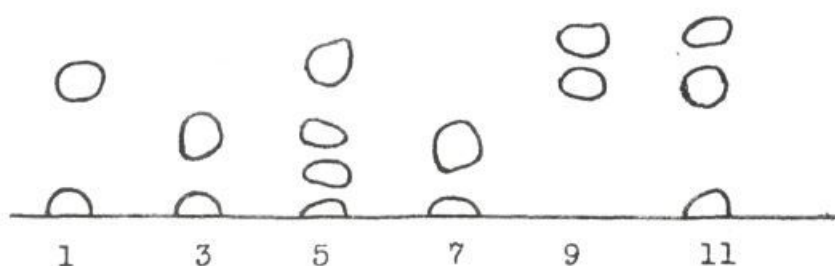
2. K i s l e m o b i l n e f a z e

- a) etilacetat:etanol:HCOOH:voda 12:25:3:60
 b) n-butanol:ledocet:voda 2:1:5
 n-butanol:ledocet:voda 4:1:5
 n-butanol:ledocet:voda 16:4:5
 n-butanol:ledocet:voda 16:4:8
 n-butanol:ledocet:voda 16:4:9
 c) izp-butanol:ledocet:voda 4:1:5

Povzetek: Kisle mobilne faze dajejo dokaj dobre rezultate. Ker pri uporabi očetne kisline obstoja možnost hidrolize aktivne skupine, sem barvilo Procion orange GS topil v vodi, CH_3COOH , HCl in amoniaku, ter nanesel te raztopine na start. Razvil sem z mobilno fazo n-propanol:etilacetat:voda 6:1:3, ki je nevtralna, in dobil enako sliko v vseh slučajih razen v primeru, ko sem topil barvilo v amoniaku. Sklepam, da razredčene kisline ne razkrajajo Procion barvil in lahko uporabljam očetno kisle mobilne faze. Kot najboljši kisli topilni sistem se je izkazal n-butanol:ledocet:voda 2:1:5.

PROCION

M.f.: n-butanol:ledocet:voda 2:1:5
 SS 2043 b G1

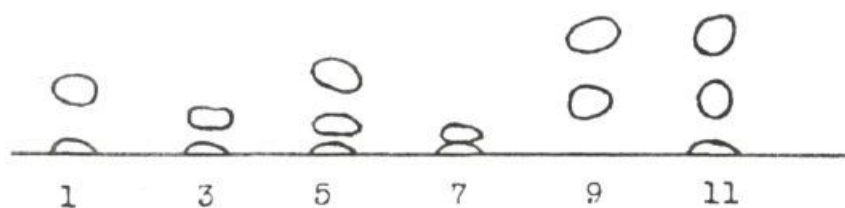


Kromatogram 5

PROCIÓN

M.f.: n-butanol:ledocet:voda 4:1:5

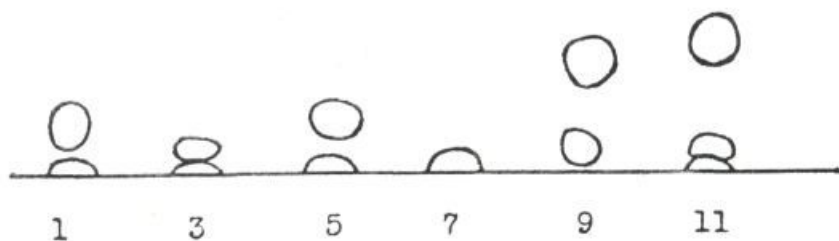
ss 2043 b G1



Kromatogram 6

PROCIÓN

M.f.: n-butanol:ledocet:voda 16:4:5

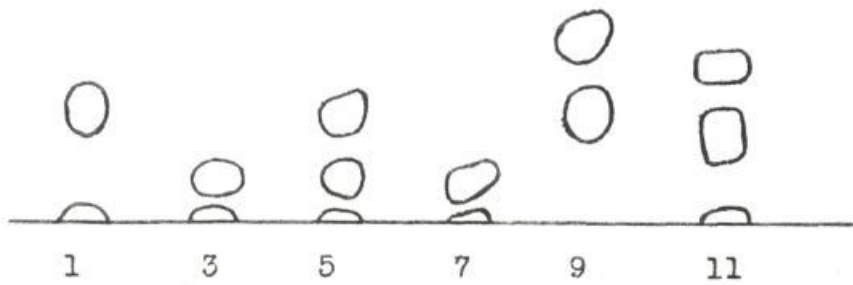


Kromatogram 7

PROCIÓN

M.f.: n-butanol:ledocet:voda 18:4:8

SS 2043 b G1

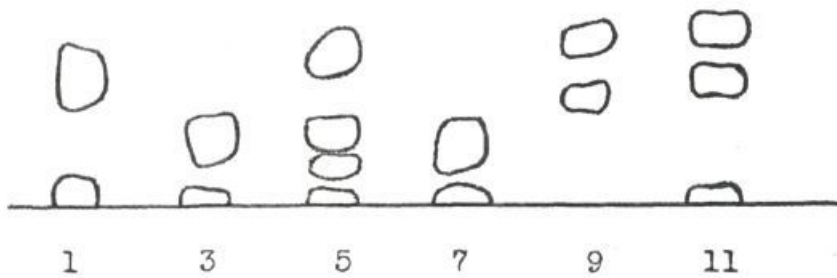


Kromatogram 8

PROCIÓN

M.f.: n-butanol:ledocet:voda 16:4:9

SS 2043 b G1



Kromatogram 9

Tabela 3.

Mobilna faza: n-butanol:ledocet:voda

| Barvilo št. | Barva lise | 2:1:5 | 4:1:5 | 16:4:5 | 16;4:8 | 16:4:9 |
|-------------|--------------|-----------|-------|--------|--------|--------|
| 1 | rumena | 0,31 | 0,15 | 0,10 | 0,25 | 0,31 |
| | rumena | 0,02 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,01 |
| 3 | oranžna | 0,13-0,23 | 0,06 | 0,02 | 0,10 | 0,15 |
| | oranžna | 0,02 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,01 |
| 5 | vinskordeča | 0,36 | 0,17 | 0,10 | 0,25 | 0,31 |
| | vinskordeča | 0,17 | - | - | 0,10 | 0,15 |
| | vinskordeča | 0,09 | 0,06 | - | 0,04 | 0,06 |
| | vinskordeča | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 7 | rdeča | 0,09-0,17 | 0,04 | 0,02 | 0,09 | 0,12 |
| | rdeča | 0,01 | 0,00 | - | 0,00 | 0,01 |
| 9 | modra | 0,42 | 0,27 | 0,25 | 0,42 | 0,38 |
| | modra | 0,31 | 0,12 | 0,07 | 0,24 | 0,25 |
| 11 | rumena | 0,41 | 0,27 | 0,28 | 0,39 | 0,40 |
| | zelenorumena | 0,30 | - | 0,05 | 0,24 | 0,28 |
| | zelenorumena | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |

3. A l k a l n e m o b i l n e f a z e

Te faze so dale razvlečene lise in jih zaradi narave in reaktivnosti barvil nisem nadalje uporabljal.

4. I m p r e g n i r a n p a p i r

a) Cetil alkohol

V 2% etanolno raztopino cetil alkohola sem namočil kromatografski papir, ga osušil med dvema listoma filtrirnega papirja in nato še 15 min. sušil na zraku. Substantivnost barvil je na takem papirju veliko manjša kot pa na neimpregniranem. Za mobilno fazo pa sem uporabil zmesi: etanol:amoniak:voda v razmerju 2:2:0 in 2:2:1.

b) Dimetilftalat

Papir sem omočil v kloroformovi raztopini dimetilftalata (1:10), ga osušil med polama filtrirnega papirja in obe-sil na zraku. Kot mobilne faze sem rabil:

piridin:voda 1:1

piridin:voda 1:2

piridin:voda 1:3

piridin:voda 1:4

Ker pa sistemi z impregniranim papirjem niso dali tako ugodnih rezultatov kot sem jih dobil z nevtralnimi mobilnimi fazami in neimpregniranim papirjem, sem nadaljnje poskuse v tej smeri opustil.

K r o m a t o g r a f i j a n a p l o š č a h

Vse najboljše mobilne faze za skupino Procion barvil sem poskusil tudi na tenkoplastni tehniki. Najboljše rezultate sem dobil z mobilno fazo:

n-propanol:etilacetat:voda 6:1:3

R_f-vrednosti so podane v tabeli 4.

Tabela 4.

| Barvilo št. | Barva lise | R _f -vrednosti |
|-------------|------------|---------------------------|
| 1 | rumena | <u>0,53</u> |
| | rumena | <u>0,40</u> |
| 2 | rumena | <u>0,57</u> |
| | rumena | <u>0,48</u> |
| | rumena | 0,41 |
| 3 | oranžna | <u>0,54</u> |
| | oranžna | 0,42 |
| | oranžna | <u>0,24</u> rep |
| | oranžna | 0,00 |

| Barvilo št. | Barva lise | Rf-vrednosti |
|-------------|---------------------|--------------|
| 4 | rdeča | <u>0,26</u> |
| | rdeča | 0,19 |
| 5 | rdeča | <u>0,58</u> |
| | rdeča | 0,52 |
| 6 | rdeča | <u>0,58</u> |
| | rjava | 0,46 |
| | rjava | 0,41 |
| 7 | oranžnorjava | <u>0,53</u> |
| | rjava | <u>0,41</u> |
| | rjava | 0,26 rep |
| 8 | vinskordeča | <u>0,46</u> |
| | vinskordeča | 0,28 |
| | vinskordeča | <u>0,11</u> |
| | vinskordeča | 0,00 |
| 9 | modra | 0,52 |
| | modra | <u>0,43</u> |
| | modra | 0,40 |
| | modra | 0,13 |
| 10 | modra | <u>0,54</u> |
| | modra | 0,45 |
| | modra | <u>0,35</u> |
| | modra | <u>0,28</u> |
| 11 | rumena | <u>0,58</u> |
| | rumena | <u>0,41</u> |
| | zelena (razvlečena) | |
| 12 | rumena | 0,53 |
| | rumena | <u>0,42</u> |
| | zelena (razvlečena) | |

Opomba: Glavne komponente so podčrtane.

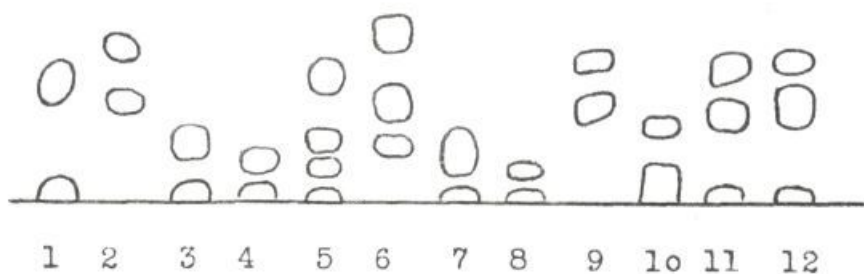
R e s u m e

Za barvila skupine Procion so se najbolj obnesle ocetno kisle mobilne faze in neimpregniran papir. Vsa barvila te skupine sem zato kromatografiral s sledečimi mobilnimi fazami:
 n-butanol:ledocet:voda 16:4:9 (Kr. 10)
 n-butanol:ledocet:voda 16:5:15 (Kr. 11)
 izo-butanol:n-propanol:etilacetat:voda 2:4:1:3 (Kr. 12)
 Najboljša mobilna faza za tenkoplastno kromatografijo pa je
 n-propanol:etilacetat:voda 6:1:3 (Kr. I)

PROCION

M.f.: n-butanol:ledocet:voda 16:4:9

SS. 2043 b G1

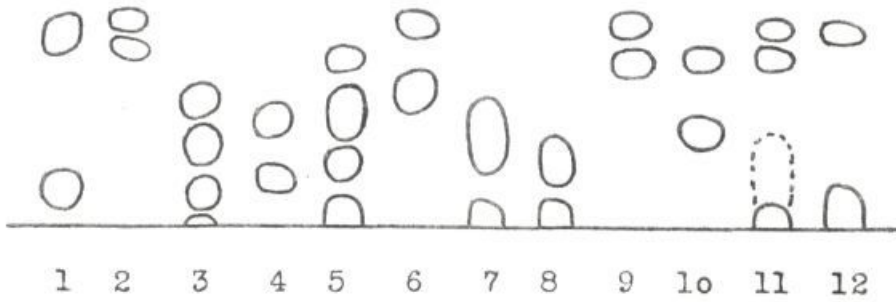


Kromatogram 10

PROCION

M.f.: n-butanol:ledocet:voda 16:5:15

SS 2043 b G1

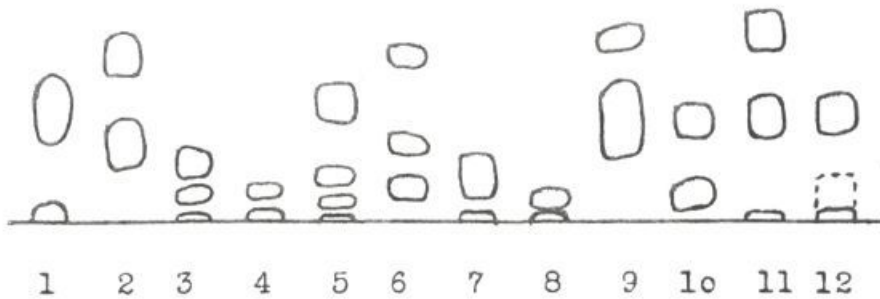


Kromatogram 11

PROCION

M.f.: izo-butanol:n-propanol:etilacetat:voda 2:4:1:3

SS 2043 b G1

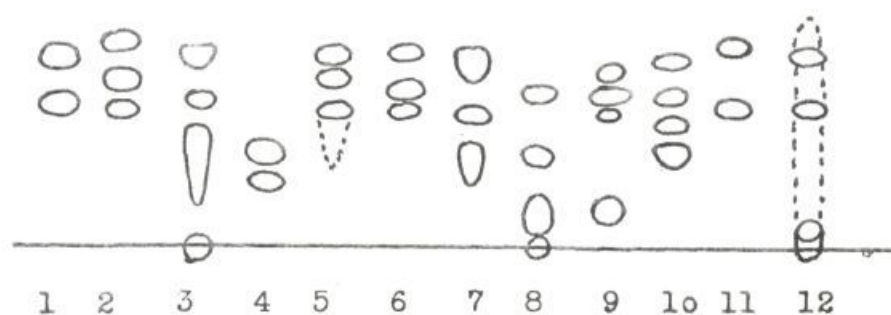


Kromatogram 12

PROCION

M.f.: n-propanol:etilacetat:voda 6:1:3

Premaz: Silikagel G



Kromatogram I

Tabela 5

 S_1 = n-butanol:ledocet:voda 16:4:9 S_2 = n-butanol:ledocet:voda 16:5:15 S_3 = izo-butanol:n-propanol:etilacetat:voda 2:4:1:3

| Barvilo št. | Barva lise | S_1 | S_2 | S_3 |
|-------------|-------------|-------|-------|-------|
| 1 | rumena | 0,31 | 0,52 | 0,32 |
| | rumena | 0,02 | 0,10 | 0,04 |
| 2 | rumena | 0,40 | 0,52 | 0,44 |
| | rumena | 0,27 | 0,47 | 0,21 |
| 3 | oranžna | 0,14 | 0,35 | 0,19 |
| | oranžna | 0,01 | 0,25 | 0,00 |
| | oranžna | - | 0,08 | - |
| | oranžna | - | 0,00 | - |
| 4 | vinskordeča | 0,09 | 0,29 | 0,07 |
| | vinskordeča | 0,02 | 0,13 | 0,02 |

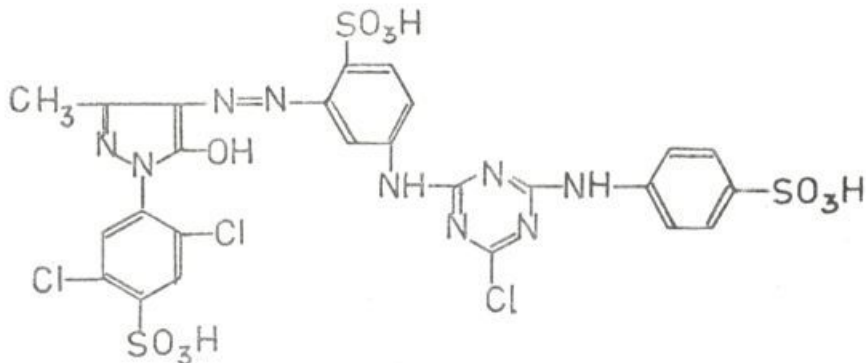
| Barvilo št. | Barva lise | S ₁ | S ₂ | S ₃ |
|-------------|-------------|----------------|----------------|----------------|
| 5 | vinskordeča | 0,32 | 0,51 | 0,35 |
| | vinskordeča | 0,16 | 0,30 | 0,14 |
| | vinskordeča | 0,07 | 0,15 | 0,04 |
| | vinskordeča | 0,01 | 0,04 | 0,00 |
| 6 | rdeča | 0,45 | 0,58 | 0,46 |
| | rdeča | 0,25 | 0,40 | 0,23 |
| | rdeča | 0,14 | - | 0,10 |
| 7 | rdeča | 0,12 | 0,25 | 0,10 |
| | rdeča | 0,01 | 0,06 | 0,00 |
| 8 | vinskordeča | 0,05 | 0,16 | 0,05 |
| | vinskordeča | 0,00 | 0,04 | 0,00 |
| 9 | modra | 0,37 | 0,57 | 0,51 |
| | modra | 0,23 | 0,47 | 0,25 |
| 10 | modrozelená | 0,22 | 0,46 | 0,24 |
| | modrozelená | 0,06 | 0,28 | 0,08 |
| 11 | rumena | 0,37 | 0,56 | 0,50 |
| | rumena | 0,25 | 0,48 | 0,25 |
| | zelenomodra | 0,00 | 0,02 | 0,00 |
| 12 | rumena | 0,37 | 0,47 | 0,25 |
| | zelenomodra | 0,00 | 0,02 | 0,00 |

2. CIBACRON BARVILA

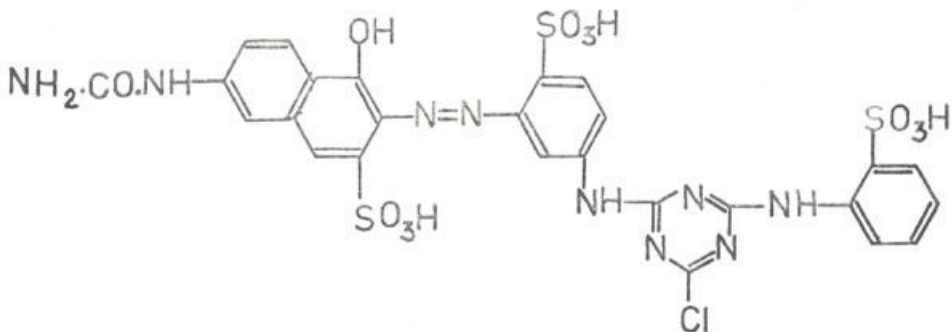
Na razpolago sem imel 11 barvil iz skupine Cibacron, za katere sem, razen za Cibacron gelb G, poznal tudi strukturne formule⁽⁴⁰⁾.

1. Cibacron gelb G

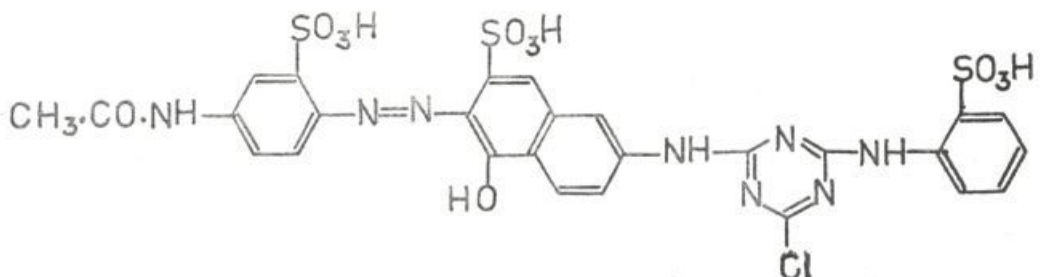
2. Cibacron brillant gelb 3G



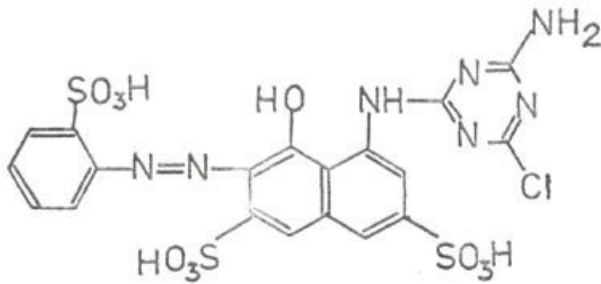
3. Cibacron brillant orange G



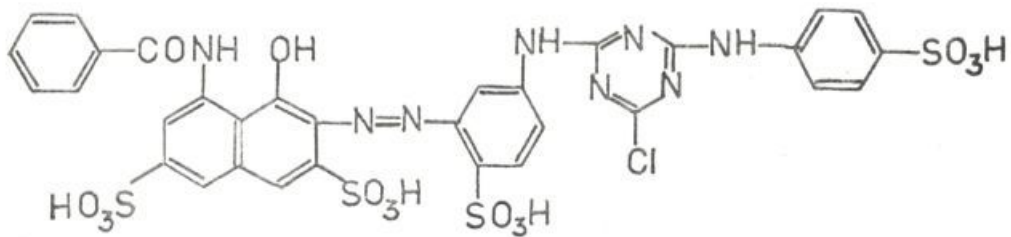
4. Cibacron scharlach 2G



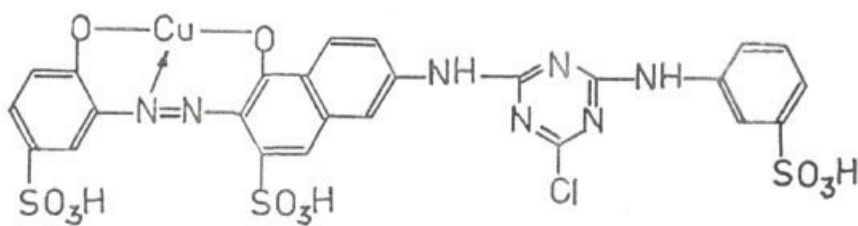
5. Cibacron brillant rot B



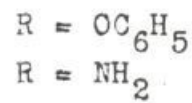
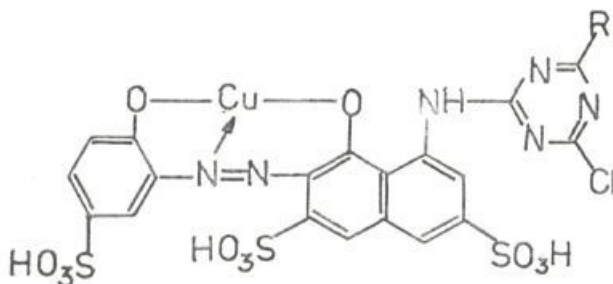
6. Cibacron brillant rot 3B



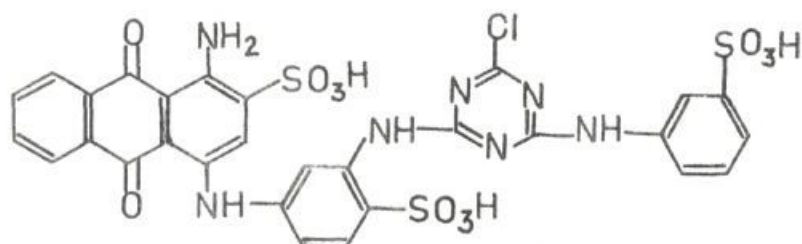
7. Cibacron rubin R



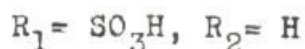
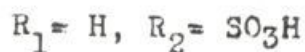
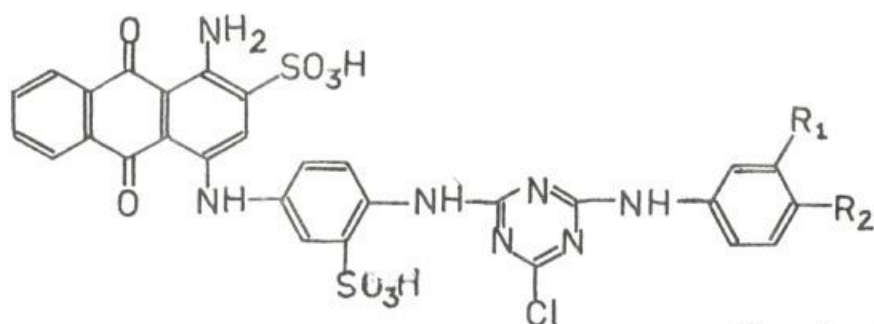
8. Cibacron violett 2R



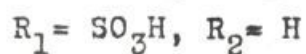
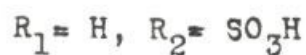
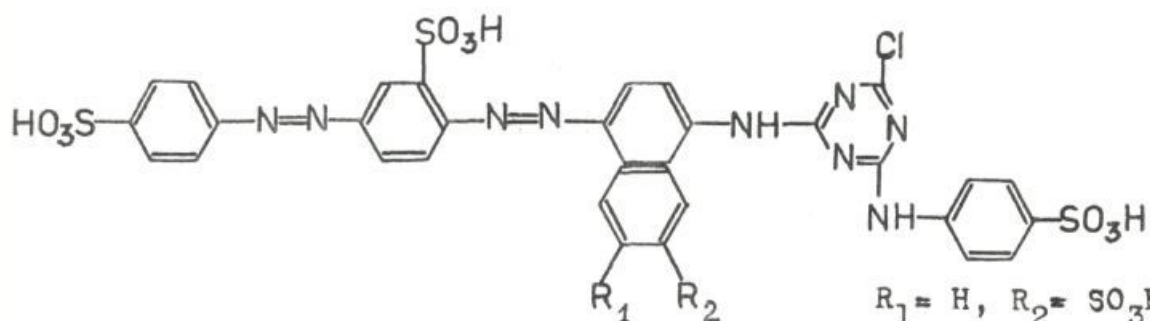
9. Cibacron brilliant blau BR



10. Cibacron blau 3G



11. Cibacron braun 3GR



Za lažjo in hitrejšo izbiro mobilne faze sem najprej določil raztopnost Cibacron barvil v 11 topilih različne polarnosti. Rezultati so podani v tabeli:

Tabela 6

| Topilo | Barvilo št. | | | | | | | | | | |
|--------------------|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| voda | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| 96% etanol | <u>+</u> | <u>+</u> | <u>+</u> | <u>+</u> | <u>+</u> | <u>+</u> | <u>+</u> | <u>+</u> | <u>+</u> | <u>+</u> | <u>+</u> |
| 70% etanol | <u>+</u> | <u>+</u> | <u>+</u> | <u>+</u> | <u>+</u> | <u>+</u> | <u>+</u> | <u>+</u> | + | + | + |
| metanol | + | + | <u>+</u> | + | + | <u>+</u> | <u>+</u> | <u>+</u> | + | + | + |
| acetom | - | <u>+</u> | - | - | - | - | - | - | <u>+</u> | <u>+</u> | - |
| etilacetat | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 30% očetna kislina | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| heksan | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 10% amoniak | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| 1N NaOH | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| piridin | <u>+</u> | <u>+</u> | <u>+</u> | <u>+</u> | <u>+</u> | <u>+</u> | <u>+</u> | <u>+</u> | <u>+</u> | <u>+</u> | <u>+</u> |

Legenda: + popolnoma topno

- netopno

+ delno topno

+ koloidna raztopina

Opomba: Vzorca št. 9 in 10 sta v piridinu počrnela.

Kot topilo za vzorce sem izbral vodo, ker so bila barvila v njej najboljše topna. Raztopine so bile 0,5%. Da bi ugotovil najboljšo mobilno fazo, sem predposkuse izvedel na sledečih barvilih:

- št. 2 Cibacron brillant gelb 3G
- št. 3 Cibacron brillant orange G
- št. 5 Cibacron brillant rot B
- št. 8 Cibacron violett 2R
- št. 10 Cibacron blau 3G
- št. 11 Cibacron braun 3GR

1. Ne v t r a l n e m o b i l n e f a z e

a) voda

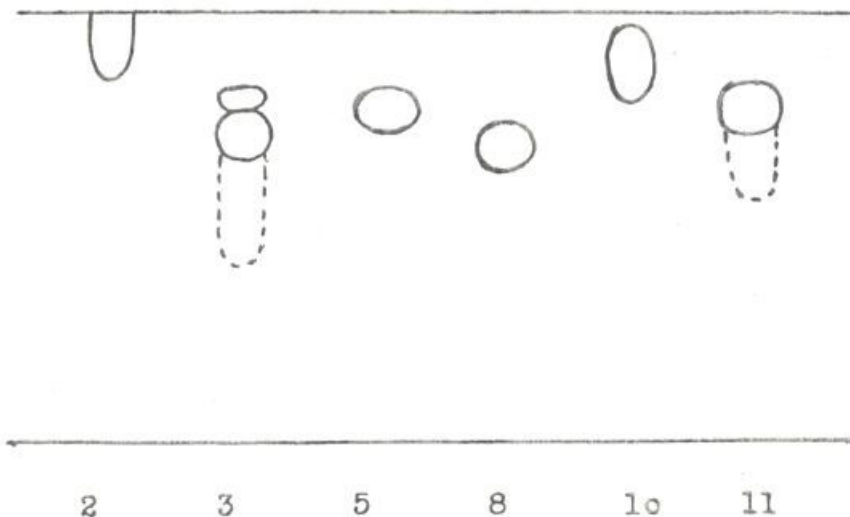
- b) 70% etanol, 85% etanol, 96% etanol
- c) metanol:etilacetat 1:1
metanol:metiletilketon 5:2
- d) aceton:voda 4:1
aceton:voda 2:1
aceton:voda 1:1
aceton:voda 1:2
- e) n-propanol:etilacetat:voda 6:1:3
- f) metanol:amilalkohol:benzen:voda 31:15:46:8
metanol:amilalkohol:benzen:voda 31:15:30:8
metanol:amilalkohol:benzen:voda 31:15:25:13
- g) metanol:amilalkohol:kloroform:voda 30:15:20:10
n-butanol:n-propanol:etilacetat:voda 3:3:1:3
n-butanol:n-propanol:etilacetat:voda 4:2:1:3
izo-butanol:n-propanol:etilacetat:voda 1:5:1:3
izo-butanol:n-propanol:etilacetat:voda 2:4:1:3

Povzetek: Z nevtralnimi mobilnimi fazami ne dobimo ugodnih Rf-vrednosti in dobro omejenih lis. Najboljša nevtralna mobilna faza je aceton:voda 1:1.

CIBACRON

M.f.: aceton:voda 1:1

SS 2043 b G1



Kromatogram 13

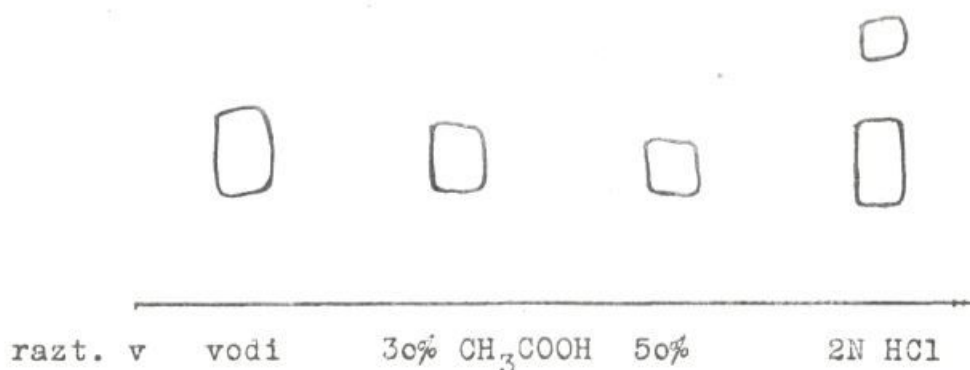
2. K i s l e m o b i l n e f a z e

Da bi se prepričal, če v kislem mediju ne pride do odcepitve aktivne skupine iz barvila, sem predhodno barvilo št. 10 Cibacron blau 3G topil v vodi, 30% očetni kislini in v 50% očetni kislini ter 2N HCl in nanesel dobljene raztopine na start. Kromatogram št. 14 sem razvil z mobilno fazo n-propanol:etilacetat:voda 6:1:3. Iz kromatograma je razvidno, da se le raztopina v 2N HCl bistvene loči od ostalih in, da se barvilo v očetno kislem verjetno ne razkraja.

CIBACRON

M.f.: n-propanol:etilacetat:voda 6:1:3

SS 2043 b G1



Kromatogram 14

- a) etilacetat:etanol:HCOOH:voda 12:25:3:60
 etilacetat:etanol:butanol:voda 12:15:3:60
- b) n-butanol:ledocet:voda 1:1:5
 n-butanol:ledocet:voda 2:1:5
 n-butanol:ledocet:voda 4:1:5
 n-butanol:ledocet:voda 16:4:5
 n-butanol:ledocet:voda 16:4:8

n-butanol:ledocet:voda 16:4:9
 n-butanol:ledocet:voda 16:4:10
 n-butanol:ledocet:voda 16:4:12
 n-butanol:ledocet:voda 16:5:11
 n-butanol:ledocet:voda 16:5:15
 o) sek-butanol:ledocet:voda 4:1:5
 sek-butanol:ledocet:voda 16:5:11
 sek-butanol:ledocet:voda 16:5:13
 sek-butanol:ledocet:voda 16:5:15

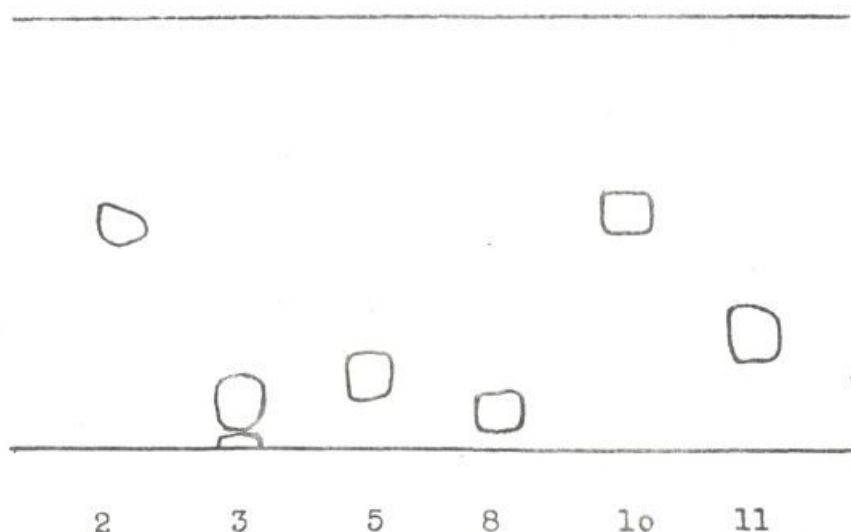
Povzetek: Od kislih mobilnih faz dajejo topilni sistemi, ki vsebujejo očetno kislino še dokaj dobre rezultate. Lise so dobro omejene, Rf-vrednosti pa ne presegajo 0,50. Zamenjava n-butanola in sek-butanola z izo ali pa terciarnim ni prinesla bistvenih izboljšav. Najboljša kislina topilna sistema sta:

n-butanol:ledocet:voda 16:5:15
 sek-butanol:ledocet:voda 16:5:13

CIBACRON

M.f.: n-butanol:ledocet:voda 16:5:15

SS 2043 b G1

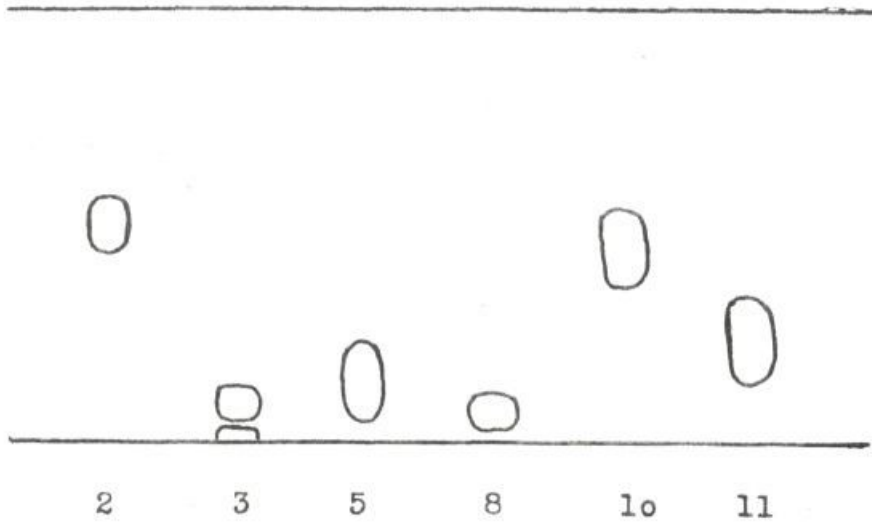


Kromatogram 15

CIBACRON

M.f.: sek-butanol:ledocet:voda 16:5:13

SS 2043 b G1



Kromatogram 16

Tabela 7

S₁ = n-butanol:ledocet:voda 16:5:15S₂ = sek-butanol:ledocet:voda 16:5:13

| Barvilo št. | Barva lise | S ₁ | S ₂ |
|-------------|-------------|----------------|----------------|
| 2 | rumena | 0,49 | 0,54 |
| 3 | oranžna | 0,12 | 0,13 |
| | oranžna | 0,00 | 0,00 |
| 5 | rdeča | 0,20 | 0,18 rep |
| 8 | vijolična | 0,10 | 0,08 |
| 10 | zelenomodra | 0,48 | 0,54 |
| 11 | rjava | 0,26 | 0,26 rep |

3. B a z i č n e m o b i l n e f a z e

Ker niso niti nevtralne, niti kisle mobilne faze zadovoljile, sem iskal ugoden topilni sistem še med bazičnimi mobilnimi fazami. Preiskusil sem sledeče sisteme:

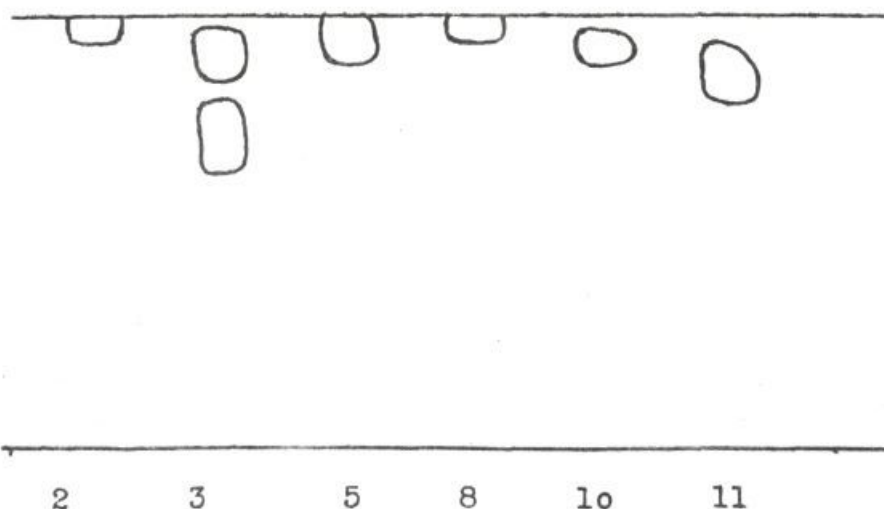
- a) propanol:dietilamin 2:1
propanol:amoniak 2:1
- b) etilacetat:voda:piridin 7:3:2
etilacetat:voda:piridin 5:5:2
etilacetat:voda:piridin 3:7:2
- c) etanol:voda:piridin 5:5:2
- d) piridin:voda 1:5
piridin:voda 1:4
piridin:voda 1:3

Povzetek: Piridinske mobilne faze dajejo dokaj dobro omejene lise, posebno sistem piridin:voda 1:5, Rf-vrednosti pa so zelo visoke in so lise pogosto na fronti ali pa tik pod njo.

CIBACRON

M.f.: piridin:voda 1:5

SS 2043 b G1



Kromatogram 17

Tabela 8

| Barvilo št. | Barva lise | Rf za piridin:voda 1:5 |
|-------------|-------------|------------------------|
| 2 | rumena | 0,96 |
| 3 | oranžna | 0,90 |
| | oranžna | 0,80 |
| 5 | vinskordeča | 0,95 |
| 8 | vijolična | 0,97 |
| 10 | modra | 0,94 |
| 11 | rjava | 0,91 |

4. Impregniran papir

a) Cetil alkohol

Kromatografski papir sem impregniral z 2% etanolno raztopino cetil alkohola po postopku opisanem na strani 26.

Preiskusil sem mobilne faze:

etanol:amoniak:voda 2:2:0

etanol:amoniak:voda 2:2:1

etanol:amoniak:voda 2:2:2

etanol:amoniak:voda 2:2:3

etanol:amoniak:voda 2:2:4

Lise so dobro omejene, Rf-vrednosti ugodne, le intenziteta lis je padla.

b) Dimetilftalat

Priprava kromatografskega papirja impregniranega z dimetilftalatom je opisana na strani 27. Za topilni sistem pa sem rabil zmesi:

piridin:voda 1:4

piridin:voda 1:3

piridin:voda 1:2

S temi mobilnimi fazami intenziteta lis sicer ni padla, so pa Rf-vrednosti zelo visoke - med 0,90 in 1,00. Lise so dobro omejene.

K r o m a t o g r a f i j a n a p l o š č a h

Le z dolgotrajnimi poskusi in z obdelavo večjega števila mobilnih faz mi je uspelo dobiti komaj zadovoljiv topilni sistem za kromatografijo Cibacron barvil na ploščah.

Obdelal sem topilne sisteme:

1. metanol
2. etanol:voda 8:2
3. n-propanol:voda 8:2
4. n-butanol:metanol 1:1
5. etanol:etilacetat 1:1
6. n-propanol:etilacetat:voda 6:1:3
7. izo-propanol:etilacetat:voda 6:1:3
8. dioksan
9. dioksan:etanol 6:4
10. dioksan:aceton 1:1
11. dioksan:metiletilketon 1:1
12. toluen
13. n-butanol:ledocet:voda 16:4:5

Kot najugodnejša se je izkazala mobilna faza dioksan:aceton 1:1. Rezultati za to mobilno fazo so podani v tabeli 9.

CIBACRON

M.f.: dioksan:aceton 1:1

Premaz: Silikagel G

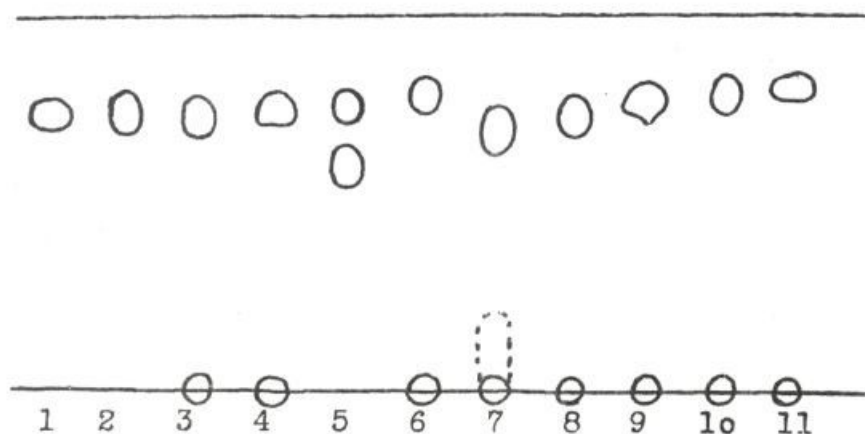


Tabela 9

| Barvilo št. | Barva lise | Rf-vrednost |
|-------------|-----------------------------|-------------|
| 1 | rumena | <u>0,70</u> |
| 2 | rumena | <u>0,70</u> |
| 3 | rožnata | <u>0,68</u> |
| | rožnata | 0,00 |
| 4 | rdečerjava | <u>0,70</u> |
| | rdeča | 0,00 |
| 5 | rdeča | <u>0,70</u> |
| | rdeča | 0,56 |
| 6 | karmin | <u>0,71</u> |
| | rožnata | 0,00 |
| 7 | rdečevijolična | 0,65 |
| | rdečevijolična | <u>0,00</u> |
| 8 | vijolična | <u>0,67</u> |
| | vijolična | 0,00 |
| 9 | modra | <u>0,74</u> |
| | rahel siv ostanek na startu | |
| 10 | modra | <u>0,75</u> |
| | rahel siv ostanek na startu | |
| 11 | rjava | <u>0,75</u> |
| | rahel siv ostanek na startu | |

Opomba: Glavne komponente so podčrtane.

R e s u m e

Od številnih preiskušanih mobilnih faz, dajeta na neimpregniranem papirju sistema:

n-butanol:ledocet:voda 16:5:15 (Kr. 18)

sek-butanol:ledocet:voda 16:5:13 (Kr. 19)

najboljše rezultate. Za kromatografijo na impregniranem papirju pa se je najbolj obnesel sistem etanol:amoniak:voda

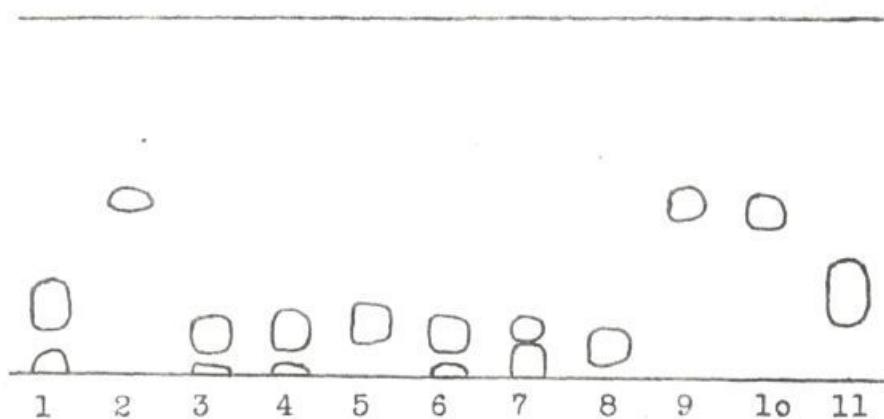
2:2:4 / cetil alkohol. (Kr. 20)

Dioksan:aceton 1:1 pa je mobilna faza, ki je dala v tenko-
plastni kromatografiji najuporabnejše rezultate.

CIBACRON

M.f.: n-butanol:ledocet:voda 16:5:15

SS 2043 b G1

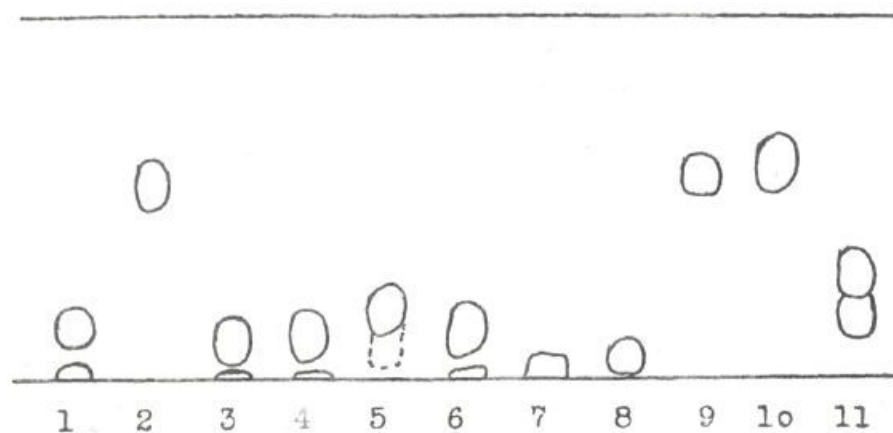


Kromatogram 18

CIBACRON

M.f.: sek-butanol:ledocet:voda 16:5:13

SS 2043 b G1

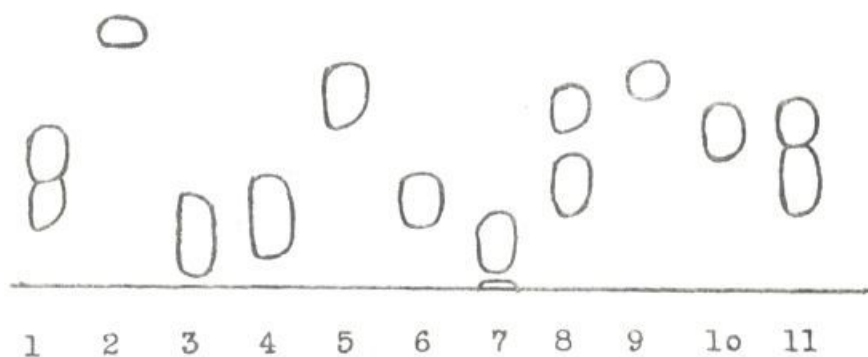


Kromatogram 19

CIBACRON

M.f.: etanol:amoniak:voda 2:2:4

SS 2043 b G1 impregniran z cetil alkoholom

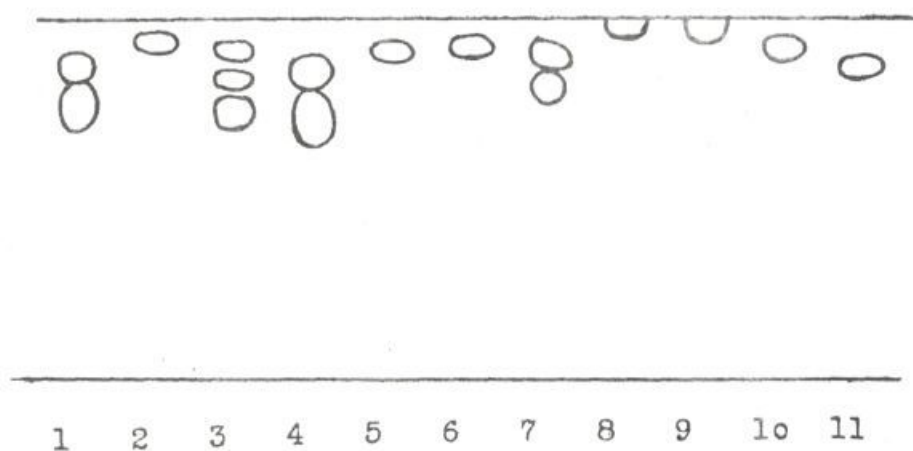


Kromatogram 20

CIBACRON

M.f.: piridin:voda 1:3

SS 2043 b G1 impregniran z dimetilftalatom



Kromatogram 21

Tabela 10

S₁ = n-butanol:ledocet:voda 16:5:15

S₂ = sek-butanol:ledocet:voda 16:5:13

S₃ = etanol:amoniak:voda 2:2:4 / papir impr. s cetil alkoholom

S₄ = piridin:voda 1:3 / papir impr. z dimetilftalatom

| Barvilo št. | Barva lise | S ₁ | S ₂ | S ₃ | S ₄ |
|-------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 1 | rumena | 0,24 | 0,16 | 0,40 | 0,90 |
| | rumena | 0,02 | 0,00 | 0,22 | 0,79 |
| 2 | rumena | 0,49 | 0,54 | 0,71 | 0,96 |
| 3 | oranžna | 0,15 | 0,13 | 0,16 | 0,96 |
| | oranžna | 0,00 | 0,00 | - | 0,90 |
| | oranžna | - | - | - | 0,78 |
| 4 | rdeča | 0,20 | 0,16 | 0,21 | 0,88 |
| | rdeča | 0,00 | 0,00 | - | 0,70 |
| 5 | vinskordeča | 0,18 | 0,20 | 0,57 | 0,93 |
| 6 | rdeča | 0,19 | 0,18 | 0,22 | 0,94 |
| | rdeča | 0,00 | 0,00 | - | - |
| 7 | rdečevijolična | 0,12 | 0,02 | 0,17 | 0,90 |
| | rdečevijolična | 0,05 | - | 0,00 | 0,80 |
| 8 | vijolična | 0,10 | 0,10 | 0,50 | 0,98 |
| | vijolična | - | - | 0,28 | - |
| 9 | modra | 0,51 | 0,59 | 0,58 | 0,96 |
| 10 | zelenomodra | 0,47 | 0,55 | 0,44 | 0,93 |
| 11 | rjava | 0,28 | 0,30 | 0,43 | 0,91 |
| | rjava | - | 0,18 | 0,30 | - |

3. REACTON BARVILA

Izmed barvil skupine Reacton sem imel na razpolago 9 vzorcev. Barvila so švicarskega izvora - firma Geigy.

1. Reacton gelb 2R
2. Reacton brillant gelb 5GL
3. Reacton orange G
4. Reacton brillant rot BGL
5. Reacton marineblau GRL
6. Reacton marineblau 2RL
7. Reacton marineblau BGL
8. Reacton blau RDL
9. Reacton schwarz BL

Kot uvod v kromatografijo Reacton barvil sem najprej obdelal raztopnost barvil v različnih topilih. Rezultati so podani v tabeli 11.

Tabela 11

| Topilo | Barvilo št. | | | | | | | | |
|--------------------|-------------|---|---|-------|------|------|-------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| voda | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| 96% etanol | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| 70% etanol | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| metanol | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| acetone | + | + | + | - | - | - | - | + | + |
| etilacetat | + | + | + | - | - | - | - | + | - |
| 30% očetna kislina | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| | | | | | vij. | | v.rd. | | |
| heksan | + | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 10% amoniak | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| | | | | | zel. | rj. | zel. | | mod. |
| 1 N NaOH | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| | | | | v.rd. | zel. | rj. | rj. | + | mod. |
| piridin | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| | or. | | | | zel. | zel. | zel. | zel. | zel. |

Legenda : + popolnoma topno
 - netopno
 + delno topno
 oznaka barve: barva raztopine barvila z ozirom
 na nevtralne raztopine, n.pr.:
 vodne.

Na podlagi poskusov raztopnosti sem pripravil za kromatografijo 0,5% vodne raztopine barvil. Na start sem nanašal cca 25 µg barvila. Osnovne poskuse za izbiro primerne topilnega sistema - mobilne faze sem izvedel na 6 barvilih, in sicer:

1. Reacton gelb 2R
3. Reacton orange G
4. Reacton brillant rot BGL
6. Reacton marineblau 2RL
8. Reacton blau RDL
9. Reacton schwarz RL

1. N e v t r a l n e m o b i l n e f a z e

- a) voda
- b) 70% etanol, 85% etanol, 96% etanol
- c) metanol:etilacetat 1:1
 metanol:metiletilketon 5:2
- d) aceton:voda 3:1
 aceton:voda 2:1
 aceton:voda 1:1
- e) aceton:voda:n-butanol 1:1:0,5
 aceton:voda:n-butanol 1:1:1
 aceton:voda:n-butanol 1:1:1,5

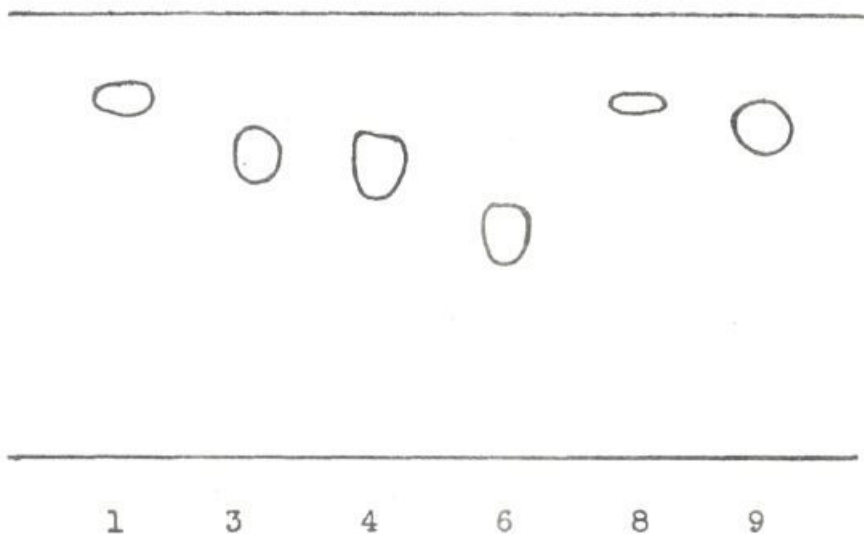
Rf-vrednosti padajo z rastočo množino n-butanola (Kr.22,23,24)

- f) metanol:amilalkohol:benzen:voda 31:15:30:8
 metanol:amilalkohol:benzen:voda 31:15:46:8
 metanol:amilalkohol:benzen:voda 31:15:25:13
- g) n-propanol:etilacetat:voda 6:1:3
 n-propanol:izo-butanol:etilacetat:voda 4:2:1:3

REACTON

M.f.: aceton:voda:n-butanol 1:1:0,5

SS 2043 b G1

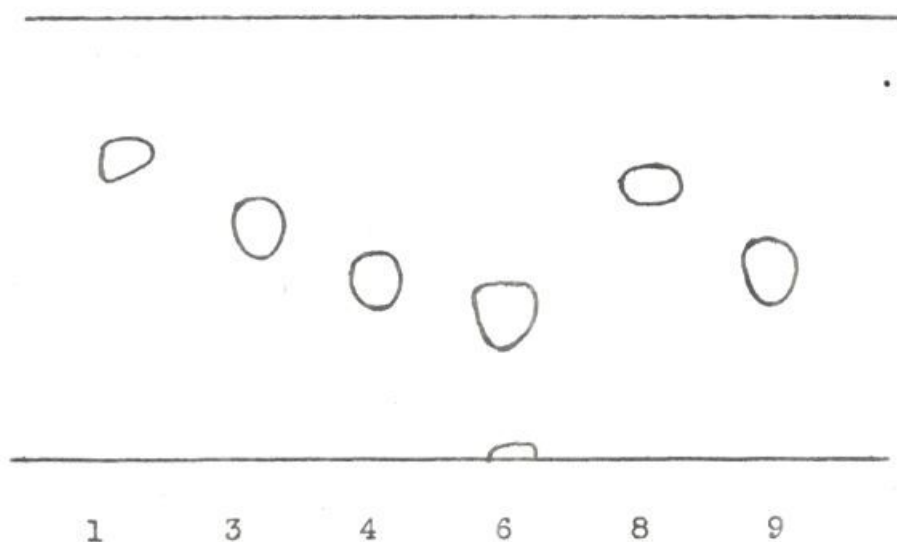


Kromatogram 22

REACTON

M.f.: aceton:voda:n-butanol 1:1:1

SS 2043 b G1

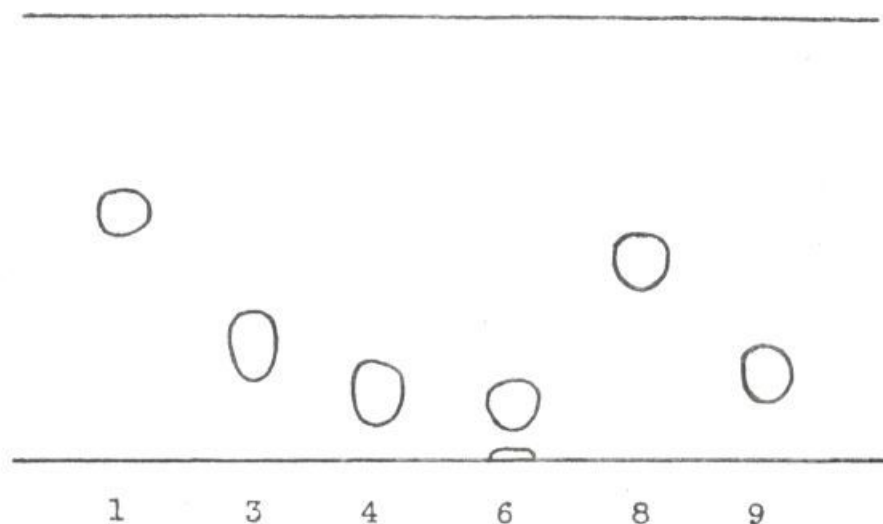


Kromatogram 23

REACTON

M.f.: aceton:voda:n-butanol 1:1:1,5

SS 2043 b G1



Kromatogram 24

Tabela 12

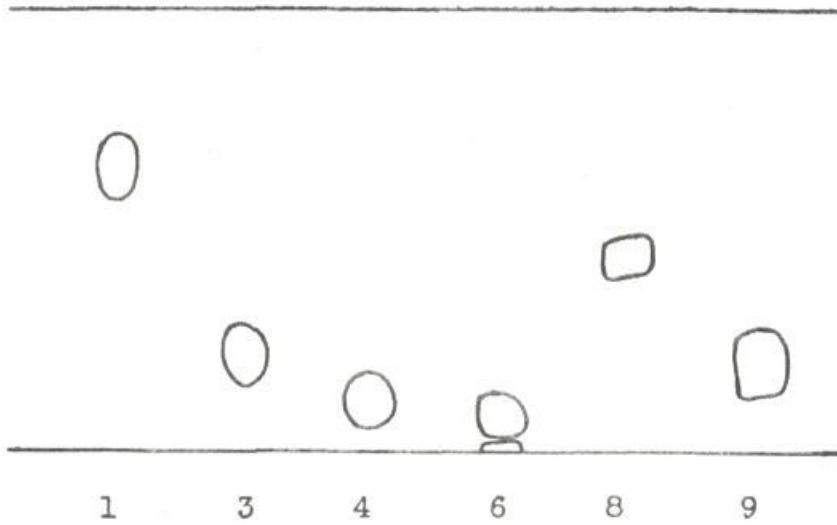
Mobilna faza: aceton:voda:n-butanol

| Barvilo št. | Barva lise | Rf-vrednosti | | |
|-------------|------------|--------------|---------|---------|
| | | 1:1:0,5 | 1:1:1 | 1:1:1,5 |
| 1 | rumena | 0,83 | 0,68 | 0,56 |
| 3 | oranžna | 0,67 | 0,50 | 0,27 |
| 4 | rdeča | 0,65 | 0,40 | 0,18 |
| 6 | modra | 0,52 | 0,34rep | 0,14 |
| | modra | - | 0,00 | 0,00 |
| 8 | modra | 0,80 | 0,65 | 0,46 |
| 9 | siva | 0,73 | 0,42 | 0,21 |

REACTON

M.f.: n-propanol:etilacetat:voda 6:1:3

SS 2o43 b G1

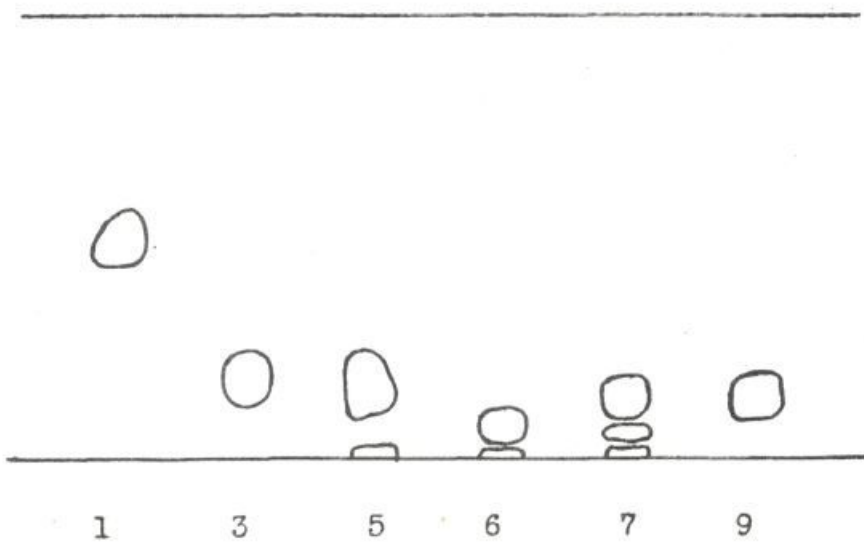


Kromatogram 25

REACTON

M.f.: izo-butanol:n-propanol:etilacetat:voda 2:4:1:3

SS 2o43 b G1



Kromatogram 26

Tabela 13

 $S_1 = \text{n-propanol:etilacetat:voda } 6:1:3$
 $S_2 = \text{n-propanol:izo-butanol:etilacetat:voda } 4:2:1:3$

| Barvilo št. | Barva lise | S_1 | S_2 |
|-------------|------------|-------|-------|
| 1 | rumena | 0,62 | 0,49 |
| 3 | oranžna | 0,24 | 0,19 |
| 4 | rdeča | 0,14 | - |
| 5 | modra | - | 0,18 |
| | modra | | 0,00 |
| 6 | modra | 0,08 | 0,07 |
| | modra | 0,00 | 0,00 |
| 7 | modra | - | 0,16 |
| | modra | | 0,04 |
| | modra | | 0,00 |
| 8 | modra | 0,48 | - |
| 9 | sivočrna | 0,20 | 0,13 |

Povzetek: Od nevtralnih topilnih sistemov dajejo dobro omejene lise, ugodne R_f -vrednosti sledeče mobilne faze:
 n-propanol:etilacetat:voda 6:1:3
 izo-butanol:n-propanol:etilacetat:voda 2:4:1:3
 aceton:voda:n-butanol 1:1:1

2. K i s l e m o b i l n e f a z e

Obstojnost Reacton barvil v kislem mediju sem preiskusil na vzorcu Reacton brilliant rot BGL tako, da sem topil barvilo v:

30% očetni kislini

50% očetni kislini

2 N HCl

in te raztopine naneseš na start ter kromatografiral z mobilno fazo aceton:voda:n-butanol 1:1:1 (kromatogram 27).

REACTON

M.f.: aceton:voda:n-butanol 1:1:1

SS 2043 b G1



 0,5% vodna
raztopina

 CH_3COOH
50% 30%

 2 N HCl
5x razredčena

Kromatogram 27

Iz kromatograma 27 je razvidno, da očetna kislina v koncentracijah, ki jih uporabljam v topilnih sistemih ne vpliva na barvilo, medtem ko HCl cepi sicer enotno liso barvila v dva dela. Verjetno pride v tem primeru do delne odcepitve aktivne skupine in ostanek barvila - manjša molekula od prvotne - potuje hitreje.

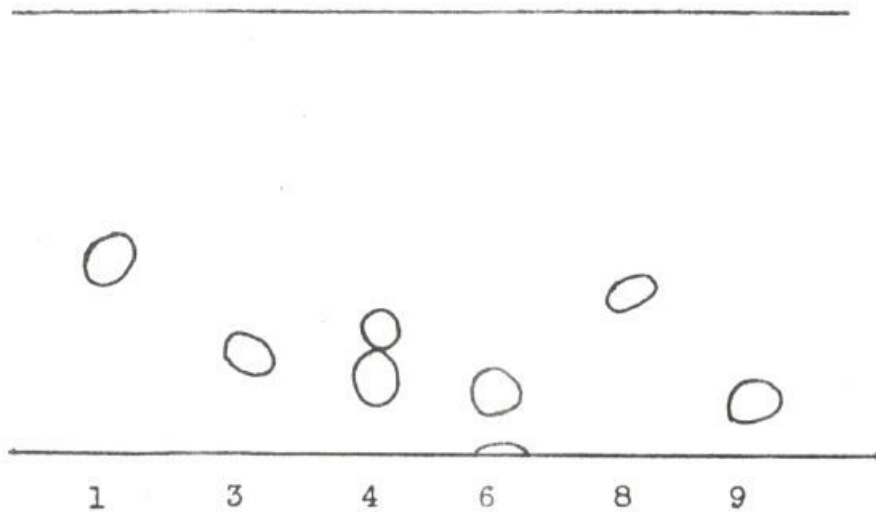
- a) n-butanol:ledocet:voda 2:1:5
 n-butanol:ledocet:voda 4:1:5
 n-butanol:ledocet:voda 16:4:5
 n-butanol:ledocet:voda 16:4:8
 n-butanol:ledocet:voda 16:4:9
- b) izo-butanol:ledocet:voda 2:1:5
 izo-butanol:ledocet:voda 4:1:5
- c) etilacetat:etanol:HCOOH:voda 12:25:3:60

Povzetek: Najboljša kislina topilna sistema za Reacton barvila
 sta: n-butanol:ledocet:voda 2:1:5
 n-butanol:ledocet:voda 16:4:9

REACTON

M.f.: n-butanol:ledocet:voda 2:1:5

SS 2043 b G1

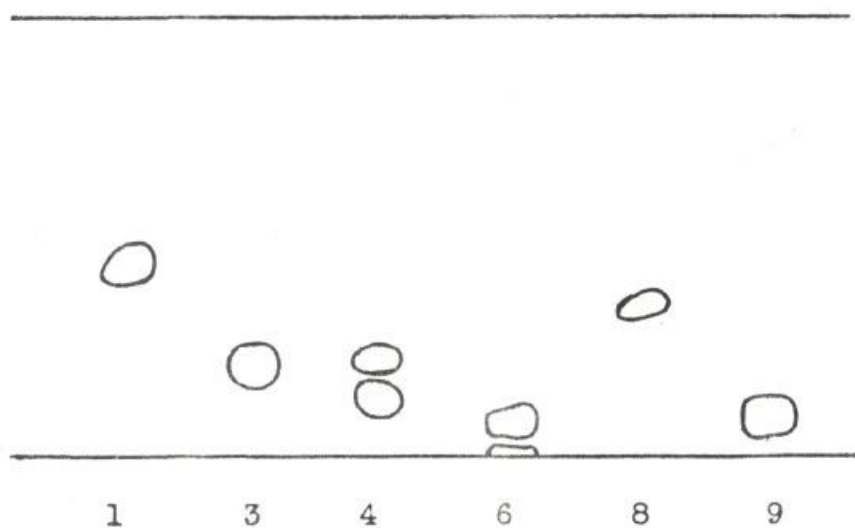


Kromatogram 28

REACTON

M .f.: n-butanol:ledocet:voda 16:4:9

SS 2043 b G1



Kromatogram 29

Tabela 14

 $S_1 = \text{n-butanol:ledocet:voda } 2:1:5$
 $S_2 = \text{n-butanol:ledocet:voda } 16:4:9$

| Barvilo št. | Barva lise | S_1 | S_2 |
|-------------|------------|-------------|-------------|
| 1 | rumena | 0,47 | 0,44 |
| 3 | oranžna | 0,23 | 0,20 |
| 4 | rdeča | 0,27 | 0,24 |
| | rdeča | <u>0,17</u> | <u>0,12</u> |
| 6 | modra | 0,11 | 0,09 |
| | modra | 0,00 | 0,00 |
| 8 | modra | 0,38 | 0,35 |
| 9 | črna | 0,11 | 0,08 |

3. B a z i č n e m o b i l n e f a z e

a) n-propanol:amoniak 2:1

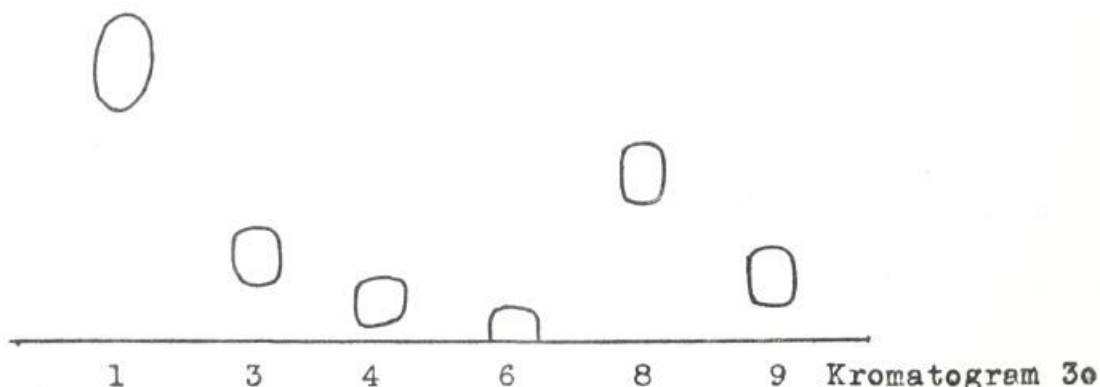
b) voda:piridin v razmerjih 5:1 , 2:1 , 1:1

Povzetek: Mobilne faze z amoniakom so ugodne, lise so dobro omejene. (Kr.30). Tudi piridinske faze z mnogo vode dajejo dobro omejene lise.

REACTON

M.f.: n-propanol:amoniak 2:1

SS 2043 b G1



4. I m p r e g n i r a n p a p i r

a) Cetil alkohol

Kromatografski papir sem impregniral z 2% etanolno raztopino cetil alkohola po postopku opisanem na str. 26. Preiskusil sem mobilne faze:

etanol:amoniak:voda 2:2:0

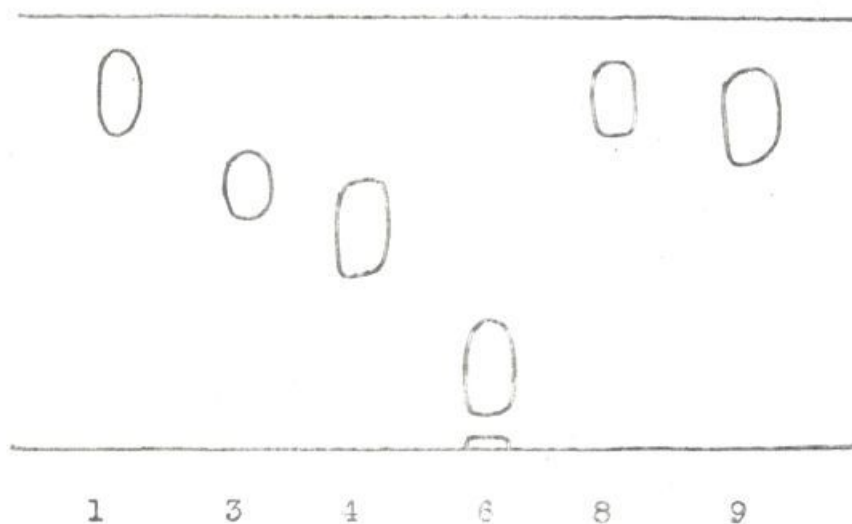
etanol:amoniak:voda 2:2:1

etanol:amoniak:voda 2:2:2

REACTION

M.f.: etanol:amoniak:voda 2:2:0

SS 2043 b G1 imp. z 2% raztopino cetil alk.

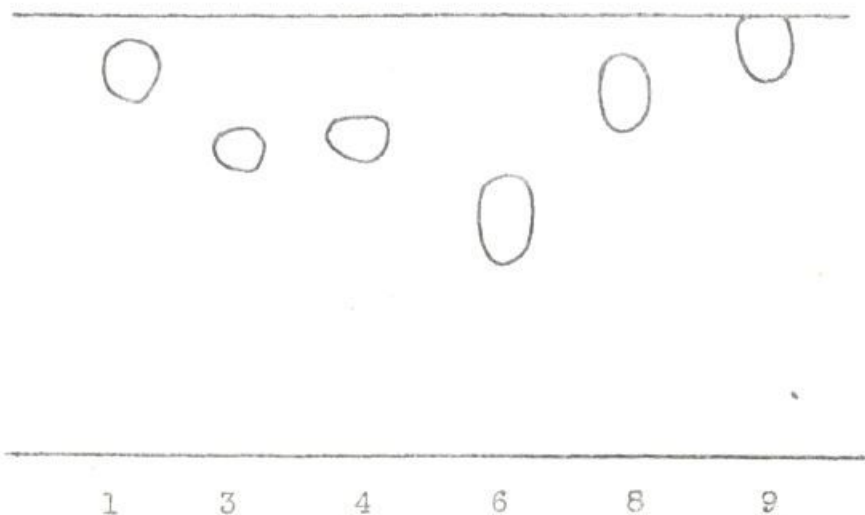


Kromatogram 31

REACTON

M.f.: etanol:amoniak:voda 2:2:1

SS 2o43 b G1 imp. z 2% raztopino cetil alk.

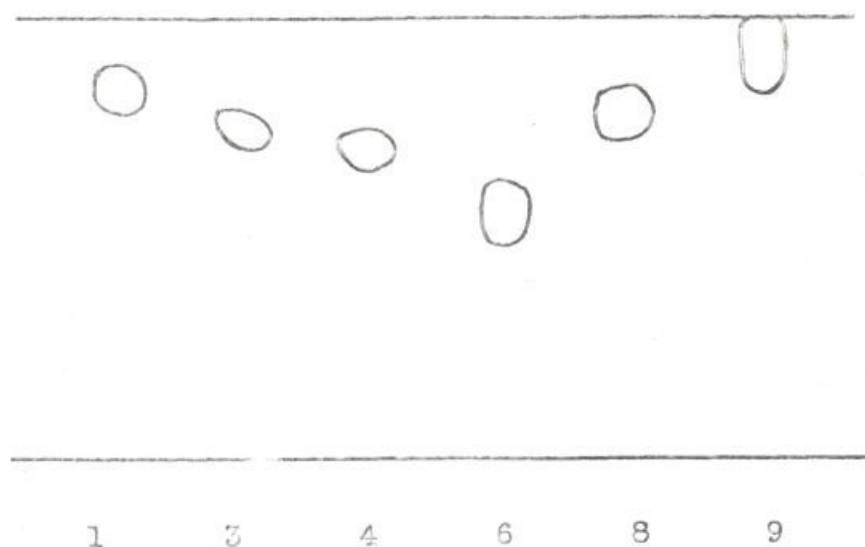


Kromatogram 32

REACTON

M.f.: etanol:amoniak:voda 2:2:2

SS 2o43 b G1 imp. z 2% raztopino cetil alk.



Kromatogram 33

Tabela 15

Mobilna faza: etanol:amoniak:voda

| Barvilo št. | Barva lise | Rf-vrednosti za | | |
|-------------|------------|-----------------|-------|-------|
| | | 2:2:0 | 2:2:1 | 2:2:2 |
| 1 | rumena | 0,80 | 0,89 | 0,88 |
| 3 | oranžna | 0,60 | 0,74 | 0,75 |
| 4 | rdeča | 0,52 | 0,77 | 0,74 |
| 6 | modra | 0,20 | 0,60 | 0,58 |
| | modra | 0,00 | - | - |
| 8 | modra | 0,80 | 0,88 | 0,83 |
| 9 | siva | 0,78 | 0,98 | 0,94 |

Najugodnejše je razmerje topil 2:2:1. Lise so zaradi impregnacije nekoliko medlejše, so pa dobro omejene.

b) Dimetilftalat

Prisprava kromatografskega papirja impregniranega z dimetilftalatom je opisana na strani 27. Za mobilne faze pa sem rabil zmesi:

piridin:voda 1:5

piridin:voda 1:4

piridin:voda 1:3

piridin:voda 1:2

Zaradi zelo visokih Rf-vrednosti faze niso ugodne.

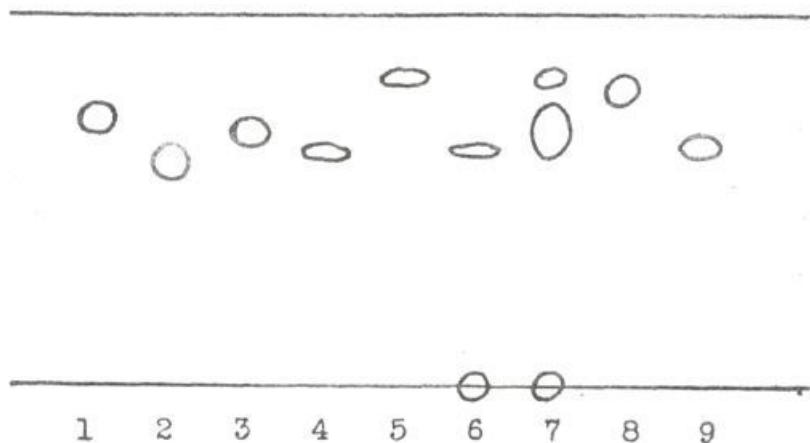
Kromatografija na ploščah

Mobilne faze, ki sem jih rabil za papirno kromatografijo sem preiskusil tudi v tenkoplastni tehniki. Kot najugodnejša se je izkazala mobilna faza n-propanol:etilacetat:voda 6:1:3.

REACTON

M.f.: n-propanol:etilacetat:voda 6:1:3

Premaz: Silikagel G



Kromatogram III

Tabela 16

| Barvilo št. | Barva lise | Rf-vrednost |
|-------------|------------|-------------|
| 1 | rumena | 0,73 |
| 2 | rumena | 0,66 |
| 3 | oranžna | 0,70 |
| 4 | rdeča | 0,64 |
| 5 | sivomodra | 0,83 |
| 6 | vijolična | 0,65 |
| | vijolična | 0,00 |
| 7 | sivomodra | 0,86 |
| | sivomodra | <u>0,71</u> |
| | siva | 0,00 |
| 8 | sivomodra | 0,83 |
| 9 | črna | 0,68 |

R e s u m e

Predposkusi v kromatografiji Reacton barvil so pokazali, da so najugodnejše mobilne faze za to skupino barvil sledeče:

1. Papirna kromatografija

| | |
|---|---------|
| S ₁ = n-propanol:etilacetat:voda | 6:1:3 |
| S ₂ = i-butanol:n-propanol:etilacetat:voda | 2:4:1:3 |
| S ₃ = n-butanol:ledocet:voda | 16:4:9 |
| S ₄ = n-butanol:ledocet:voda | 16:5:15 |
| S ₅ = etanol:amoniak:voda /imp.:cetil alk. | 2:2:1 |
| S ₆ = etanol:amoniak:voda /imp.:cetil alk. | 2:2:2 |

2. Kromatografija na ploščah

| | |
|---|-------|
| S ₇ = n-propanol:etilacetat:voda | 6:1:3 |
|---|-------|

S temi topilnimi sistemi sem kromatografiral vsa barvila Reacton skupine.

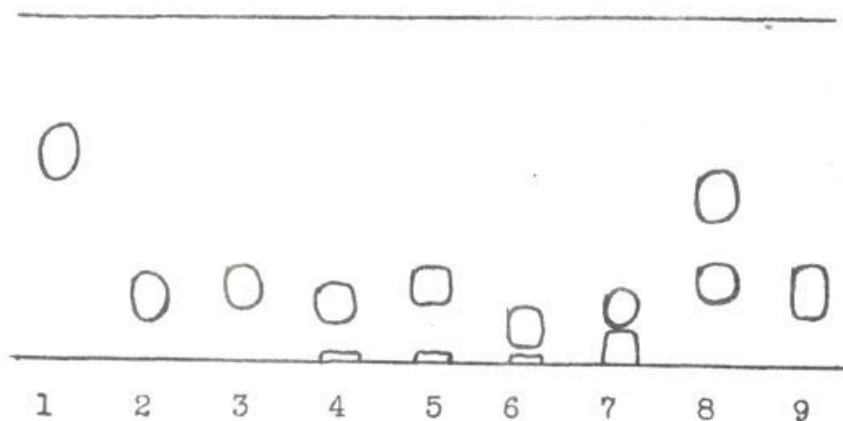
Tabela 17

| Barvilo št. | Barva lise | S ₁ | S ₂ | S ₃ | S ₄ | S ₅ | S ₆ |
|-------------|-------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 1 | rumena | 0,62 | 0,49 | 0,41 | 0,55 | 0,85 | 0,85 |
| 2 | zlatorumena | 0,19 | 0,11 | 0,09 | 0,33 | 0,78 | 0,79 |
| 3 | oranžna | 0,23 | 0,18 | 0,17 | 0,41 | 0,74 | 0,75 |
| 4 | rdeča | 0,15 | 0,18 | 0,22 | 0,45 | 0,75 | 0,76 |
| | rdeča | 0,00 | 0,11 | 0,11 | - | - | - |
| | rdeča | - | 0,00 | 0,00 | - | - | - |
| 5 | modra | 0,21 | 0,16 | 0,24 | 0,48 | 0,63 | 0,65 |
| | modra | 0,00 | 0,00 | 0,02 | - | - | - |
| 6 | modra | 0,08 | 0,06 | 0,08 | 0,24 | 0,64 | 0,61 |
| | modra | 0,00 | 0,00 | 0,00 | - | - | - |
| 7 | modra | 0,17 | 0,13 | 0,18 | 0,44 | 0,65 | 0,62 |
| | modra | 0,05 | 0,03 | 0,03 | 0,12 | 0,50 | 0,42 |
| | modra | - | - | - | 0,00 | - | - |
| 8 | modra | 0,48 | 0,38 | 0,34 | 0,56 | 0,88 | 0,83 |
| | modra | 0,24 | 0,15 | 0,19 | - | - | - |
| 9 | sivočrna | 0,21 | 0,10 | 0,08 | 0,37 | 0,97 | 0,93 |

REACTON

M.f.: n-propanol:etilacetat:voda 6:1:3

SS 2o43 b G1

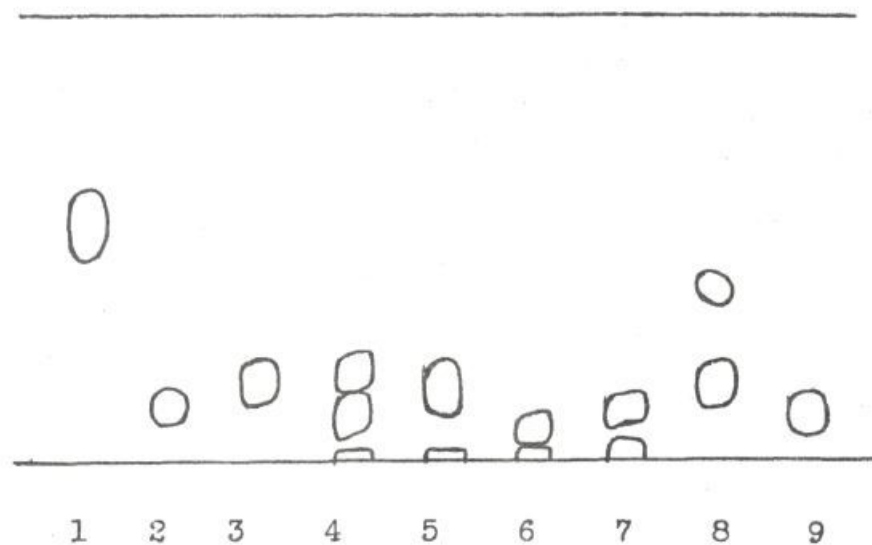


Kromatogram 34

REACTON

M.f.: izo-butanol:n-propanol:etilacetat:voda 2:4:1:3

SS 2o43 b G1

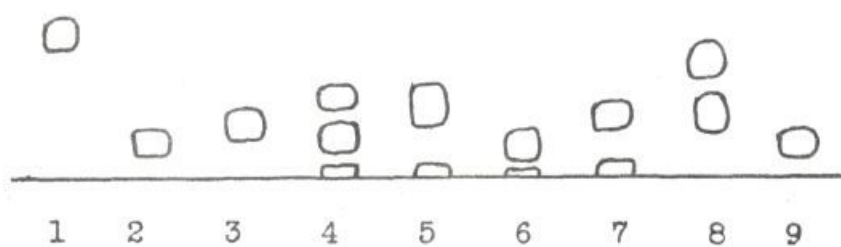


Kromatogram 35

REACTON

M.f.: n-butanol:ledocet:voda 16:4:9

SS 2o43 b G1

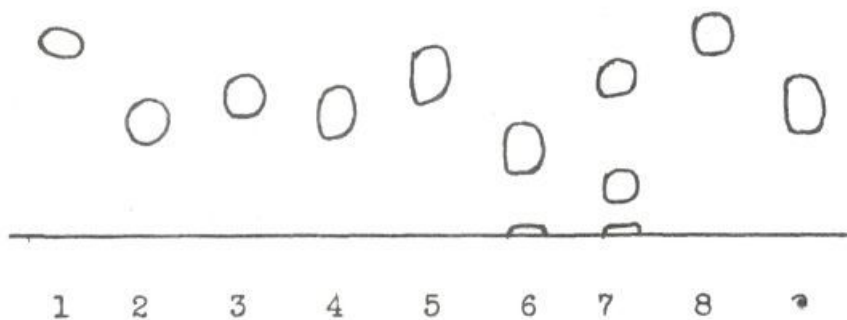


Kromatogram 36

REACTON

M.f.: n-butanol:ledocet:voda 16:5:15

SS 2o43 b G1

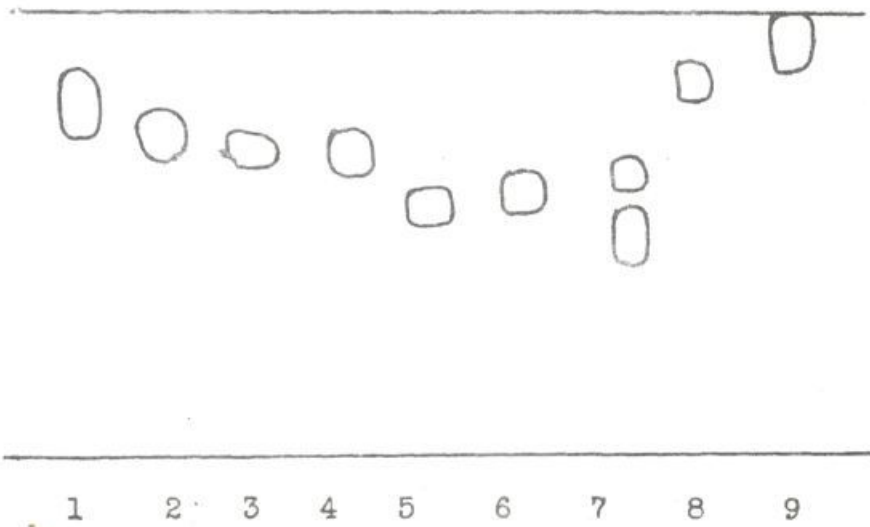


Kromatogram 37

REACTON

M.f.: etanol:amoniak:voda 2:2:1

SS 2o43 b G1 imp. z 2% cetil alk. v etanolu

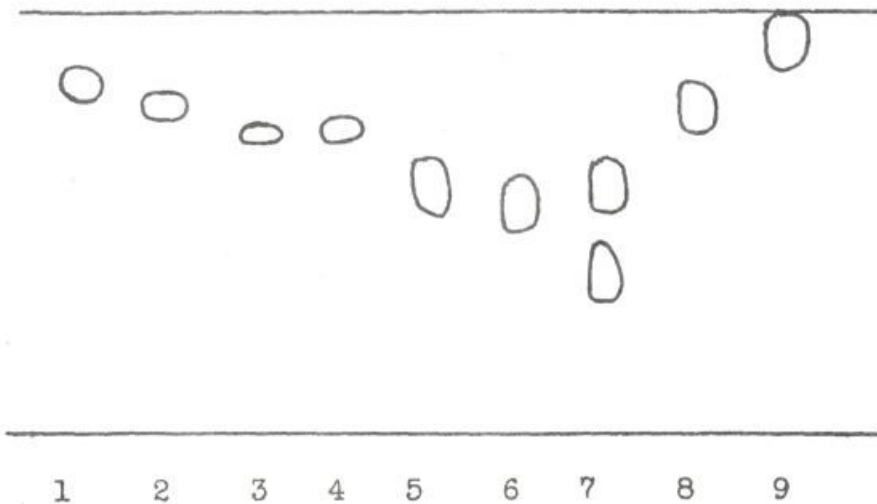


Kromatogram 38

REACTON

M.f.: etanol:amoniak:voda 2:2:2

SS 2o43 b G1 imp. z 2% cetil alk. v etanolu



Kromatogram 39

4. DRIMAREN BARVILA

Od barvil skupine Drimaren sem imel na razpolago 3 vzorce reaktivnih barvil Drimaren X in 16 vzorcev reaktivnih barvil Drimaren Z - tvrdke Sandoz.

1. Drimaren gelb X-R
2. Drimaren ätzorange X-3LG
3. Drimaren violett X-2RL

1. Drimaren goldgelb Z-R
2. Drimaren gelb Z-5GL
3. Drimaren orange Z-2GL
4. Drimaren rot Z-2B
5. Drimaren rot Z-RL
6. Drimaren rot Z-BL
7. Drimaren bordeaux Z-BL
8. Drimaren braun Z-3GL
9. Drimaren braun Z-3RL
10. Drimaren türkis Z-G
11. Drimaren blau Z-RL
12. Drimaren marineblau Z-2RL
13. Drimaren marineblau Z-BGL
14. Drimaren violett Z-RL
15. Drimaren grau Z-GL
16. Drimaren schwarz Z-BL

Za olajšanje izbire ugodne mobilne faze sem zopet preiskusal najprej raztopnost Drimaren X in Drimaren Z barvil v različnih topilih.

Tabela 18
D r i m a r e n X

| Topilo | Barvilo št. | | |
|------------------|-------------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 |
| voda | + | + | + |
| etanol | +--- | +--- | +--- |
| metanol | +-- | +-- | +-- |
| n-butanol | - | - | - |
| etilacetat | +--- | +--- | - |
| aceton | - | +--- | - |
| CCl ₄ | +--- | +--- | - |
| heksan | - | - | - |
| benzen | +--- | +--- | - |
| ledocet | +-- | +-- | +-- |
| piridin | +-- | +-- | +-- |

Tabela 19
D r i m a r e n Z

| Topilo | Barvilo št. | | | | | | | |
|------------------|-------------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| voda | + | + | + | + | + | + | + | + |
| etanol | +-- | +-- | +-- | +-- | +-- | +-- | - | +-- |
| metanol | +-- | + | + | + | + | + | +-- | + |
| n-butanol | +-- | +-- | +-- | +-- | +-- | +-- | - | +-- |
| etilacetat | +-- | +-- | +-- | +-- | +-- | +-- | - | +-- |
| aceton | +-- | +-- | +-- | +-- | +--- | +--- | - | +-- |
| CCl ₄ | +-- | +-- | +-- | +--- | +-- | +--- | +--- | +-- |
| heksan | +--- | +--- | - | - | - | - | - | +--- |
| benzen | +--- | +-- | +--- | - | - | - | - | +--- |
| ocetna kislina | +--- | +-- | +-- | +-- | +-- | +-- | +--- | +-- |
| piridin | +-- | +-- | +-- | + | +-- | +-- | +-- | +-- |

Tabela 19
D r i m a r e n Z

| Topilo | Barvilo št. | | | | | | | |
|------------------|-------------|------|------|------|------|-----|------|------|
| | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 |
| voda | + | + | + | + | + | + | + | + |
| etanol | +-- | +-- | +-- | - | +--- | +-- | + | + |
| metanol | +-- | +-- | +-- | +-- | +-- | +-- | + | +-- |
| n-butanol | +-- | +-- | +-- | - | - | - | +--- | +--- |
| etilacetat | +--- | +--- | +--- | - | - | - | +--- | - |
| aceton | +-- | +--- | +-- | - | - | - | +--- | +-- |
| CCl ₄ | - | - | +-- | - | - | - | - | - |
| heksan | - | - | - | - | - | - | - | - |
| benzen | +--- | - | - | - | - | - | - | - |
| ocetna kislina | +--- | +-- | - | +-- | +--- | +-- | + | + |
| piridin | +-- | +-- | +-- | +--- | +--- | +-- | +-- | +-- |

Legenda : + popolnoma topno
 - netopno
 +-- delno topno
 +--- zelo malo topno

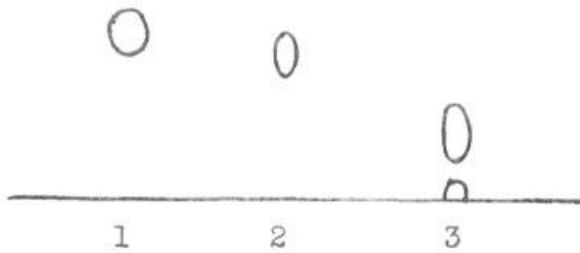
Glede na poskuse raztopnosti sem si pripravil za kromatografijo 0,1% vodne raztopine barvil. Ker sem pri kromatografiji Procion, Cibacron in Reacton barvil preiskusil množico različnih kombinacij topil, od katerih je bilo precej neuspešnih, sem take mobilne faze izločil in sem za nadaljne delo uporabil samo najbolj uspele, poleg teh pa sem obdelal še nekaj novih topilnih sistemov.

1. dioksan:aceton 1:1
2. n-propanol:etilacetat:voda 6:1:3
 izo-butanol:n-propanol:etilacetat:voda 2:4:1:3
3. n-butanol:ledocet:voda 2:1:5
 n-butanol:ledocet:voda 16:4:11
4. izo-butanol:n-propanol:ledocet:voda 2:4:1:3
5. n-butanol:voda:dimetilformamid 11:11:3

DRIMAREN X

M.f.: n-butanol:ledocet:voda 2:1:5

SS 2043 b G1

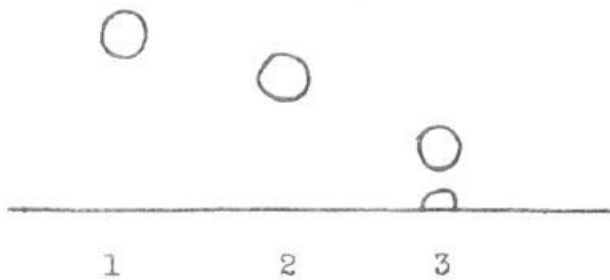


Kromatogram 40

DRIMAREN X

M.f.: n-butanol:ledocet:voda 16:4:11

SS 2043 b G1



Kromatogram 41

DRIMAREN X

M.f.: n-butanol:voda:dimetilformamid 11:11:3

SS 2043 b G1



 1 2 3

Kromatogram 42

Tabela 20

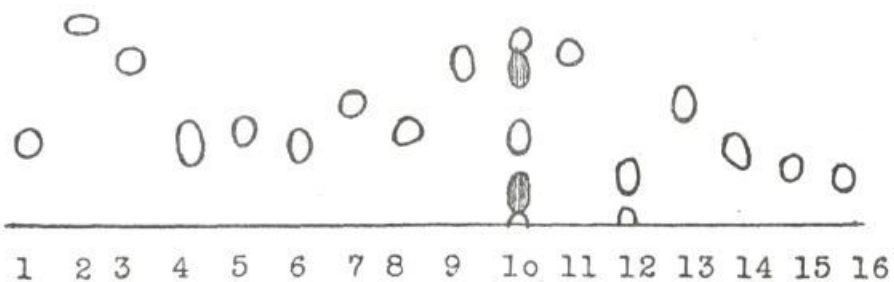
S₁ = n-butanol:ledocet:voda 2:1:5S₂ = n-butanol:ledocet:voda 16:4:11S₃ = n-butanol:voda:dimetilformamid 11:11:3

| Barvilo št. | Barva lise | S ₁ | S ₂ | S ₃ |
|-------------|------------|----------------|----------------|----------------|
| 1 | rumena | 0,37 | 0,40 | 0,63 |
| 2 | rumena | 0,29 | 0,32 | 0,57 |
| 3 | vijolična | 0,16 | 0,15 | 0,54 rep |
| | vijolična | 0,00 | 0,02 | |

DRIMAREN Z

M.f.: n-butanol:ledocet:voda 2:1:5

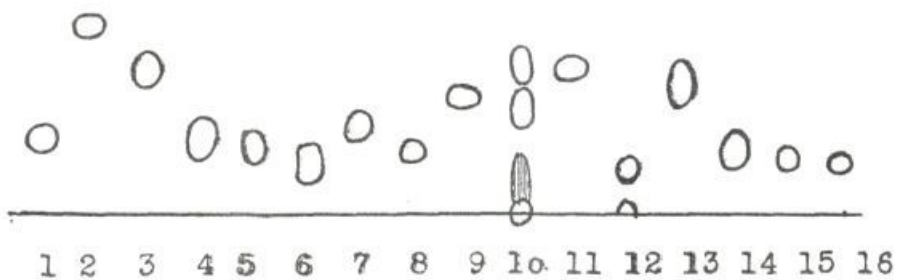
SS 2043 b G1



Kromatogram 43

DRIMAREN Z

M.f.: n-butanol:ledocet:voda 16:4:11

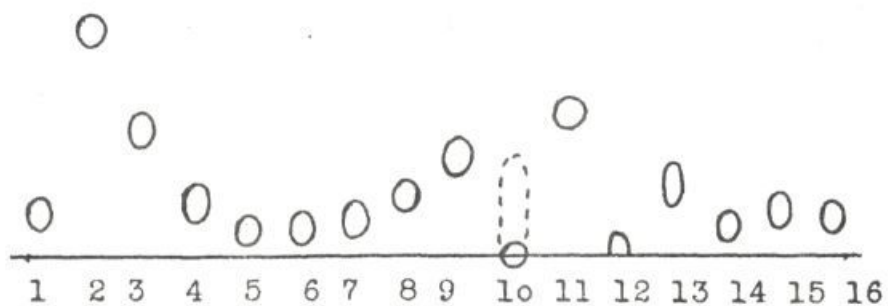


Kromatogram 44

DRIMAREN Z

M.f.: izo-butanol:n-propanol:ledocet:voda 2:4:1:3

SS 2043 b G1

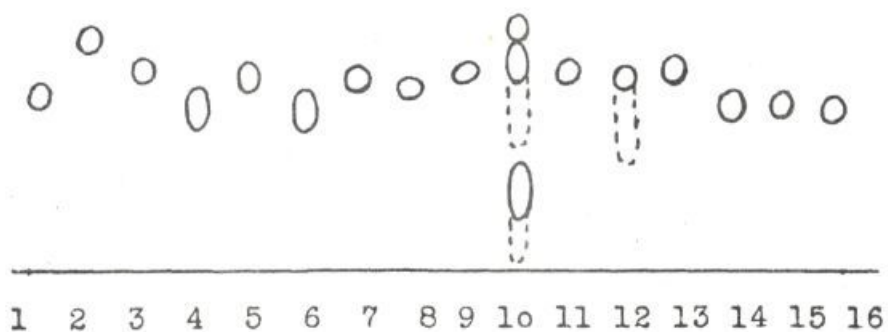


Kromatogram 45

DRIMAREN Z

M.f.: n-butanol:voda:dimetilformamid 11:11:3

SS 2043 b G1



Kromatogram 46

Tabela 21

S₁ = n-butanol:ledocet:voda 2:1:5

S₂ = n-butanol:ledocet:voda 16:4:11

S₃ = izo-butanol:n-propanol:ledocet:voda 2:4:1:3

S₄ = n-butanol:voda:dimetilformamid 11:11:3

| Barvilo št. | Barva lise | S ₁ | S ₂ | S ₃ | S ₄ |
|-------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 1 | rumena | 0,22 | 0,20 | 0,12 | 0,56 |
| 2 | rumena | 0,54 | 0,53 | 0,65 | 0,72 |
| 3 | oranžna | 0,45 | 0,42 | 0,36 | 0,64 |
| 4 | rdeča | 0,23 | 0,21 | 0,16 | 0,54 |
| 5 | rdeča | 0,26 | 0,19 | 0,11 | 0,60 |
| 6 | rdeča | 0,21 | 0,17 | 0,08 | 0,50 |
| 7 | rdeča | 0,35 | 0,28 | 0,09 | 0,48 |
| 8 | oranžna | 0,26 | 0,19 | 0,13 | 0,56 |
| 9 | rdečerjava | 0,46 | 0,36 | 0,33 | 0,60 |
| 10 | svetlozelena | 0,54r | 0,38 | 0,00 | 0,72 |
| | zelena | 0,25 | 0,32 | - | 0,61rep |
| | zelena | 0,01 | 0,01 | - | 0,24rep |
| 11 | modra | 0,48 | 0,46 | 0,42 | 0,60 |
| 12 | modrovijolična | 0,14 | 0,13 | 0,06 | 0,58rep |
| | modra | 0,04 | 0,02 | 0,00 | - |
| 13 | modra | 0,35 | 0,37 | 0,23 | 0,60 |
| 14 | rdečevijolična | 0,23 | 0,20 | 0,10 | 0,52 |
| 15 | siva | 0,19 | 0,16 | 0,15 | 0,50 |
| 16 | siva | 0,16 | 0,14 | 0,13 | 0,48 |

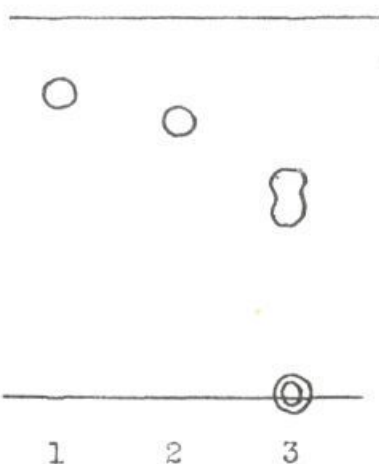
Kromatografija na ploščah

Za obe skupini barvil, to je Drimaren X in Drimaren Z se je izkazala kot zelo dobra mobilna faza n-propanol:etilacetat:voda v razmerju 6:1:3.

DRIMAREN X

M.f.: n-propanol:etilacetat:voda 6:1:3

Premaz: Silikagel G

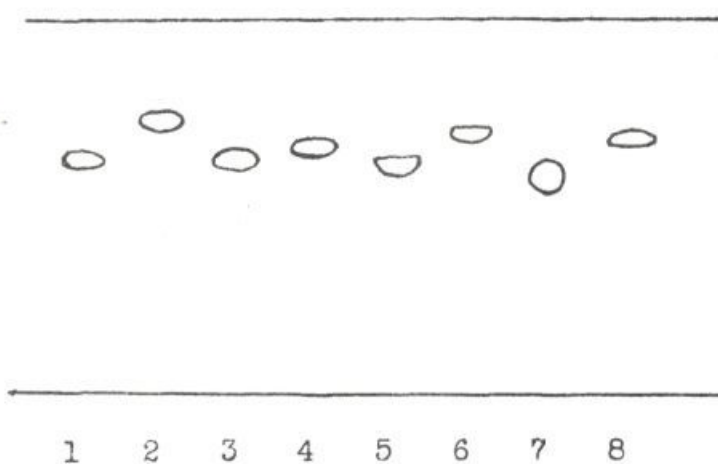


Kromatogram IV

DRIMAREN Z

M.f.: n-propanol:etilacetat:voda 6:1:3

Premaz: Silikagel G

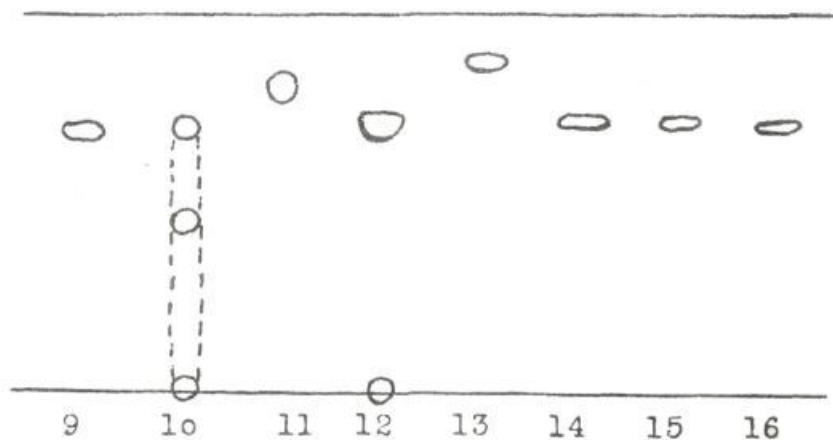


Kromatogram V

DRIMAREN Z

M.f.: n-propanol:etilacetat:voda 6:1:3

Premaz: Silikagel G



Kromatogram VI

Tabela 22

| Barvilo št. | Barva lise | Rf-vrednost |
|-------------|---------------|-------------|
| Drimaren X | | |
| 1. | rumena | 0,81 |
| 2. | rumena | 0,73 |
| 3. | vijolična | 0,52 |
| | vijolična | 0,00 |
| Drimaren Z | | |
| 1. | rumena | 0,61 |
| 2. | rumena | 0,72 |
| 3. | rumenooranžna | 0,61 |
| 4. | rdeča | 0,63 |
| 5. | rdeča | 0,62 |
| 6. | rdeča | 0,69 |
| 7. | rdeča | 0,58 |
| 8. | rjava | 0,68 |
| 9. | rjava | 0,69 |

Tabela 22 (nadaljevanje)

| Barvilo št. | Barva lise | Rf-vrednost |
|-------------|----------------|-------------|
| 10. | zelenomodra | <u>0,96</u> |
| | zelenomodra | <u>0,45</u> |
| | zelena | 0,00 rep |
| 11. | modra | 0,80 |
| 12. | vijoličnomodra | 0,71 |
| | vijoličnomodra | 0,00 |
| 13. | modra | 0,88 |
| 14. | vijolična | 0,72 |
| 15. | sivomodra | 0,71 |
| 16. | črna | 0,69 |

R e s u m e

Reaktivna barvila Drimaren X in Drimaren Z se dajo dobro kromatografirati z mobilnimi fazami n-butanol:ledocet:voda, zlasti v razmerjih 2:1:5 in 16:4:11. Lise so dobro omejene in razlike med Rf-vrednostmi zaznavne. Mobilna faza n-butanol:voda:dimetilformamid (Reif, ref. 36) daje tudi dobro omejene lise, razlike med Rf-vrednostmi pa so majhne.

Za kromatografijo na nosilcu Kieselgel G po Stahlu pa je najprimernejša mobilna faza n-propanol:etilacetat:voda v razmerju 6:1:3.

5. PRIMAZIN BARVILA

Tvrdba BASF mi je dala za analitske raziskave na razpolago 6 barvil iz skupine Primazin.

1. Primazin gelb GL
2. Primazin brillant orange R
3. Primazin brillant rosa B
4. Primazin scharlach R
5. Primazin scharlach GGL
6. Primazin türkis G

Kot prve poskuse na barvilih Primazin sem zopet izvedel raztopnost vzorcev v raznih topilih, razvrščenih po polarnosti.

Tabela 23

| Topilo | Barvilo št. | | | | | |
|------------------|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| voda | + | + | + | + | + | + |
| etanol | +-- | +-- | - | - | +-- | - |
| metanol | +-- | +-- | +-- | +-- | + | +-- |
| n-butanol | +-- | - | - | +-- | +-- | - |
| etilacetat | +-- | - | - | - | +-- | +-- |
| aceton | +-- | +-- | - | +-- | +-- | +-- |
| CCl ₄ | - | - | - | - | +-- | - |
| heksan | - | - | - | - | - | - |
| benzen | +-- | - | - | - | - | +-- |
| ledocet | +-- | +-- | +-- | +-- | +-- | +-- |
| piridin | + | +-- | +-- | +-- | +-- | +-- |

Legenda: + popolnoma topno
 +- delno topno
 +-- zelo malo topno
 - netopno

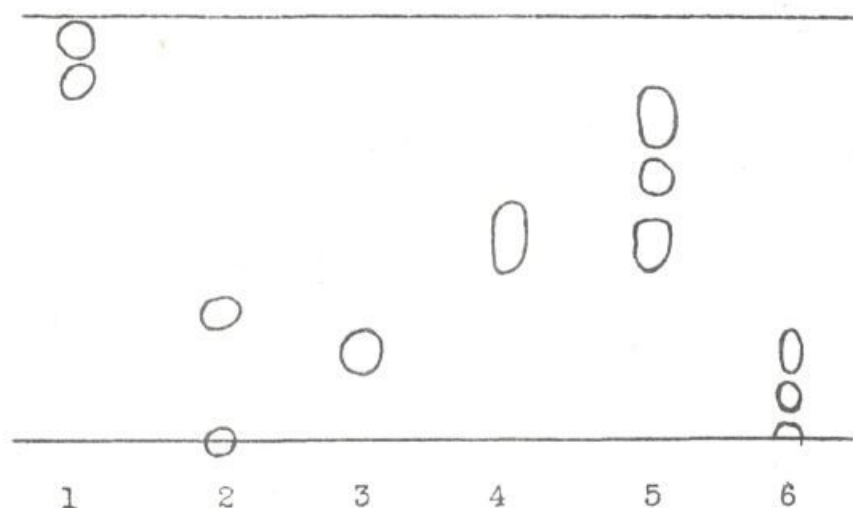
Raztopine barvil za kromatografijo sem pripravil v vodi, obdelal pa sem naslednje topilne sisteme:

1. 96% etanol
96% etanol:voda 7:3
2. dioksan:aceton 1:1
dioksan:metiletilketon 1:1
3. metanol:metiletilketon 5:2
4. n-propanol:etilacetat:voda 6:1:3
5. izo-butanol:n-propanol:etilacetat:voda 2:4:1:3
6. n-butanol:ledocet:voda 2:1:5
n-butanol:ledocet:voda 16:4:11
7. izo-butanol:n-propanol:ledocet:voda 2:4:1:3
8. n-butanol:voda:dimetilformamid 11:11:3
9. piridin:n-propanol:voda 1:1:1

PRIMAZIN

M.f.: n-propanol:etilacetat:voda 6:1:3

SS 2043 b G1

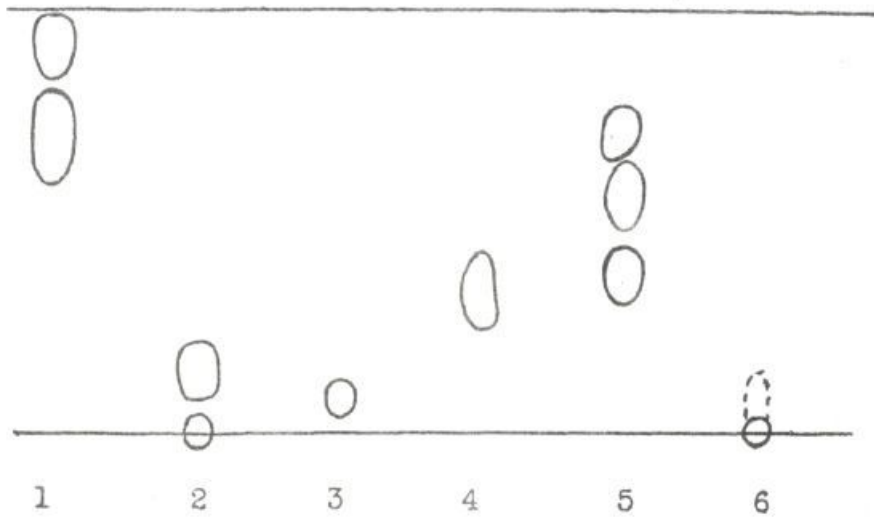


Kromatogram 47

PRIMAZIN

M.f.: izo-butanol:n-propanol:etilacetat:voda 2:4:1:3

SS 2043 b G1

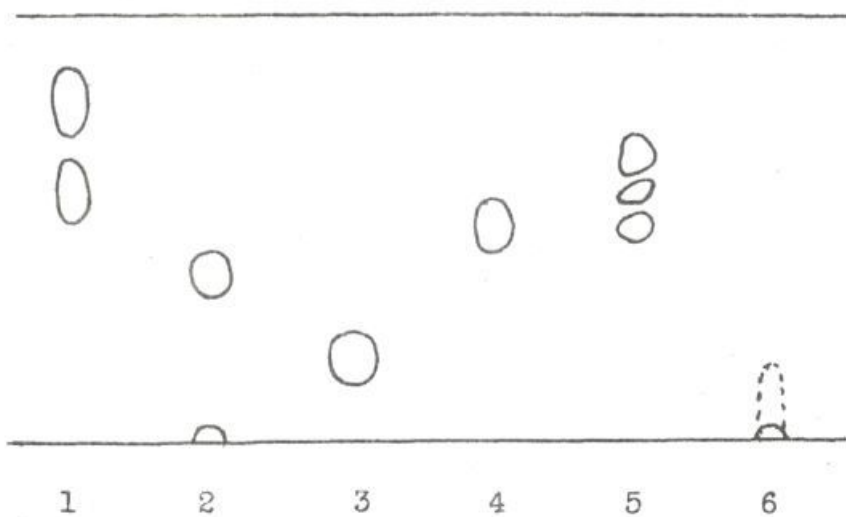


Kromatogram 48

PRIMAZIN

M.f.: n-butanol:ledocet:voda 2:1:5

SS 2043 b G1

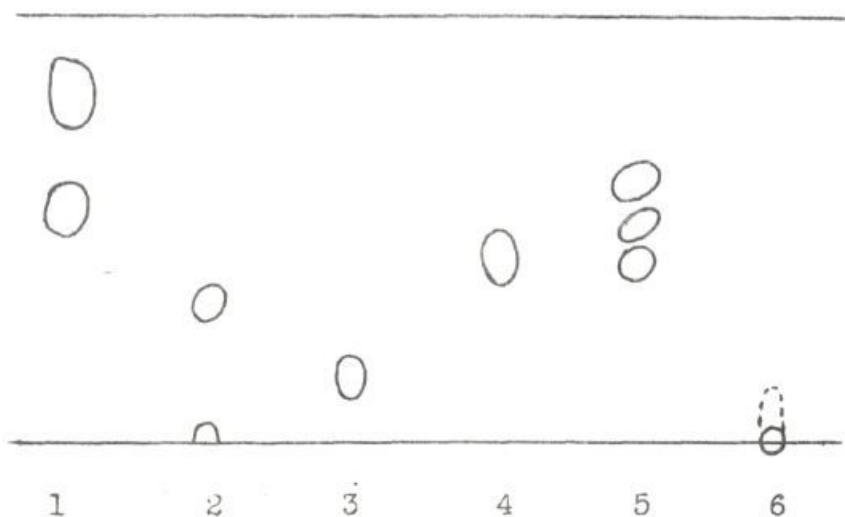


Kromatogram 49

PRIMAZIN

M.f.: n-butanol:ledocet:voda 16:4:11

SS 2043 b G1

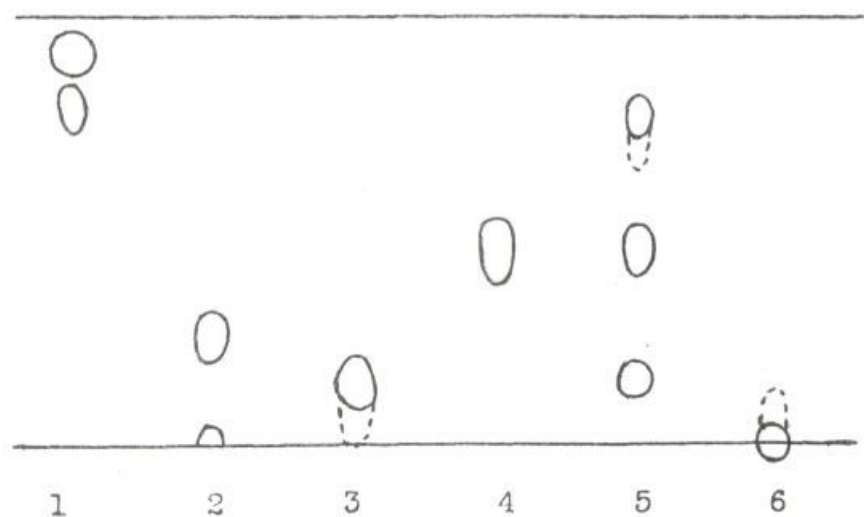


Kromatogram 50

PRIMAZIN

M.f.: izo-butanol:n-propanol:ledocet:voda 2:4:1:3

SS 2043 b G1

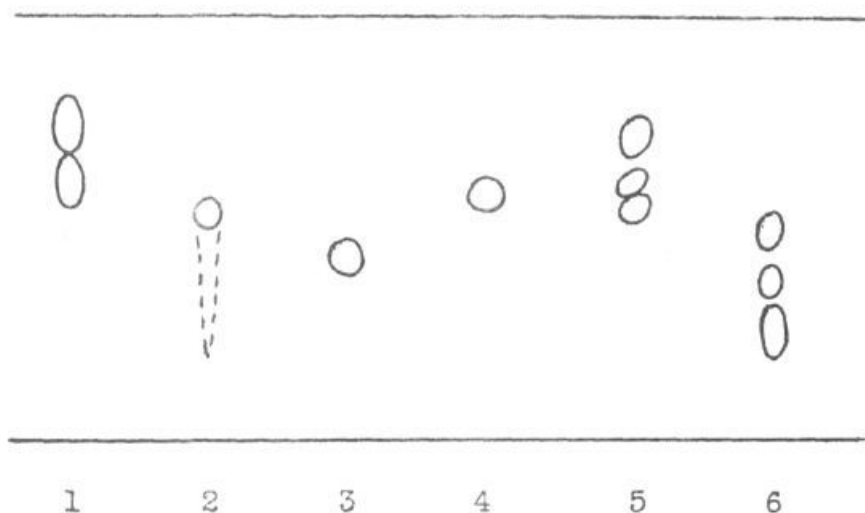


Kromatogram 51

PRIMAZIN

M.f.: n-butanol:voda:dimetilformamid 11:11:3

SS 2043 b G1



Kromatogram 52

Tabela 24

- S_1 = n-propanol:etilacetat:voda 6:1:3
 S_2 = izo-butanol:n-propanol:etilacetat:voda 2:4:1:3
 S_3 = n-butanol:ledocet:voda 2:1:5
 S_4 = n-butanol:ledocet:voda 16:4:11
 S_5 = izo-butanol:n-propanol:ledocet:voda 2:4:1:3
 S_6 = n-butanol:voda:dimetilformamid 11:11:3

| Barvilo št. | Barva lise | S_1 | S_2 | S_3 | S_4 | S_5 | S_6 |
|-------------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1 | rumena | 0,94 | 0,94 | 0,78 | 0,78 | 0,91 | 0,74r |
| | rumena | 0,88 | 0,84 | 0,55 | 0,52 | 0,80 | - |
| 2 | oranžna | 0,30 | 0,20 | 0,40 | 0,32 | 0,23 | 0,52 |
| | oranžna | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,02 | 0,01 | 0,10 |
| 3 | vinskordeča | 0,27 | 0,18 | 0,22 | 0,14 | 0,14 | 0,44 |
| 4 | rdeča | 0,49 | 0,45 | 0,50 | 0,45 | 0,46 | 0,58 |
| 5 | rdečerjava | 0,83 | 0,83 | 0,66 | 0,58 | 0,75 | 0,69 |
| | rdečerjava | 0,70 | 0,65 | 0,59 | 0,51 | 0,44 | 0,60 |
| | rdečerjava | 0,50 | 0,45 | 0,50 | 0,42 | 0,17 | 0,55 |
| 6 | zelena | 0,27 | 0,00 | 0,01 | 0,01 | 0,00 | 0,49 |
| | modra | 0,20 | - | - | - | - | 0,40 |
| | modra | 0,04 | - | - | - | - | 0,25 |

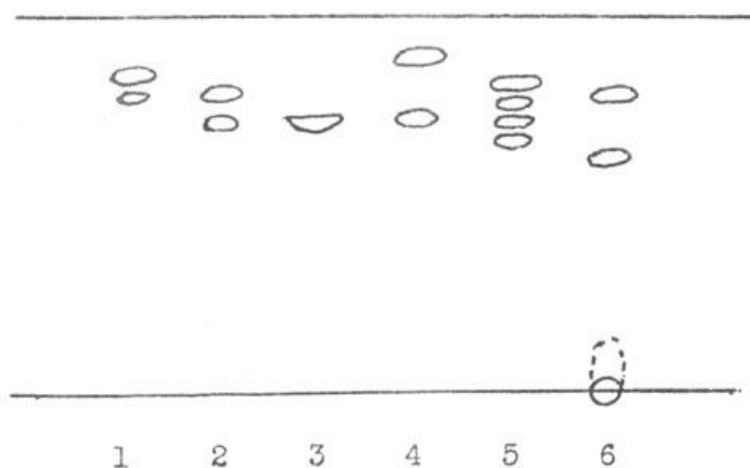
K r o m a t o g r a f i j a n a p l o š č a h

Tudi za skupino Primazin je bila mobilna faza n-propanol: etilacetat:voda 6:1:3 izmed vseh preiskušanih še najboljša. Ker je ta sistem po vseh poskusih, ki sem jih opravil, pokazal skoraj v vseh primerih odlične rezultate, sem obdelal poleg tega še manjše število mobilnih faz, ki so navedene v predhodnih poglavjih.

PRIMAZIN

M.f.: n-propanol:etilacetat:voda 6:1:3

Premaz: Silikagel G



Kromatogram VII

Tabela 25

| Barvilo št. | Barva lise | Rf-vrednost |
|-------------|-------------|-------------|
| 1. | rumena | 0,78 |
| | rumena | 0,82 |
| 2. | oranžna | 0,84 |
| | oranžna | 0,73 |
| 3. | rdeča | 0,73 |
| 4. | opečnordeča | <u>0,90</u> |
| | opečnordeča | 0,74 |
| 5. | rdeča | 0,84 |
| | rdeča | 0,80 |
| | rdeča | 0,75 |
| | rdeča | 0,72 |
| 6. | zelena | <u>0,80</u> |
| | zelenomodra | 0,64 |
| | zelenomodra | 0,00 |

R e s u m e

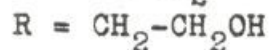
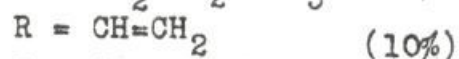
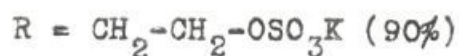
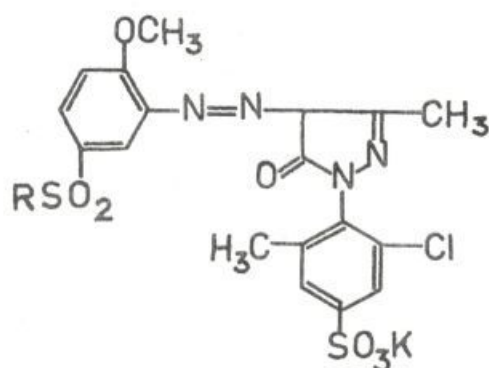
Papirna kromatografija reaktivnih barvil skupine Primazin se izvede najuspešnejše z mobilno fazo n-butanol:ledocet:voda 2:1:5.

V tenkoplastni kromatografiji pa se je zopet izkazala kot najboljša kombinacija topil zmes n-propanol:etilacetat:voda v razmerju 6:1:3.

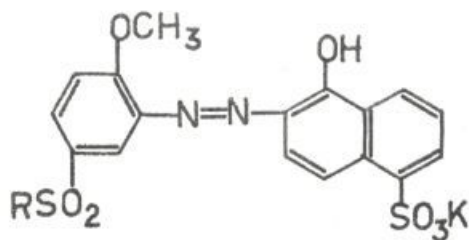
6. REMAZOL BARVILA

Iz skupine reaktivnih barvil Remazol sem imel na razpolago le štiri barvila za katere pa sem poznal tudi strukturne formule⁽⁴¹⁾:

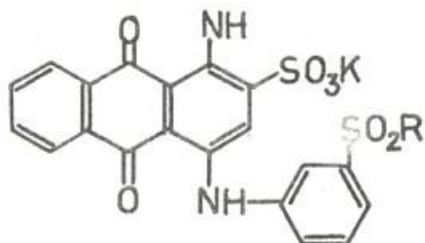
1. Remazol gelb G



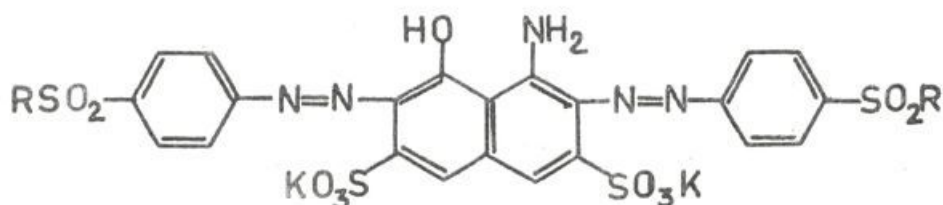
2. Remazol rot B



3. Remazol brilliant blau R



4 Remazol schwarz B



2 sulfoesterski skupini 55%

1 sulfoesterska skupina 35%

0 sulfoesterskih skupin 10%

Poskusi raztopnosti vseh štirih vzorcev v različnih topilih so mi zopet olajšali izbiro mobilne faze.

Tabela 26

| Topilo | Barvilo št. | | | |
|------------------|-------------|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| voda | + | + | + | + |
| etanol | - | +-- | +-- | +-- |
| metanol | +-- | +-- | +-- | +-- |
| n-butanol | +-- | +-- | +-- | - |
| etilacetat | - | - | +-- | - |
| aceton | +-- | +-- | +-- | - |
| CCl ₄ | - | - | - | - |
| heksan | - | - | - | - |
| benzen | - | - | - | - |
| ledocet | +-- | +-- | +-- | +-- |
| piridin | +-- | +-- | +-- | +-- |

Legenda: + popolnoma topno
 +-- delno topno
 +-- zelo malo topno
 - netopno

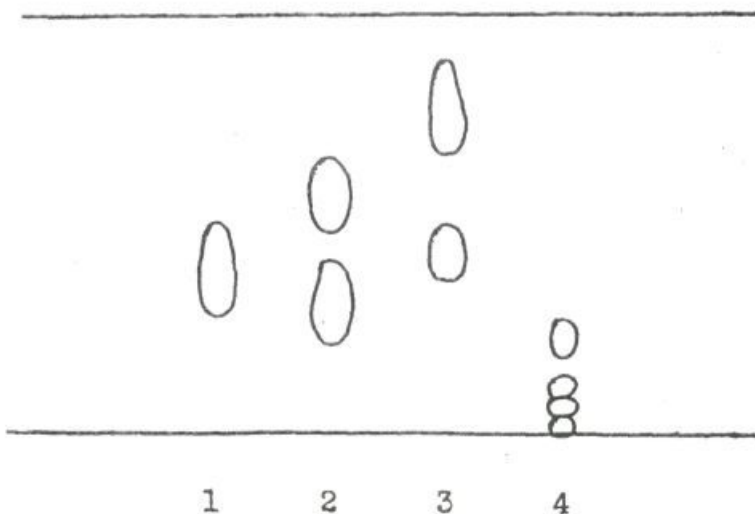
Iz tabele je razvidno, da so barvila Remazol zelo dobro topna v vodi, precej v metanolu, n-butanolu in acetonu.

Netopna so v nepolarnih topilih. Glede na to ugotovitev sem pripravil za kromatografijo 0,1% vodne raztopine barvil. Kot v vseh dosedanjih primerih sem tudi ta barvila nanašal na start v količini 25 μ g. Preiskusil sem sledeče mobilne faze:

1. etanol (96%), etanol (96%):voda 7:3
2. metanol:metiletilketon 5:2
3. dioksan:metiletilketon 1:1
dioksan:aceton 1:1
4. n-propanol:etilacetat:voda 6:1:3
5. izo-butanol:n-propanol:etilacetat:voda 2:4:1:3
6. izo-butanol:n-propanol:ledocet:voda 2:4:1:3
7. n-butanol:ledocet:voda 2:1:5
n-butanol:ledocet:voda 16:4:11
8. n-butanol:voda:dimetilformamid 11:11:3

REMAZOL

M.f.: n-propanol:etilacetat:voda 6:1:3

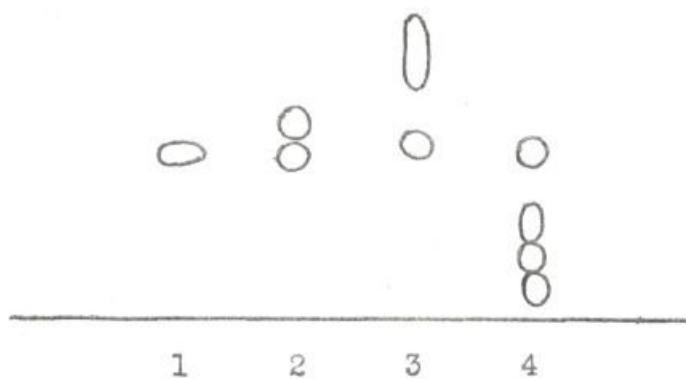


Kromatogram 53

REMAZOL

M.f.: n-butanol:ledocet:voda 2:1:5

SS 2043 b G1

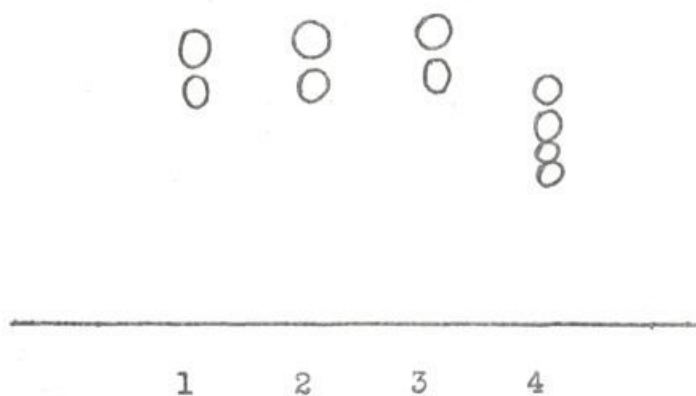


Kromatogram 54

REMAZOL

M.f.: n-butanol:voda:dimetilformamid 11:11:3

SS 2043 b G1



Kromatogram 55

Tabela 27

S_1 = n-propanol:etilacetat:voda 6:1:3

S_2 = n-butanol:ledocet:voda 2:1:5

S_3 = n-butanol:voda:dimetilformamid 11:11:3

| Barvilo št. | Barva lise | S_1 | S_2 | S_3 |
|-------------|------------|-------|-------|-------|
| 1 | rumena | 0,40 | 0,40 | 0,68 |
| | rumena | - | - | 0,58 |
| 2 | rdeča | 0,55 | 0,56 | 0,70 |
| | rdeča | 0,30 | 0,40 | 0,60 |
| 3 | modra | 0,78 | 0,65 | 0,73 |
| | modra | 0,42 | 0,48 | 0,63 |
| 4 | sivomodra | 0,21 | 0,38 | 0,60 |
| | sivomodra | 0,11 | 0,22 | 0,50 |
| | sivomodra | 0,06 | 0,12 | 0,48 |
| | sivomodra | 0,00 | 0,06 | 0,41 |

K r o m a t o g r a f i j a n a p l o š č a h

Topilni sistem n-propanol:etilacetat:voda 6:1:3 je dal tudi pri kromatografiji Remazol barvil na silikagelu G odlične rezultate. Podatki so razvidni iz tebele 28 in kromatograma VIII.

Tabela 28

| Barvilo št. | Barva lise | Rf-vrednosti |
|-------------|------------|--------------|
| 1 | rumena | 0,95 |
| | rumena | 0,82 |
| 2 | rdeča | 0,95 |
| | rdeča | 0,83 |

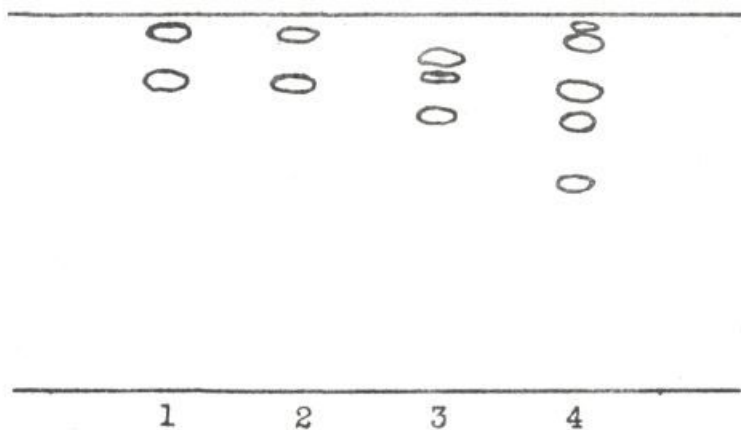
Tabela 28 (nadaljevanje)

| Barvilo št. | Barva lise | Rf-vrednosti |
|-------------|----------------|--------------|
| 3 | modra | 0,88 |
| | modra | 0,86 |
| | modra | 0,75 |
| 4 | vijoličnomodra | 0,98 |
| | vijoličnomodra | 0,94 |
| | vijoličnomodra | <u>0,81</u> |
| | vijoličnomodra | 0,75 |
| | vijoličnomodra | 0,53 |

REMAZOL

M.f.: n-propanol:etilacetat:voda 6:1:3

Premaz: Silikagel G



Kromatogram VIII

R e s u m e

Reaktivna barvila Remazol se dajo najbolje kromatografirati z mobilnimi fazami n-butanol:ledocet:voda 2:1:5 ali pa z 16:4:11, ter z mobilno fazo n-butanol:voda:dimetilformamid 11:11:3. V tenkoplastni kromatografiji pa daje odlične rezultate sistem n-propanol:etilacetat:voda 6:1:3.

7. LEVAFIX BARVILA

Tvrdba Bayer proizvajajo barvila z oznako Levafix in pa Levafix E. Iz prve skupine barvil sem imel na razpolago 16 vzorcev, iz druge pa 9.

1. Levafix goldgelb IR
2. Levafix gelb 4G
3. Levafix gelb I4G
4. Levafix gelbbraun I3G
5. Levafix braun I3R
6. Levafix braun 5RL
7. Levafix rot G
8. Levafix brillantblau I3R
9. Levafix brillantblau I4G
10. Levafix brillantblau BRN
11. Levafix blaugrün B
12. Levafix brillantgrün IB
13. Levafix türkis IGG 690658
14. Levafix türkis IGG 690652
15. Levafix schwarz GL
16. Levafix grau IG

1. Levafix goldgelb E-G
2. Levafix brillantgelb E-3G
3. Levafix gelb E-RL
4. Levafix brillantrot E-2B
5. Levafix brillantscharlach E-3B
6. Levafix brillantrot E-4B
7. Levafix rubin E-FB
8. Levafix rotviolett E-2BL
9. Levafix brillantblau E-B

Raztopnost barvil Levafix in Levafix E v različnih topilih je precej podobna raztopnosti ostalih reaktivnih barvil, obdelanih v predhodnih poglavjih. Podatki so razvidni iz

tabel 29 in 30.

Tabela 29

Barvila Levafix

| Topilo | Barvilo št. | | | | | | | | |
|------------------|-------------|------|-----|-----|-----|-----|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| voda | + | + | + | + | + | + | + | +-- | + |
| etanol | - | +-- | +-- | + | +-- | + | - | - | - |
| metanol | +--- | +--- | +-- | + | + | + | + | - | +-- |
| n-butanol | +-- | +--- | - | +-- | +-- | +-- | - | - | - |
| etilacetat | - | +-- | +-- | + | +-- | +-- | +-- | - | - |
| aceton | - | +-- | +-- | +-- | +-- | +-- | - | - | - |
| CCl ₄ | - | - | - | - | - | - | +--- | - | - |
| heksan | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| benzen | - | - | - | - | - | - | +--- | - | - |
| ocetna kislina | +--- | +-- | +-- | +-- | +-- | +-- | +--- | +--- | +--- |
| piridin | - | +-- | +-- | +-- | +-- | +-- | +--- | +-- | +--- |

| Topilo | Barvilo št. | | | | | | |
|------------------|-------------|------|------|-----|----|-----|-----|
| | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 |
| voda | + | + | +-- | +-- | + | + | +-- |
| etanol | +--- | +--- | - | - | - | - | - |
| metanol | +-- | +-- | +--- | - | - | +-- | - |
| n-butanol | - | - | - | - | - | - | - |
| etilacetat | - | +-- | +-- | - | - | - | - |
| aceton | - | +-- | - | - | - | - | - |
| CCl ₄ | - | - | - | - | - | - | - |
| heksan | - | - | - | - | - | - | - |
| benzen | - | - | - | - | - | - | - |
| ocetna kislina | +--- | +-- | - | - | - | - | - |
| piridin | +-- | +-- | - | - | - | +-- | - |

Legenda: + popolnoma topno
 +-- delno topno
 +--- zelo malo topno
 - netopno

Tabela 3o

Barvila Levafix E

| Topilo | Barvilo št, | | | | | | | | |
|------------------|-------------|------|------|------|------|------|-----|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| voda | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| etanol | +--- | +-- | +--- | +-- | +-- | +-- | - | +--- | + |
| metanol | +-- | + | +-- | + | +-- | + | +-- | +-- | +-- |
| n-butanol | +--- | +--- | +--- | +-- | +--- | +--- | - | +--- | +-- |
| etilacetat | +--- | - | + | +--- | - | +--- | - | - | +--- |
| aceton | +--- | - | - | +-- | +--- | +--- | - | +-- | +-- |
| CCl ₄ | +--- | +--- | +--- | +--- | - | - | - | - | +--- |
| heksan | - | - | - | +--- | - | - | - | - | - |
| ledocet | +-- | +-- | +--- | +-- | +-- | +-- | - | +-- | + |
| piridin | +--- | +-- | +-- | +-- | +-- | +-- | +-- | +-- | + |

Legenda: + popolnoma topno
 +-- delno topno
 +--- zelo malo topno
 - netopno

Kot najprimernejšo koncentracijo sem izbral za kromatografijo 0,1% vodne raztopine teh barvil; na start pa sem nanašal 25 μ barvila, preiskusil pa sem sledeče mobilne faze:

I. LEVAFIX barvila

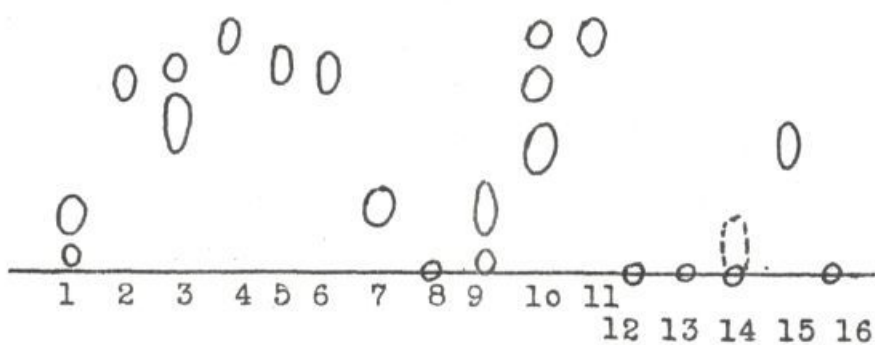
1. n-propanol:etilacetat:voda 6:1:3
2. izo-butanol:n-propanol:etilacetat:voda 2:4:1:3
3. n-butanol:ledocet:voda 2:1:5
n-butanol:ledocet:voda 16:4:11
4. n-butanol:voda:dimetilformamid 11:11:3
5. piridin:voda 10:1
piridin:voda 8:1
piridin:voda 6:1
piridin:voda 4:1

6. piridin:n-propanol:voda 2:1:1
 piridin:n-propanol:voda 1:2:1
 piridin:n-propanol:voda 1:1:1

LEVAFIX

M.f.: n-propanol:etilacetat:voda 6:1:3

SS 2043 b G1

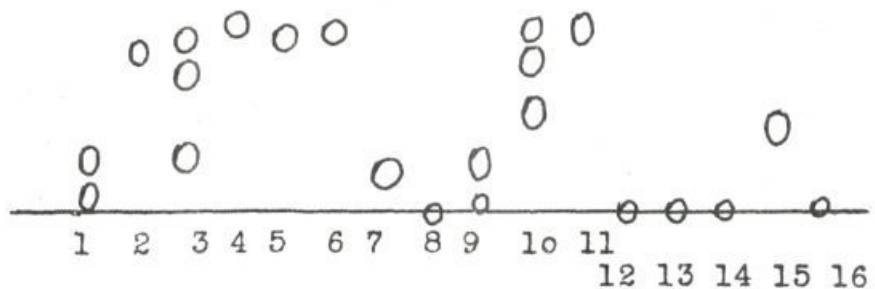


Kromatogram 56

LEVAFIX

M.f.: izo-butanol:n-propanol:etilacetat:voda 2:4:1:3

SS 2043 b G1

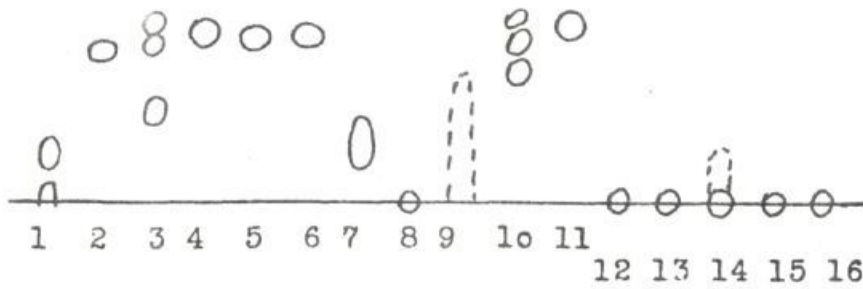


Kromatogram 57

LEVAFIX

M.f.: n-butanol:ledocet:voda 2:1:5

SS 2o43 b G1

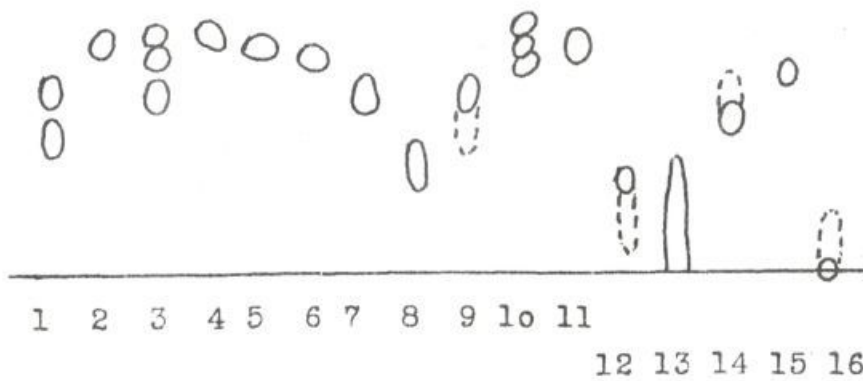


Kromatogram 58

LEVAFIX

M.f.: n-butanol:voda:dimetilformamid 11:11:3

SS 2o43 b G1

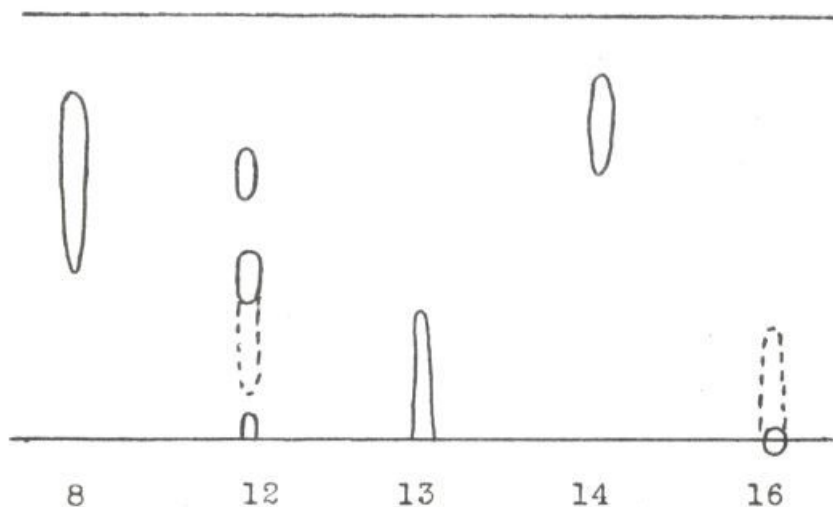


Kromatogram 59

LEVAFIX

M.f.: piridin:n-propanol:voda 1:1:1

SS 2043 b G1



Kromatogram 60

Tabela 31

S₁ = n-propanol:etilacetat:voda 6:1:3S₂ = izo-butanol:n-propanol:etilacetat:voda 2:4:1:3S₃ = n-butanol:ledocet:voda 2:1:5S₄ = n-butanol:voda:dimetilformamid 11:11:3S₅ = piridin:n-propanol:voda 1:1:1

| Barvilo št. | Barva lise | S ₁ | S ₂ | S ₃ | S ₄ | S ₅ |
|-------------|-------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 1 | rumena | 0,19 | 0,14 | 0,16 | 0,52 | - |
| | rumena | 0,04 | 0,05 | 0,05 | 0,38 | - |
| 2 | rumena | 0,56 | 0,48 | 0,45 | 0,64 | - |
| 3 | rumena | 0,58 | 0,52 | 0,50 | 0,68 | - |
| | rumena | 0,42 | 0,40 | 0,45 | 0,62 | - |
| | rjava | - | 0,15 | 0,26 | 0,50 | - |
| 4 | oranžna | 0,72 | 0,56 | 0,48 | 0,69 | - |
| 5 | rjava | 0,64 | 0,53 | 0,47 | 0,61 | - |
| 6 | vinskordeča | 0,62 | 0,53 | 0,47 | 0,60 | - |

Tabela 31 (nadaljevanje)

| Barvilo št. | Barva lise | S ₁ | S ₂ | S ₃ | S ₄ | S ₅ |
|-------------|-------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 7 | rdeča | 0,17 | 0,12 | 0,13 | 0,48 | |
| 8 | zelena | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,30 | 0,44-84 |
| 9 | modrozelen | 0,18 | 0,16 | 0,00-41 | 0,50r | |
| | modrozelen | 0,04 | 0,04 | | - | |
| 10 | modra | 0,72 | 0,56 | 0,50 | 0,70 | |
| | modra | 0,58 | 0,47 | 0,45 | 0,64 | |
| | modra | 0,40 | 0,31 | 0,35 | 0,60 | |
| 11 | modrozelen | 0,70 | 0,55 | 0,49 | 0,66 | |
| 12 | zelena | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,27r | 0,60 |
| | zelena | - | - | - | - | 0,37 |
| | zelena | - | - | - | - | 0,02 |
| 13 | siva | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00-33 | 0,00-30 |
| 14 | zelenomodra | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,42 | 0,76 |
| 15 | siva | 0,33 | 0,24 | 0,00 | 0,54 | |
| 16 | siva | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00-16 | 0,00-20 |

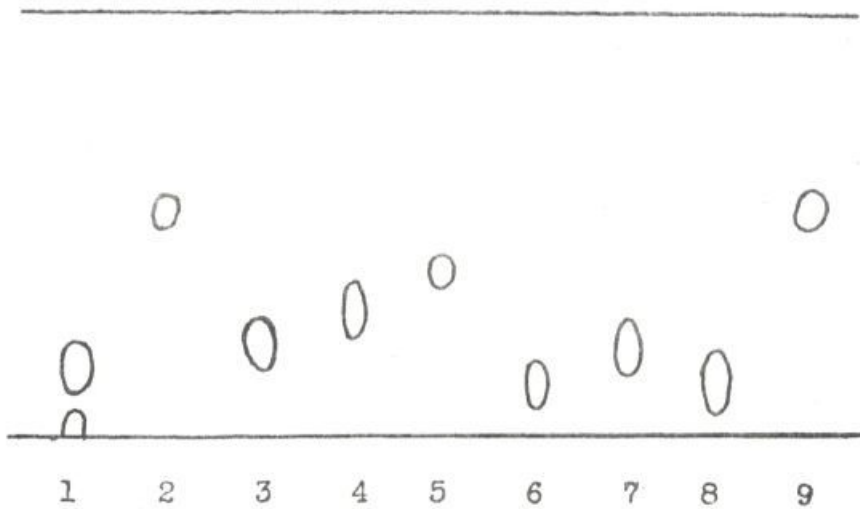
II. LEVAFIX E barvila

1. n-propanol:etilacetat:voda 6:1:3
2. izo-butanol:n-propanol:etilacetat:voda 2:4:1:3
3. n-butanol:ledocet:voda 2:1:5
n-butanol:ledocet:voda 3,6:1:5
n-butanol:ledocet:voda 16:4:11
4. izo-butanol:ledocet:voda 4:1:5
5. izo-butanol:etanol:ledocet:voda 2:0,5:1:5
6. izo-butanol:n-propanol:ledocet:voda 2:4:1:5
7. n-butanol:voda:dimetilformamid 11:11:3

LEVAFIX E

M.f.: n-butanol:ledocet:voda 2:1:5.

SS 2o43 b G1

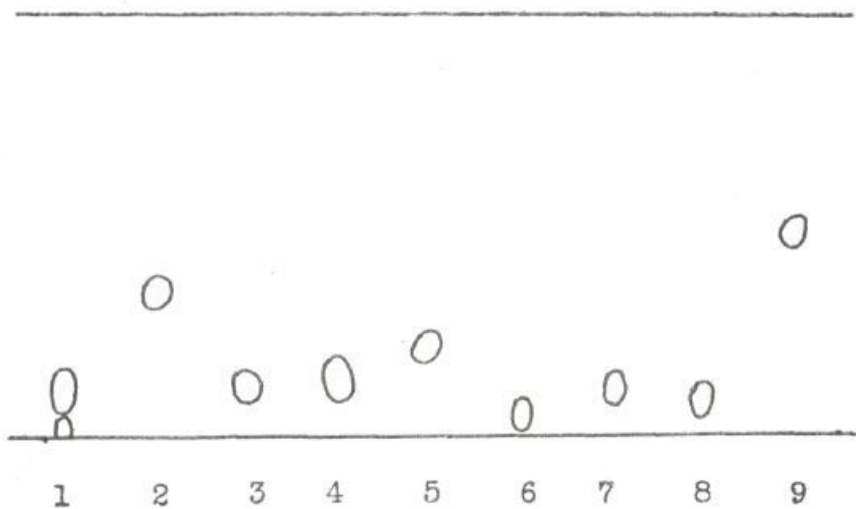


Kromatogram 61

LEVAFIX E

M.f.: n-butanol:ledocet:voda 3,6:1:5

SS 2o43 b G1

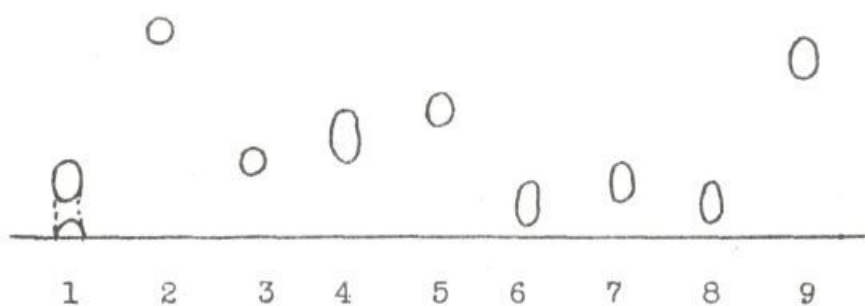


Kromatogram 62

LEVAFIX E

M.f.: n-butanol:ledocet:voda 16:4:11

SS 2043 b G1



Kromatogram 63

Tabela 32

S₁ = n-butanol:ledocet:voda 2:1:5S₂ = n-butanol:ledocet:voda 3,6:1:5S₃ = n-butanol:ledocet:voda 16:4:11

| Barvilo št. | Barva lise | S ₁ | S ₂ | S ₃ |
|-------------|-------------|----------------|----------------|----------------|
| 1 | zlatorumena | 0,16 | 0,11 | 0,16 |
| | zlatorumena | 0,00 | 0,04 | 0,04 |
| 2 | rumena | 0,52 | 0,37 | 0,48 |
| 3 | rumena | 0,23 | 0,11 | 0,18 |
| 4 | vinskordeča | 0,31 | 0,16 | 0,23 |
| 5 | vinskordeča | 0,36 | 0,21 | 0,29 |
| 6 | vinskordeča | 0,13 | 0,05 | 0,07 |
| 7 | vinskordeča | 0,20 | 0,10 | 0,14 |
| 8 | vijolična | 0,13 | 0,06 | 0,08 |
| | modra | 0,53 | 0,44 | 0,43 |

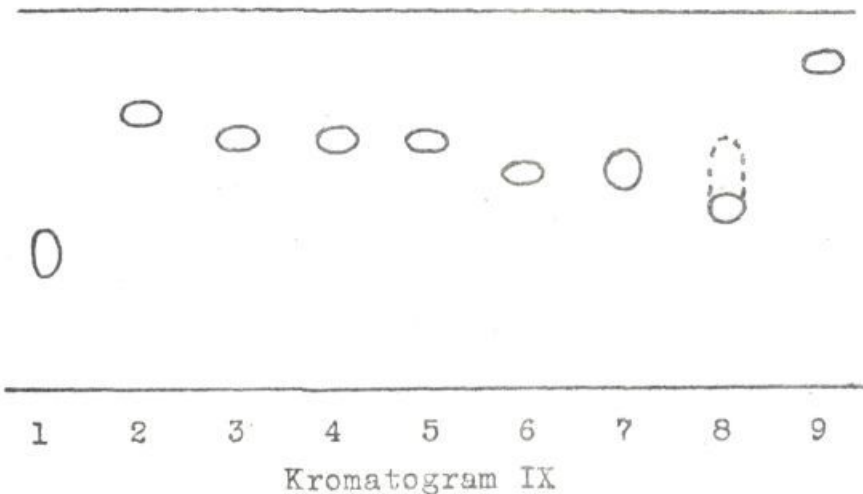
K r o m a t o g r a f i j a n a p l o š č a h

Barvila Levafix E so se dobro ločila z mobilno fazo n-propanol: etilacetat:voda 6:1:3 na nosilcu Kieselgel G (Merck).

LEVAFIX E

M.f.: n-propanol:etilacetat:voda 6:1:3

Premaz: Silikagel G



Barvila Levafix pa so mi pri kromatografiji na tenkih plasteh delala mnogo težav. Najprej sem na silikagelu preiskusil poleg že obdelanih topilnih sistemov pri drugih skupinah barvil še dodatne mobilne faze in dobil za svetla barvila (št. 1-7) dobre rezultate. Razčlenitev v komponente je bila dobro vidna, lise dobro omejene in Rf-vrednosti so bile ugodne. Pri temnih barvilih so bile dobro omejene lise in ugodne Rf-vrednosti le pri barvilu št. 10 in 15. Ostala temna barvila ostanejo na startu ali pa se razpotegnejo v dolgo liso, pri kateri pa ni mogoče opaziti močnejše obarvanih mest. Zato sem premazal plošče tudi z Al_2O_3 . Preiskusil sem veliko število mobilnih faz, vendar nisem uspel dobiti dobre ločitve za temna barvila Levafix. Na ploščah premazanih z Al_2O_3 sem preiskusil tudi naslednje mobilne faze:

1. voda
2. etanol:voda 7:3
3. metanol:voda 1:1
4. voda:dietilamin 8:1
5. voda:dietilamin:metanol 4:2:4
6. n-propanol:voda:dietilamin 6:3:1
7. voda:metanol:dietilamin 4:4:0,5
8. izo-butanol:n-propanol:dietilamin:voda 2:4:1:3
9. n-propanol:izo-butanol:metanol:dietilamin:voda 25:15:20:10:30
10. izo-propanol:dietilamin:voda 6:1:3

Na silikagelnem premazu sem preizkusil še sledeče mobilne faze:

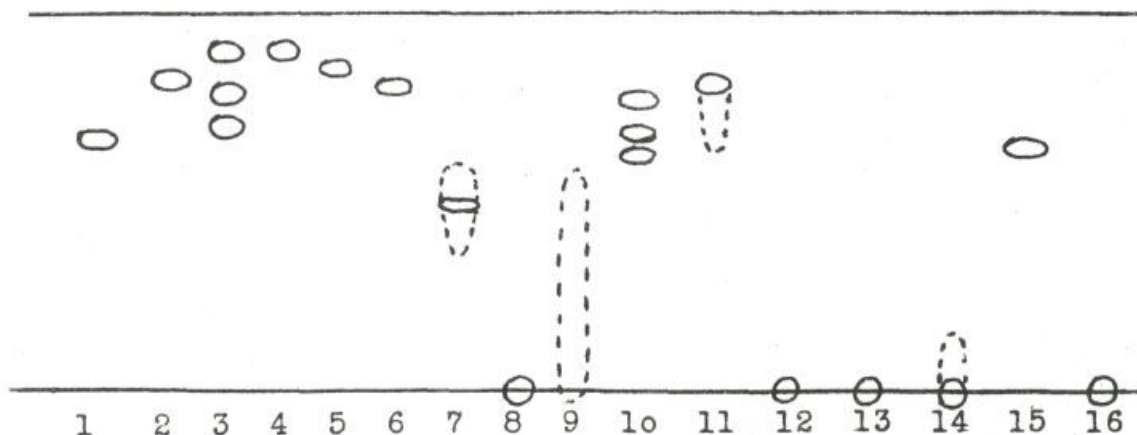
1. n-propanol:etilacetat:voda 6:1:3
2. dioksan:aceton 1:1
3. n-butanol:voda:dimetilformamid 33:33:10
4. n-butanol:ledocet:voda 40:15:30

Zaradi primerjave z barvili drugih skupin in pa zato, ker nisem našel boljše mobilne faze, sem se tudi pri teh barvilih odločil za mobilno fazo n-propanol:etilacetat:voda 6:1:3 na SiO_2 premazu.

LEVAFIX

M.f.: n-propanol:etilacetat:voda 6:1:3

Premaz: Silikagel G



Kromatogram X

Tabela 33

| Barvilo št. | Barva lise | Rf-vrednost |
|------------------|----------------|---------------|
| Levafix E | | |
| 1 | rumena | 0,37 |
| 2 | rumena | 0,73 |
| 3 | rumena | 0,67 |
| 4 | rdeča | 0,69 |
| 5 | rdeča | 0,66 |
| 6 | rdeča | 0,59 |
| 7 | vijoličnordeča | 0,58 |
| 8 | vijolična | 0,48 |
| 9 | modra | 0,85 |
| Levafix | | |
| 1 | rumena | 0,67 |
| 2 | rumena | 0,83 |
| 3 | rumena | 0,90 |
| | rumena | 0,81 |
| | rumena | 0,71 |
| 4 | zlatorumena | 0,91 |
| 5 | rdečerjava | 0,86 |
| 6 | rdečerjava | 0,81 |
| 7 | rdeča | 0,49 |
| 8 | zelenomodra | 0,00 |
| 9 | zelenomodra | razpotegnjena |
| 10 | modra | 0,78 |
| | modra | 0,69 |
| | modra | 0,64 |
| 11 | modra | 0,82 |
| 12 | zelena | 0,00 |
| 13 | rjava | 0,00 |
| 14 | zelena | 0,00 |
| 15 | črna | 0,65 |
| 16 | črna | 0,00 |

R e s u m e

Barvila skupine Levafix se dajo zelo dobro kromatografirati na papirju z ocetnokislimi mobilnimi fazami:

n-butanol:ledocet:voda 2:1:5

n-butanol:ledocet:voda 16:4:11

Nadalje z mobilno fazo n-butanol:ledocet:voda :dimetilformamid 11:11:3, ter z sistemom izo-butanol:n-propanol:etilacetat:voda 2:4:1:3. Za temnejša barvila je priporočljivo uporabiti mobilno fazo piridin:n-propanol:voda 1:1:1.

Za barvila Levafix E pa je najboljši topilni sistem n-butanol:ledocet:voda 3,6:1:5.

V tenkoplastni kromatografiji na silikagelnem premazu pa sem izbral za obe skupini barvil mobilno fazo n-propanol:etilacetat:voda 6:1:3.

8. POVZETEK

Vsa reaktivna barvila, ki sem jih imel na razpolago in so naštetá v poglavju o kromatografiji na strani 18, 33, 48, 65, 76, 83 in 89, so odlično topna v vodi, v ostalih topilih, razen vodne NaOH raztopine, pa malo ali nič. Kot je pokazala kromatografska analiza so barvila večinoma večkomponentna, toda z eno samo izrazito komponento. Zato sklepam, da so komponente, ki se nahajajo v majhnih koncentracijah primarnega izvora - so nastale pri sintezi barvila. Le malo pa je barvil, ki jih lahko označimo kot mašanice. Take mešanice so bolj natančno obdelane v poglavju V. Identifikacija komponent.

Splošne mobilne faze za kromatografijo reaktivnih barvil na papirju ni. Ugodne rezultate za posamezne vrste reaktivnih barvil pa dajejo sledeče mobilne faze:

n-butanol:ledocet:voda 2:1:5

n-butanol:ledocet:voda 16:4:9

n-butanol:ledocet:voda 16:4:11

n-butanol:ledocet:voda 16:5:15

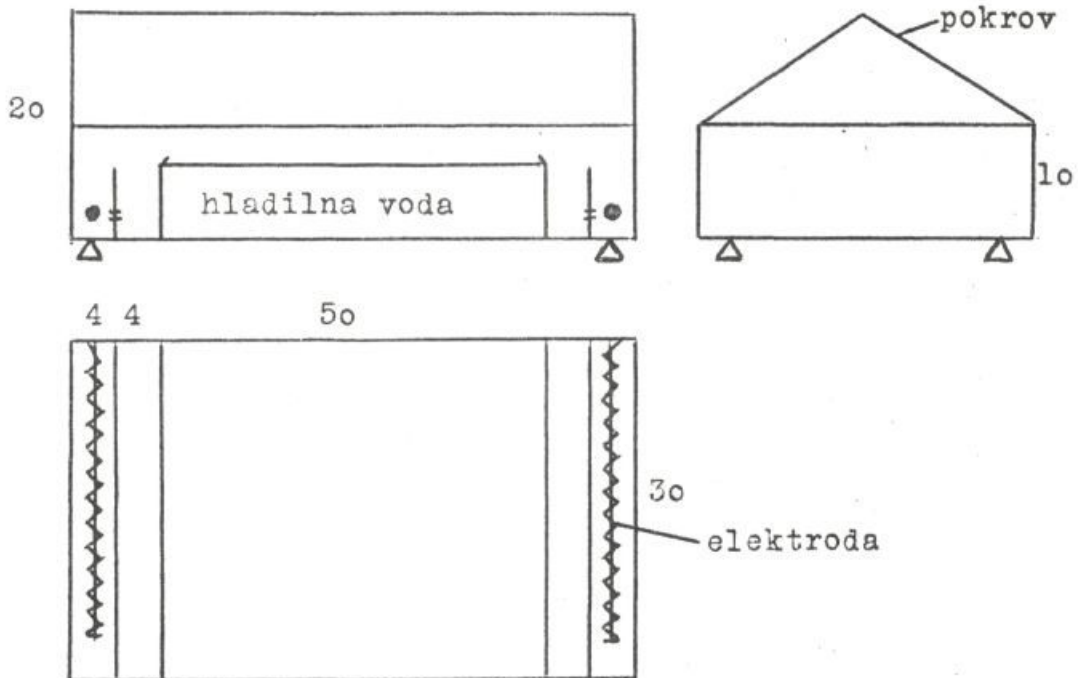
n-propanol:etilacetat:voda 6:1:3

izo-butanol:n-propanol:etilacetat:voda 2:4:1:3

Na ploščah pa lahko kromatografiramo na SiO_2 premazu vsa reaktivna barvila z izjemo Cibacron barvil z mobilno fazo n-propanol:etilacetat:voda 6:1:3.

III E L E K T R O F O R E Z A

O elektroforezi sintetskih barvil nisem zasledil v literaturi nobenih uporabnih podatkov. Zato sem se odločil, da preizkusim na reaktivnih barvilih nizkonapetostno elektroforezo deloma zato, ker sem imel tako aparaturu na razpolago, deloma pa zato, ker sistem ne potrebuje izdatnega hlajenja, ki je pri visokonapetostni elektroforezi nujno. Aparatura, ki sem jo uporabljal je prikazana na sliki 1.



Slika 1

Preizkusil sem Mac Ilvaine's pufer od pH 2 do 8 (42). Najboljše rezultate je dala mešanica citronove kisline in Na_2HPO_4 z pH = 2,6. Na tem puferju sem izvršil elektroforezo vseh barvil. Pri poskusih izbire puferja se je izkazalo, da zelo alkalni puferji niso ugodni, ker zaradi velikih

tokov in močnega gretja ni možno rabiti širokih papirjev. S tem pa je otežkočeno primerjanje razvitih elektroferogramov med seboj.

Za poskuse sem pripravil 0,5% vodne raztopine vzorcev barvil, na start pa sem nanašal 50% barvila. Uporabljal sem kromatografski papir Whatman No. 3MM širine 17 in 23 cm, ki sem ga omočil v puferski raztopini in nato deloma osušil med polama filtrirnega papirja. Na tako omočeni papir sem nato nanese raztopine reaktivnih barvil. V kad za elektroforezo sem vpel papir tako, da se je nahajal start z barvili blizu katode. Napetost med elektrodama je znašala 270 V, povprečni tok pa 0,6 mA/cm.

Iz elektroferogramov je razvidno, da se razmerema dobro ločijo barvila skupine:

Procion

Primazin

Remazol

Reacton

Drimaren Z vzorci 1 do 8

Zelo majhno potovalno hitrost imajo Cibacron barvila po čemer se močno ločijo od ostalih skupin reaktivnih barvil.

Nekoliko slabše potujejo Drimaren Z barvila 9 do 15, z izjemo črnega barvila št. 15, ki potuje v strnjeni lisi z veliko hitrostjo.

Precej slabše rezultate pa daje opisani sistem za barvila:

Levafix

Levafix E

Drimaren X

Nekatere potovalne hitrosti (cm/h) reaktivnih barvil so zbrane v tabeli 34.

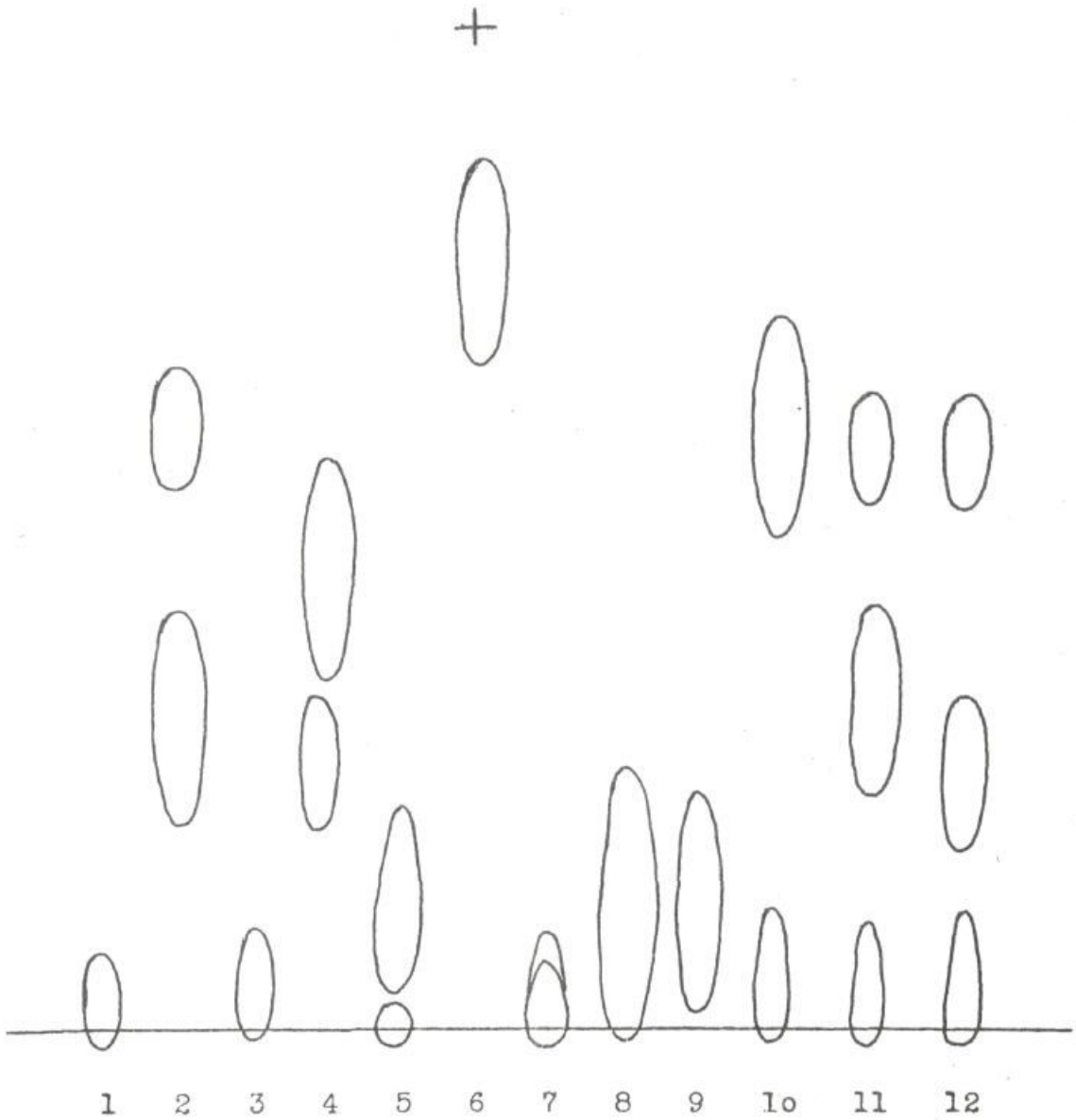
Tabela 34

Potovalne hitrosti reaktivnih barvil (cm/h)

| Barvilo | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|------------|----------------------|------------------------|--|--|----------------------|--------------|--------------|
| Cibacron | 0,08 | 0,47 | 0,00 | 0,00 | 0,40 0,08 | 0,17 0,05 | 0,00 |
| Procion | 0,10 | 1,66 0,86 | 0,14 | 1,28 0,72 | 0,36 0,00 | 2,10 | 0,20 0,10 |
| Reacton | 0,83 | 2,67 | 1,00 | 1,53 | 0,27 | 0,87 0,37 | 0,17 0,00 |
| Drimeren Z | 4,10 | 1,30 | 5,07 | 1,10 | 2,65 | 1,30 | 2,00 |
| Remazol | 2,90 1,70 | 1,90- -0,74 0,36 | 1,00 0,24 | 1,90 1,34 1,00 0,60 0,20 0,00 | | | |
| Primazin | 1,14 0,00 | 0,70 0,12 0,00 | 4,34 2,60 2,26 2,20- -1,00 0,16 | 2,10 1,04 0,80 0,50 | 1,00 0,52 0,12 | 1,54 0,00 | |
| Barvilo | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
| Cibacron | 0,55 0,37 0,20 | 0,47 | 0,10 | 0,25 0,10 | | | |
| Procion | 0,36 | 0,36 | 0,16 1,74 | 1,60 0,90 0,12 | 1,60 0,70 0,12 | | |
| Reacton | 2,83r | 4,67 | | | | | |
| Drimaren Z | 3,50 | 4,10r | 0,13 | 3,00r | 0,60 0,18 | 0,33 0,00 | 0,45 |

PROCIÓN

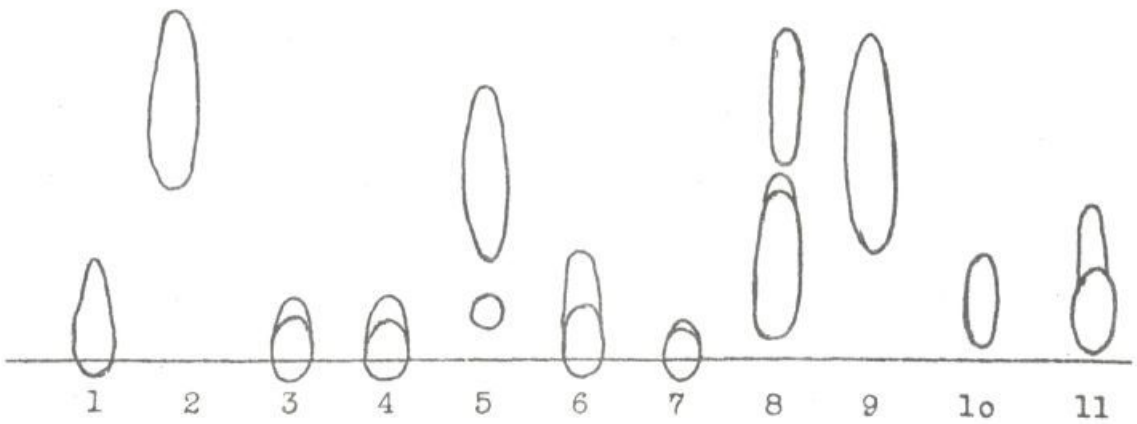
t = 5 h



Elektroferogram 1

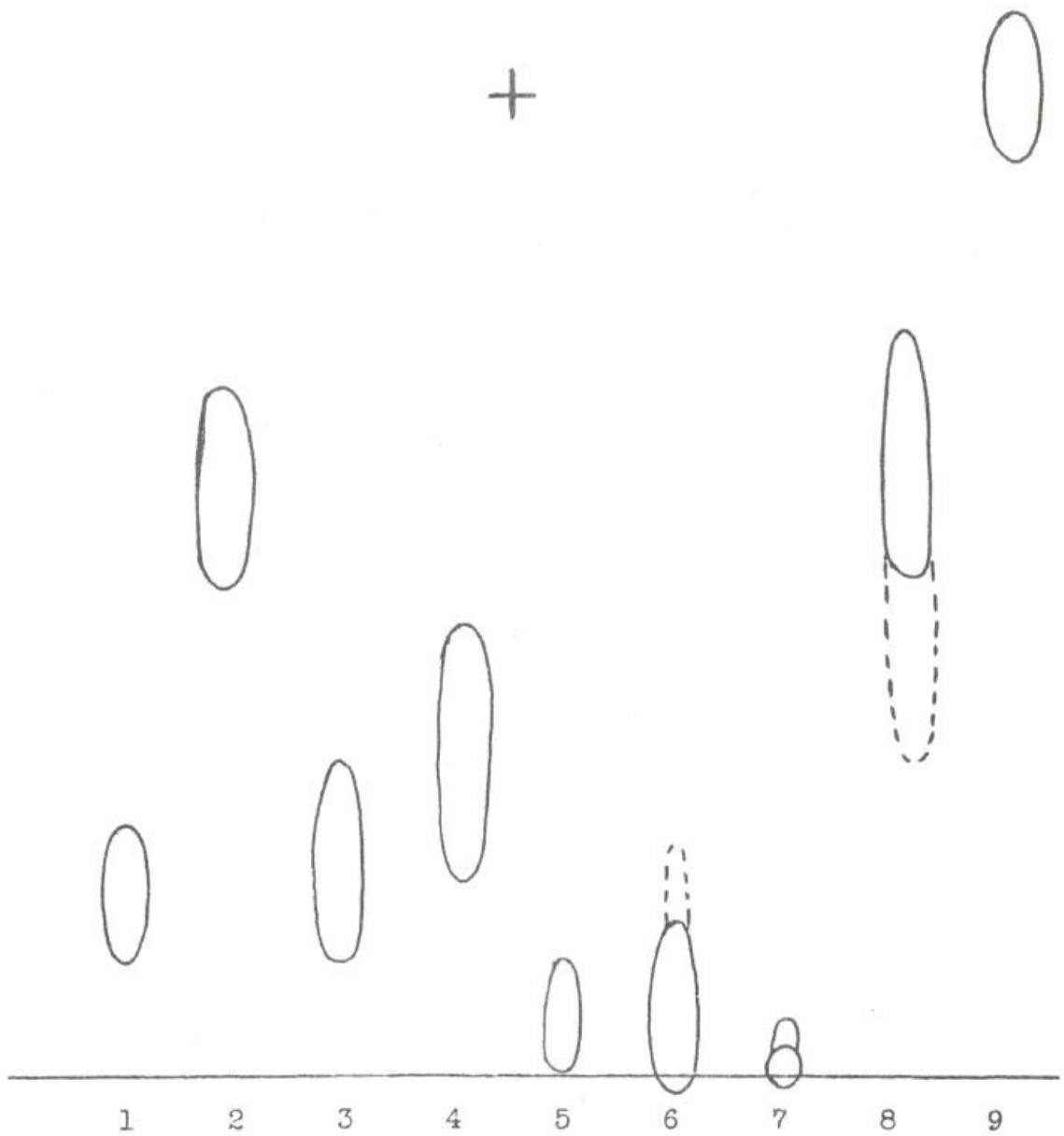
CIBACRON
t = 6 h

+



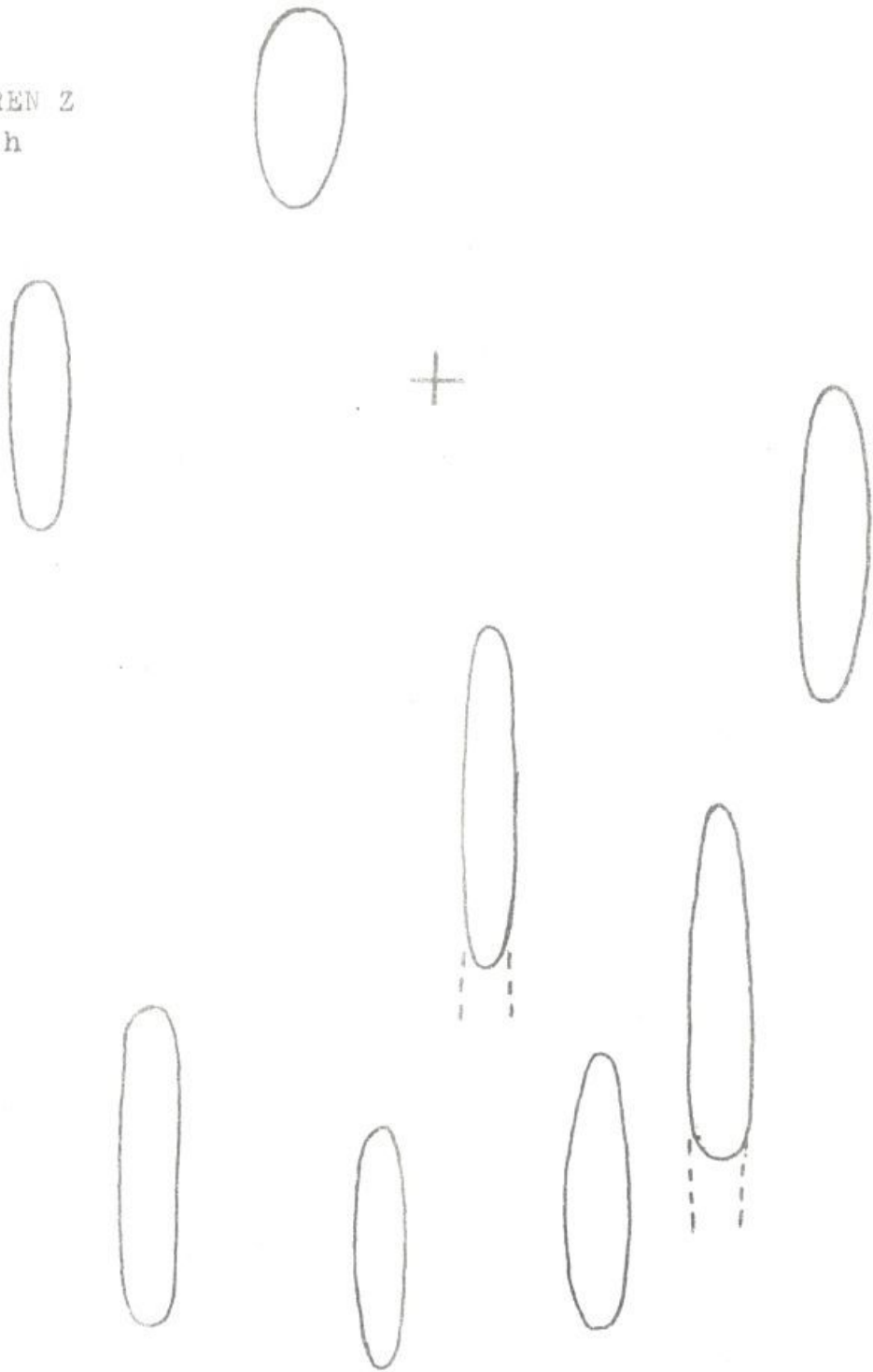
Elektroferogram 2

REACTON
t = 3 h



Elektroferogram 3

DRIMAREN 2
t = 6 h



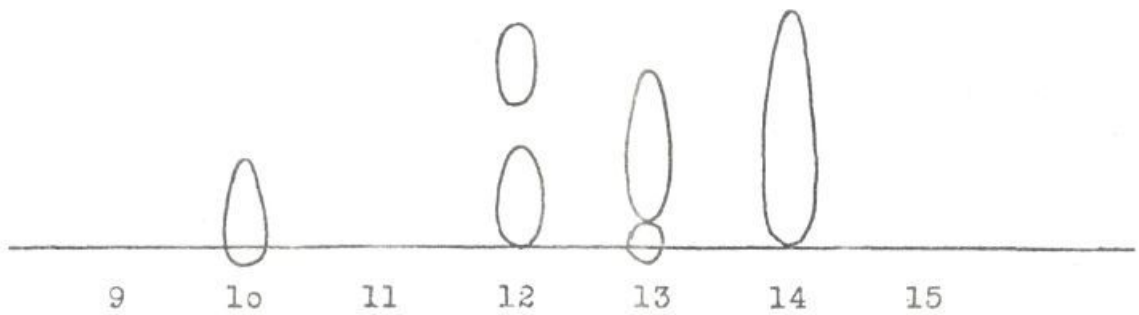
1 2 3 4 5 6 7 8

Elektroferogram 4

DRIMAREN Z

t = 4 h

+

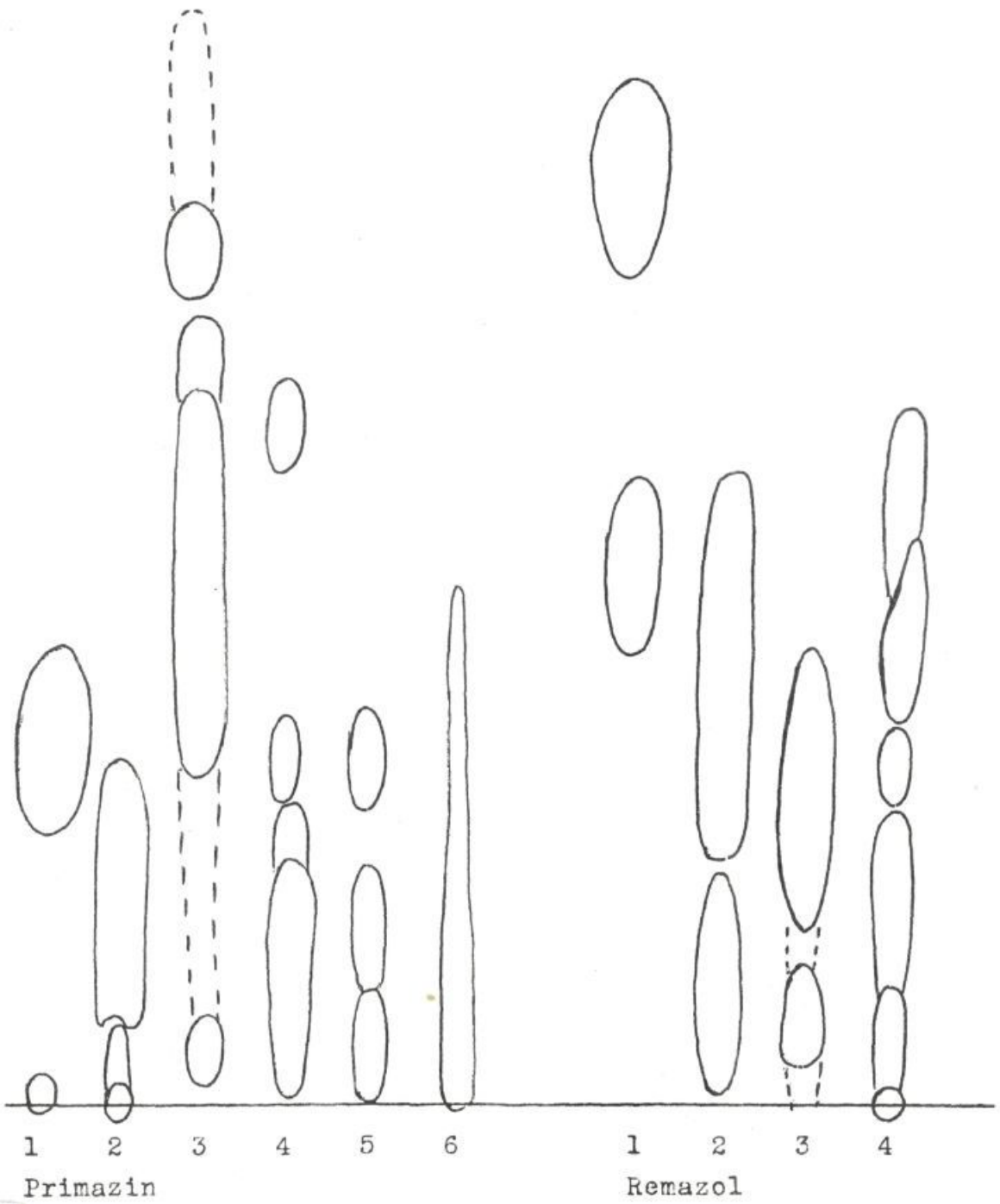


Elektroferogram 5

PRIMAZIN; REMAZOL

t = 5 h

+



Elektroferogram 6



P o v z e t e k

Elektroforeza reaktivnih barvil ne daje tako dobrih rezultatov kot papirna kromatografija in pa tenkoplastna kromatografija. Za barvila Levafix, Levafix E in Drimaren X skoraj popolnoma odpove.

Od cele puferske lestvice po Mac Ilvaine'su se je najbolj obnesel pufer z $\text{pH} = 2,6$. Ob uporabi Whatman No.3MM papirja in pri napetosti 270 V je znašal povprečni tok 0,6 mA/cm.

IV R E D U K T I V N I R A Z K L O P I

B A R V I L

S pojavom kromatografije je zopet narastla vrednost reduktivnih razklopov barvil, ali pa posameznih komponent barvila. Kromatografija razkrojnin in njihova identifikacija s pomočjo primerjalnih vzorcev je močno olajšala konstitucionalno analizo. Posebno češka šola (Pardubice) je v zadnjih letih razvila tovrstno tehniko, o čemer pričajo številni članki. Ker sega delo avtorjev Panchartek, Allan, Mužik^(40, 41) tudi v področje reaktivnih barvil in so podane na podlagi takih poskusov strukturne formule nekaterih barvil iz skupine Cibacron in Remazol, sem skušal v svojem delu izvršiti tudi nekaj tovrstnih razklopov in jih razširiti še na druga barvila. Takoj v začetku poskusov pa sem naletel na sledeče težave:

1. Avtorji, Panchartek, Allan, Mužik, Poskočil so za kromatografijo razkrojnin uporabljali mobilno fazo n-butanol/ 2,5N HCl, ki pa slabo loči in sem jo zato nadomestil s sistemi:
n-butanol:ledocet:voda 16:5:11
n-butanol:ledocet:voda 2:1:5
2. Primanjkovalo mi je veliko primerjalnih vzorcev, od tega nekaj spojin s precej komplicirano strukturo.
3. Avtorji zelo skopo opisujejo kromatografski del eksperimentov, ne navajajo detekcije niti Rf-vrednosti za večino substanc za opisano mobilno fazo.

Poskuse sem omejil na skupino Cibacron.

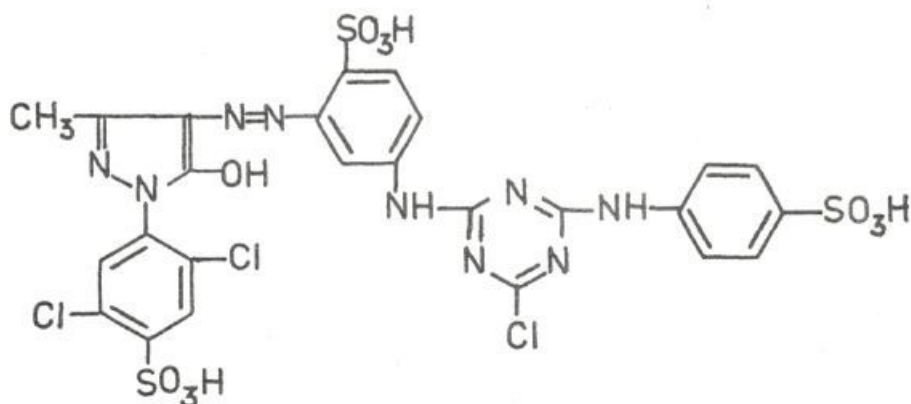
1. C i b a c r o n g e l b 3 G

Napravil sem razklop barvila z SnCl_2 in HCl pri 60-90° C na sledeč način:

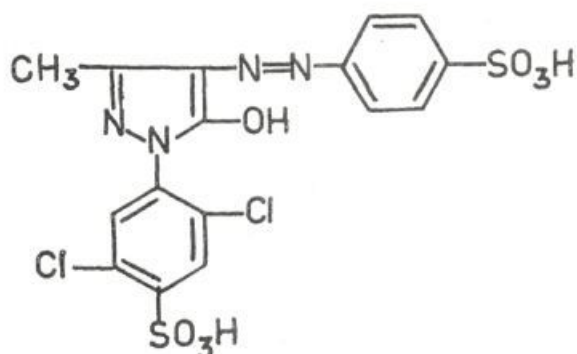
0,05 g barvila sem suspendiral v 0,8 ml HCl (36%) in 0,4 ml SnCl_2 raztopine (nasičena raztopina 36% HCl z SnCl_2) in pogrel na zaželjeno temperaturo na vodni kopeli, da je izginila prvotna barva raztopine. Raztopino sem nato nanesel na kromatogram. Pri vseh opisanih poskusih sem uporabljal mobilne faze opisane pod točko 1 uvoda in pa kromatografski papir Whatman No 1. Detekcijo sem izvršil tako, da sem obesil razvit kromatogram za nekaj sekund v nitrozne pline, nato ga orosil z 0,5% vodno raztopino 2-naftol-3,6-disulfonske kisline in izpostavil param NH_3 . Na kromatogramu se je pojavilo več lis. (Kromatogram 64)

Če pod enakimi pogoji razkrojim barvilo Lissamine fast yellow 2G (ICI), ki je v svojem pirazolonskem delu identično z Cibacron gelb 3G barvilom, dobim podobno razporejene lise. (Kromatogram 65)

Cibacron gelb 3G (Ciba)



Lissamine fast yellow 2G (ICI)



Kromatogram 64

Cibacron gelb 3G razkrojen

M.f.: n-butanol:ledocet:voda 16:5:11

D.: 2-naftol-3,6-disulfonska kislina

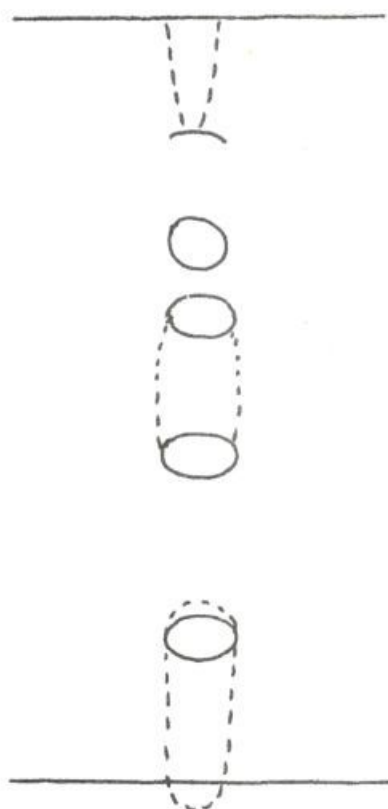
Kromatogram 65

1. Cibacron gelb 3G razkrojen

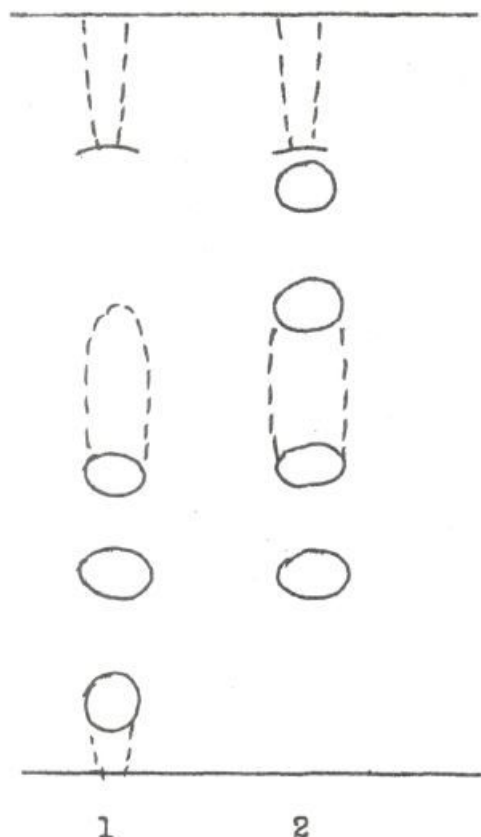
2. Lissamine fast yellow 2G razkrojen

M.f.: n-butanol:ledocet:voda 2:1:5

D.: rezorcinol



Kromatogram 64



Kromatogram 65

Pri kromatogramu 65 sem pri detekciji uporabil namesto naftol-disulfonske kisline rezorcinol.

Obe barvili nerazkrojeni nam prikazuje kromatogram 66.

Kromatogram 66

1. Cibacron gelb 3G

2. Lissamine fast yellow 2G

M.f.: n-butanol:ledocet:voda 16:5:11

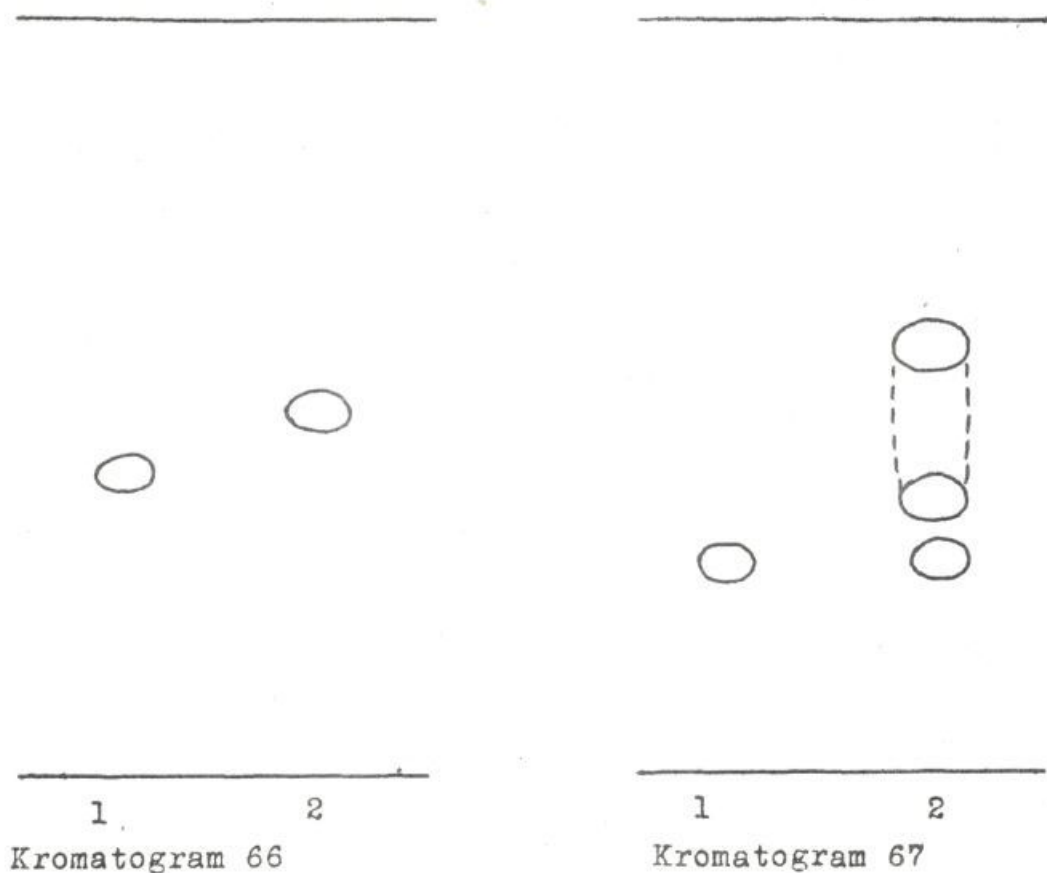
Kromatogram 67

1. sulfanil kislina

2. Lissamine fast yellow 2G razkrojen

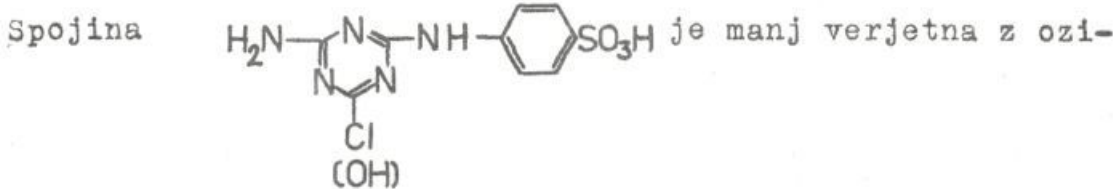
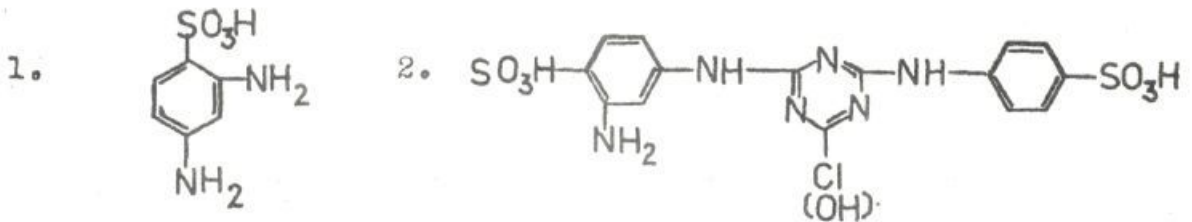
M.f.: n-butanol:ledocet:voda 16:5:11

D.: rezorcinol



V razkrojnini pripadajo vse lise z vrednostjo $R_f = 0,40$ in več pirazolonskemu delu molekule barvila v obeh primerih, kajti če razkrojimo Lissamine barvilo, dobimo sulfanil kislino in razkrojnine pirazolonslega dela, ki pa imajo $R_f 0,40$ in več. O tem sem se prepričal, če sem poleg razkrojenega Lissamine barvila kromatografiral tudi sulfanil kislino. V tem primeru je lisa sulfanil ki-

sline lisa z najnižjo Rf vrednostjo (Kromatogram 67). Če primerjam razkrojnine Cibacron barvila in Lissamine barvila, kromatografirane pri istih pogojih, vsebuje razklop Cibacron barvila še substanco, ki ima nižjo Rf vrednost kot pa sulfanil kislina (Kromatogram 65). Sklepam, da predstavlja ta lisa substanco s triazinskim obročem, ni pa nujno. Najverjetnejši možnosti za to liso bi bili:



rom na to, da sem spojine na kromatogramu diazotiral in nanje pripajal rezorcinol ali pa 2-naftol-3,6-disulfonsko kislino.

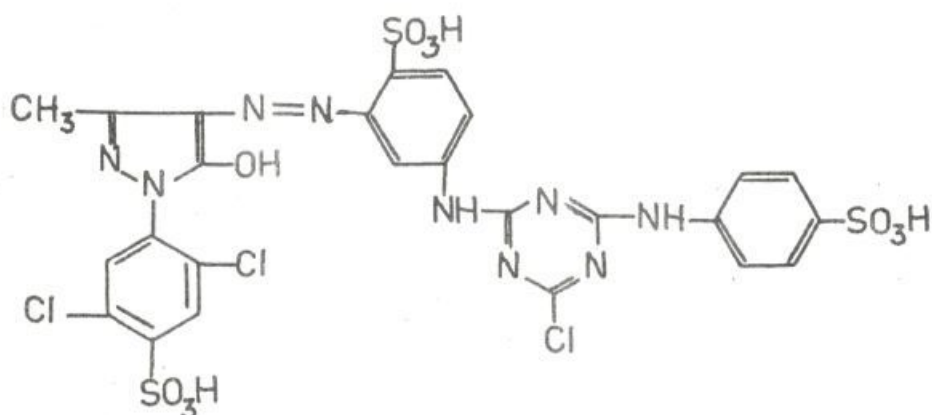
Jakost in število lis, ki predstavljajo pirazolonski del molekule odgovarja reakcijskim pogojem pri razklopu in se s temperaturo, pri kateri je bil izvršen razklop in s trajanjem razklopa spreminja.

2. Cibacron brilliant rot 3 B

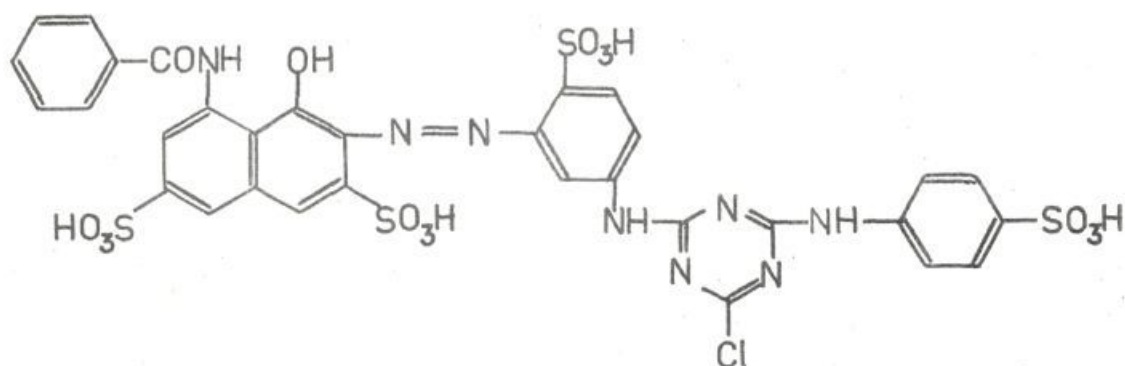
Barvilo je v svojem reaktivnem delu po podatkih avtorjev Panchartek, Allan, Mužik popolnoma enako barvilu Ciba-

Iron gelb 3G :

Cibacron gelb 3G



Cibacron brillant rot 3B



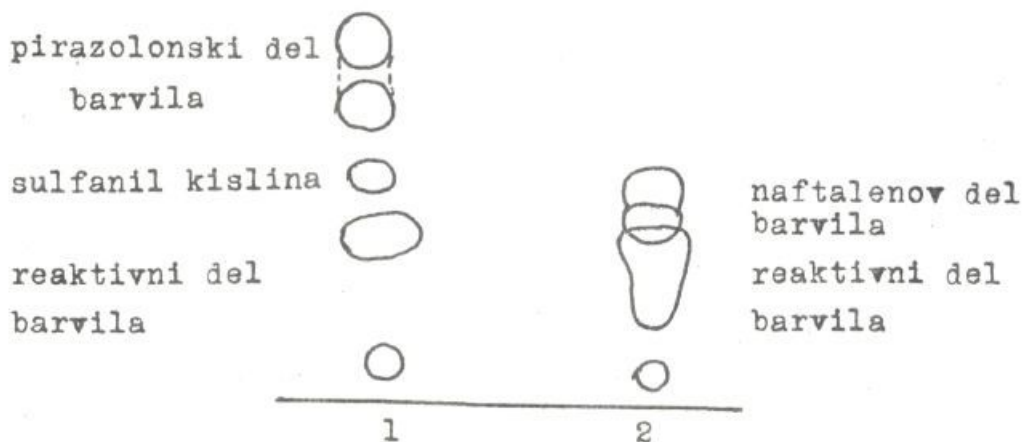
Ker iz njihovega dela ni razviden način identifikacije posameznih komponent, ki so jih dobili pri razklopu barvila Cibacron brillant rot 3B, sem skušal poiskati prepričljiv dokaz za podobnost med obema barviloma, kakor tudi preveriti strukturo rdečega barvila. Na obeh barvilih - rumenem in rdečem - sem izvršil ml razklop z $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ⁽⁴⁴⁾, nato pa sem razkrojnine kromatografiral. Detekcijo sem izvršil po sledečem postopku:

- Substance na kromatogramu sem diazotiral po Hellmannu⁽⁴⁵⁾
- Nato sem kromatogram orosil z 2-naftol-3,6-disulfonsko kislino, (rezorcinolom).

Iz kromatogramov 68 in 69 je razvidno:

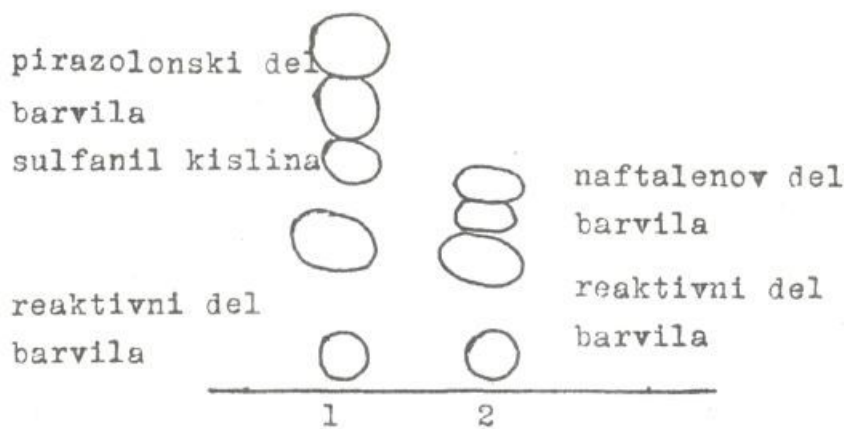
1. Pri obeh barvilih se razkrojnine ujema v lisah z najnižjima Rf-vrednostima (0,04 in 0,19), ki dajeta po diazotiranju z naftoldisulfonsko kislino rdeče in rumeno obarvanje, z rezorcinolom pa v obeh primerih rumeno obarvanje in z oranžno fluorescenco pri lisi z Rf 0,19.
2. Pri rdečem barvilu kažeta ostali dve lisi razklopa v UV fluorescenco:
 - 0,22 modra fluorescenca
 - 0,27 oranžna fluorescenca (Kromatogram 68)
 Obe lisi pripadata verjetno naftalenovem delu molekule.
3. Pri rumenem barvilu pa preostanejo v razklopu še tri lise od katerih je lisa z Rf 0,30 sulfanil kislina in daje po diazotiranju z 2-naftol-3,6-disulfonsko kislino rdeče obarvanje, z rezorcinolom pa rumeno.

1. Cibacron gelb 3G
 2. Cibacron brillant rot 3B
- M.f.: n-butanol:ledocet:voda 16:5:11
D.: rezorcinol
-



Kromatogram 68

1. Cibacron gelb 3G
 2. Cibacron brillant rot 3B
- M.f.: n-butanol:ledocet:voda 16:5:11
 D.: 2-naftol-3,6-disulfonska kislina
-

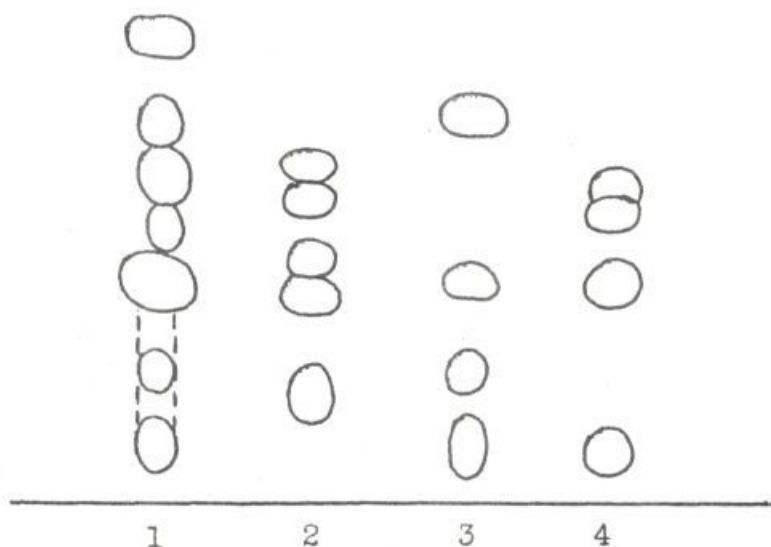


Kromatogram 69

3. Cibacron gelb 3G, Cibacron brillant orange G, Cibacron brillant rot B in Cibacron brillant rot 3B

Napravi sem razklop vseh štirih barvil z $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ tako, da sem vodni raztopini barvila dodal toliko ditionata kot je bilo barvila in toliko časa segreval na vodni kopeli, da je izginil duh po S-oksidi. Raztopine so postale rumene. Te sem nato kromatografiral (kromatogram 70).

1. Cibacron gelb 3G
 2. Cibacron brilliant orange G
 3. Cibacron brilliant rot B
 4. Cibacron brilliant rot 3B
- M.f.: n-butanol:ledocet:voda 16:5:11
 D.: 2-naftol-3,6-disulfonska kislina
 SS 2043 b G1
-

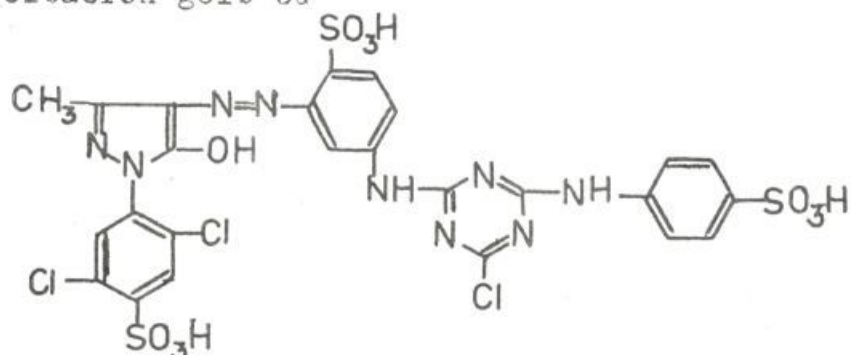


Kromatogram 70

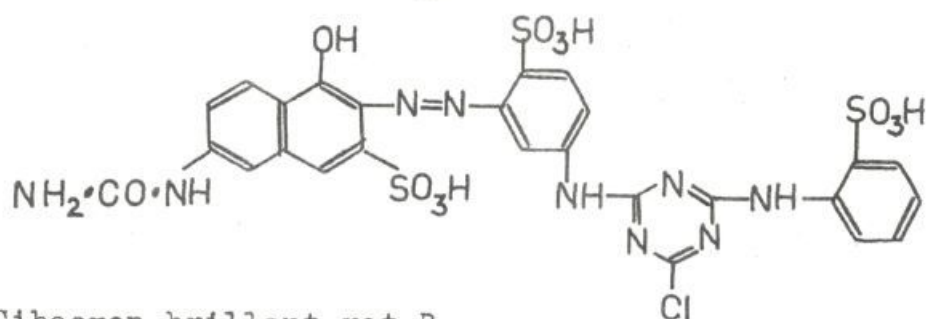
Za razliko od drugih kromatogramov je kromatogram 70 narejen na SS 2043 b G1 papirju, zato kažeta rumeno in rdeče barvilo, ki sem jih že obdelal na Whatman papirju, tukaj nakoliko drugačno sliko.

S primerjavo kromatogramov in strukturnih formul barvil po avtorjih Panchartek, Allan, Mužik se vidi:

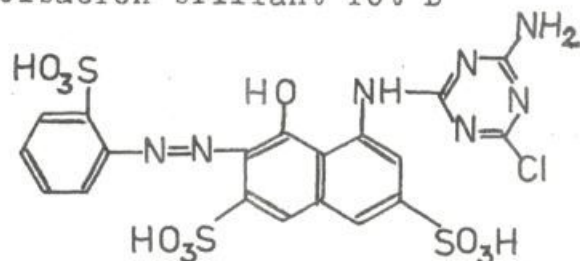
Cibacron gelb 3G



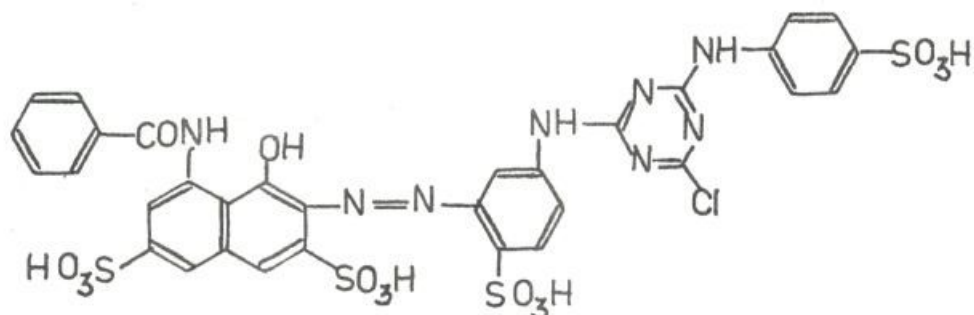
Cibacron brillant orange G



Cibacron brillant rot B

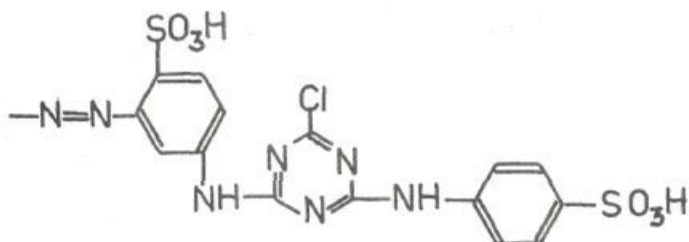


Cibacron brillant rot 3B



Pri rumenem in oranžnem barvilu se pojavita lisi z Rf 0,39, ki dajeta z 2-naftol-3,6-disulfonsko kislino rdeče obarvanje in odgovarjata sulfanilni kislini. Pri barvilu Cibacron

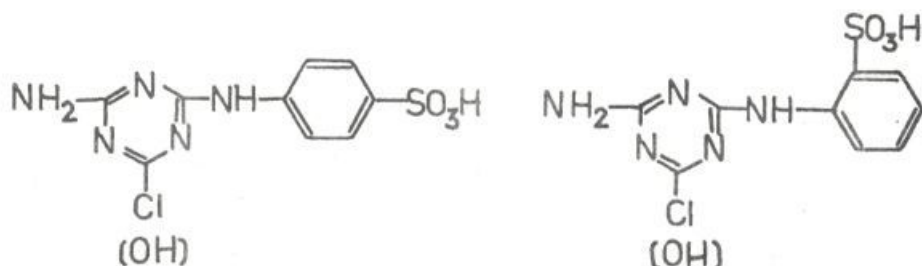
brillant rot B se pojavi ortanilna kislina z Rf 0,47^{*}, ki da prav tako rdeče obarvanje po diazotiranju in pripajanju naftoldisulfonske kisline. Z ozirom na te podatke bi sklepal, da strukturna formula za oranžno barvilo ni popolnoma točna in bi se moral reaktivni del glasiti:



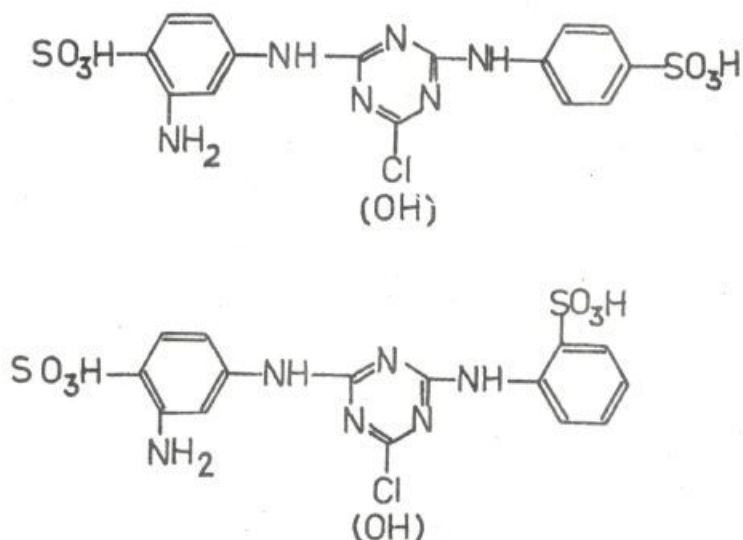
Podobno se obarva pri detekciji tudi lisa z Rf 0,35 barvila Cibacron brilliant rot 3B, kjer gre verjetno tudi za sulfanil kislino. Iz neznanega vzroka jo na kromatogramu 69 nisem mogel dokazati, na kromatogramu 68 pa dokaz ni zanesljiv, ker so pri detekciji z rezorcinolom vse lise rumeno obarvane. Sklepam, da se barvilo ob triazinskem obroču nekoliko težje razklopi kot pa ostala barvila pod točko 3. Rdeči barvili in oranžno, dajejo po razklopu na mestu Rf 0,25 močno modro fluorescenco. Po detekciji se pojavi na tem mestu bledorumen lisa. Ta lisa verjetno predstavlja naftalenski del barvila. Pri rumenem barvilu lisa na isti višini ne fluorescira in pripada reaktivnemu delu molekule.

Razkrojnini barvil Cibacron gelb 3G in Cibacron brilliant rot 3B se ujemata v lisi z Rf 0,07, pri barvilu Cibacron brilliant orange G je lisa s podobnim rdečim obarvanjem nekoliko višja Rf = 0,11, pri barvilu Cibacron brilliant rot B pa se ne pojavi. Verjetno gre za spojine:

* Od kromatograma do kromatograma se Rf vrednosti za isto substanco nekoliko spreminjajo zaradi diferenc v temperaturi, nasičenju, izrabljenosti mobilne faze, nehomogenosti papirja. Zato sem primerjave med razklopi in referenčnimi substancami izvedel vedno le na istem kromatogramu.



ali pa:



Zopet je verjetnejša druga kombinacija substanc.

Lisa oranžnega barvila z Rf 0,11 pa kaže, da struktura reaktivnega dela molekule tega barvila vendar ni identična z reaktivnim delom rumenega barvila, kar sem navedel na strani 123. To si razlagam s tem, da barvilo ni enotno (gl. kromatogram 21), pač pa sestavljeno iz več komponent, ki se nekoliko razlikujejo v strukturi. Isto velja za barvilo Cibacron brilliant rot 3B (kromatogram 18, 19).

Pri barvilu Cibacron gelb 3G sem lahko še identificiral lisi z Rf-vrednostjo nad 0,40, ki pripadata pirazolonskemu delu molekule.

P o v z e t e k

Iz opisanih poskusov, kako določiti strukturno formulo barvila, sledi:

1. Brez vpogleda v patentno literaturo je zelo težko določiti strukturo molekule barvila samo z razklopi in kromatografijo v vseh njenih podrobnostih. Tudi češki avtorji se vedno opirajo na patentno literaturo.
2. Dokaj hitro in enostavno pa se da z redukcijo in kromatografijo opredeliti barvilo iz katerih večjih gradbenih elementov je sestavljeno: pirazolonski del, n-ftalenovi derivati, antrakinonski element, ftalocianin...
3. Za detajlno analizo je potrebno veliko število primerjalnih vzorcev. To število se mi je posrečilo omejiti na minimum s primerjanjem podobno zgrajenih barvil med seboj. (Primer: Cibacron, Lissamine)
4. Pri barvilih, ki kažejo pri kromatografiji več komponent, pa čeprav nekatere samo v manjših množinah, je treba te upoštevati, kajti te komponente močno motijo pri določitvi strukture in pogosto vodijo do protislovnih rezultatov. (Primer: Cibacron brillant orange G)
5. Za uspešno identifikacijo lis pri kromatografiji razkrojnin barvila je potrebno uporabiti več vrst detekcije.
6. Zelo močni razklopi barvila vodijo do prevelikega števila lis na kromatogramu, ki jih je težko identificirati. Zato je potrebno pri neznanu strukturi prve razklope izvršiti čim bolj milo, da dobimo manjše število razpadnih produktov. Najuspešnejši so selektivni reducenti (ditionat).
7. Iz že znanih podatkov za določeno barvilo se poišče v Colour Indexu podobno zgrajeno barvilo s popolnoma znano strukturo, kar močno olajša nadaljno analizo.

V. IDENTIFIKACIJA KOMPONENT

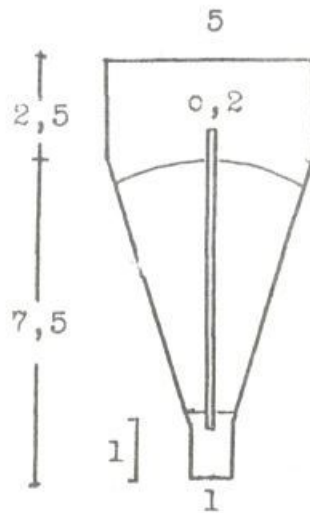
Kromatografija na papirju in ploščah je pokazala, da imajo nekatera barvila komponente, ki se ujemajo v barvi in R_f -vrednostih. Ravno tako se je izkazalo pri strukturalni analizi, da je skoraj nujno določiti katera komponenta prevladuje, katera pa je samo primes, nastala kot stranski produkt sinteze barvila, ali pa je bila dodana naknadno za nianso. Zato me je zanimalo, če se posamezne komponente pojavljajo v različnih barvilih, kar pomeni, da so bile dodane osnovnemu barvilu po sintezi in gre za mehanske zmesi barvil. Včasih se to opazi že pod mikroskopom na trdnem vzorcu barvila, v večini primerov pa ne.

Za identifikacijo komponent sem razvil kromatogram dveh barvil, katerih komponente sem želel primerjati, na plošči. Na start sem nanesele nekoliko več barvila kot za navadno kromatografijo. Nato sem mesto, kjer sem opazil lise enakih R_f -vrednosti in nianse, postrgal, eluiral barvilno komponento s primernim topilom in za raztopino barvila posnel absorpcijski spekter. Če sta imeli dve barvilni komponenti poleg R_f -vrednosti še enak absorpcijski spekter, sem smatral, da sta komponenti identični.

Kot primer navajam barvili:

Procion printing green 5G in Procion printing green B

Obe barvili sta sestavljeni iz zelenih in rumenih komponent. da bi dosegel boljšo ločitev na papirju sem uporabil segnetno tehniko.⁽⁴⁶⁾ Iz kromatografskega papirja sem izrezal segment, kakor ga kaže slika 2.



Slika 2

Na start sem naneseš raztopini obeh barvil in razvil kromatogram z mobilnima fazama:

1. n-butanol:ledocet:voda 16:4:9
2. n-propanol:izo-butanol:etilacetat:voda 4:2:1:3

Kromatogram 71

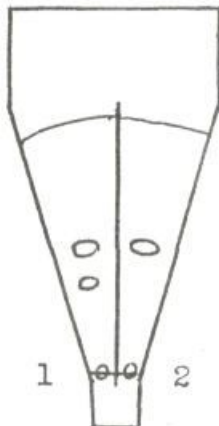
M.f.: n-butanol:ledocet:voda 16:4:9

1. Procion printing green 5G
2. Procion printing green B

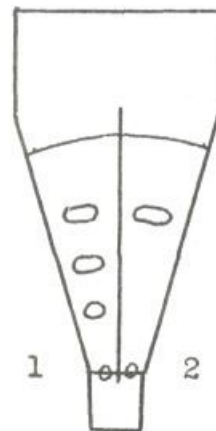
Kromatogram 72

M.f.: n-propanol:izo-butanol:etilacetat:voda 4:2:1:3

1. Procion printing green 5G
2. Procion printing green B

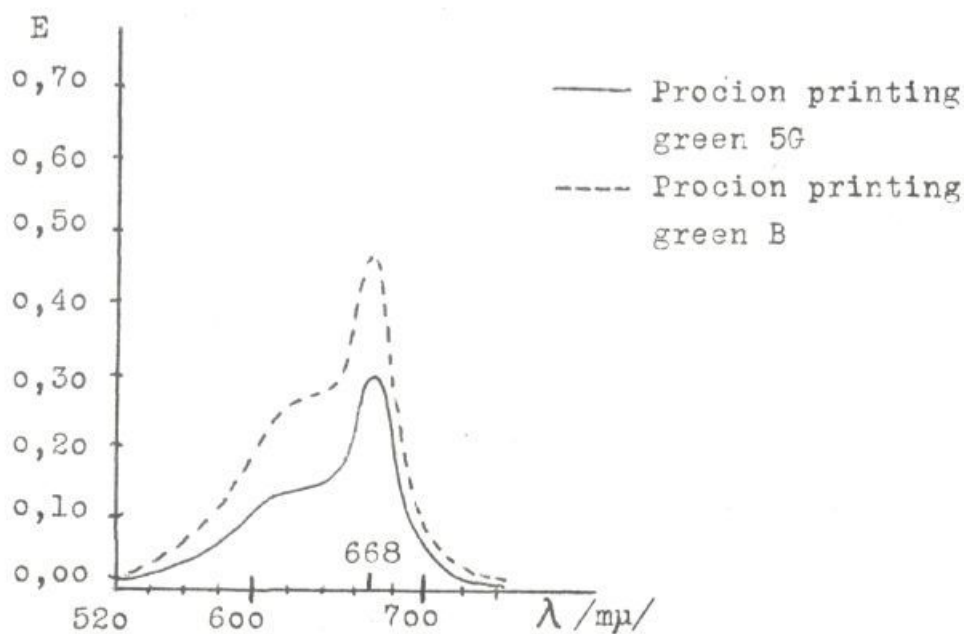


Kromatogram 71



Kromatogram 72

Paralelno sem kromatografiral tudi na plošči premazani s silikagelom. Tudi ta premaz sem razdelil na segmente. Kromatogram sem razvil z mobilno fazo n-propanol:izo-butanol:etilacetat:voda 4:2:1:3. Najprej sem postrgal s plošče zeleni lisi obeh barvil, eluiral s 70% etanolom in posnel absorpcijski spekter obeh barvil. Ker leže absorpcijski maksimi zelenih lis daleč od absorpcijskih maksimov rumenih lis sem drugič posnel absorpcijski spekter originalne raztopine. V obeh primerih sem dobil za zeleni komponenti obeh barvil enak absorpcijski maksimum 668 m μ . Sklepam, da sta zeleni komponenti barvil Procion printing green 5G in Procion printing green B identični.



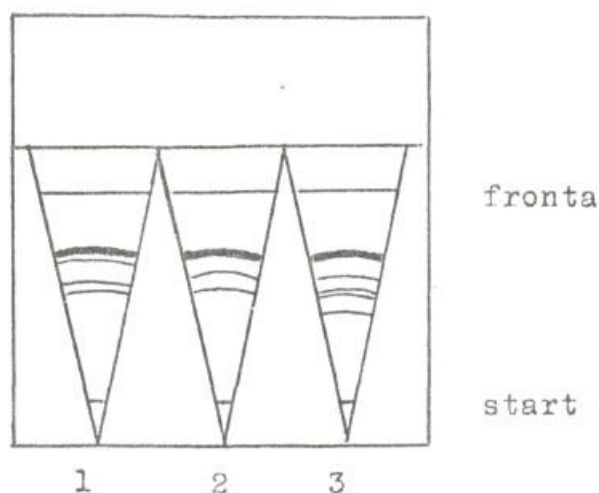
Slika 3

Barvilo Procion printing green 5G se na tenkoplastnem kromatogramu razčleni v eno močno izraženo rumeno liso in dve rahleje izraženi komponenti. Rf-vrednost močnejše rumene komponente je podobna Rf-vrednosti močnejše rumene komponente pri barvilu Procion yellow RS in Procion brilliant yellow 6GS.

M.f.: n-propanol:izo-butanol:etilacetat:voda 4:2:1:3

Premaz: Kieselgel G

1. Procion yellow RS
2. Procion brilliant yellow 6GS
3. Procion printing green 5G



Kromatogram 73

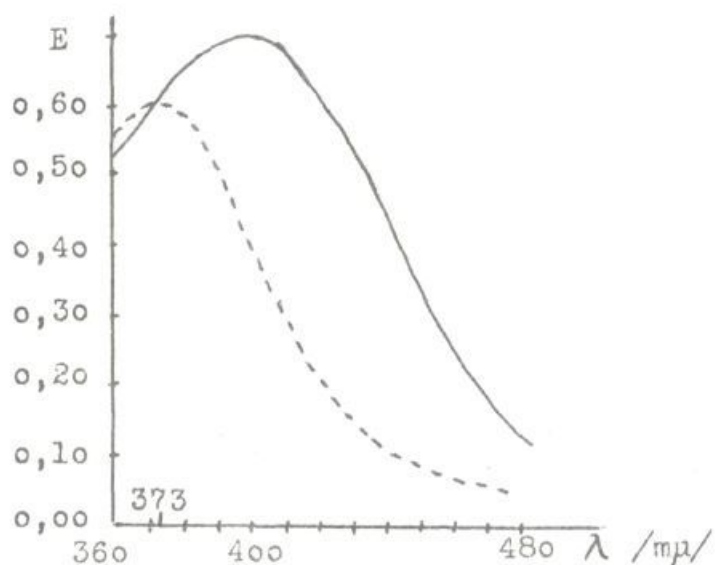
Da bi ugotovil ali ima barvilo Procion printing green 5G primešano eno ali drugo rumeno barvilo, sem najprej postrgal iz tenkoplastnega kromatograma najmočnejše rumene lise pri barvilu Procion brilliant yellow 6GS in Procion yellow RS, eluiral z vodo in posnel absorpcijski spekter. Absorpcijski krivulji se ne ujemata, prva ima absorpcijski maksimum pri 400 m μ , druga pa pri 373 m μ (slika 4).

Nato sem primerjal najmočnejšo rumeno komponento barvila Procion printing green 5G in barvila Procion brilliant yellow 6GS. Obe rumeni komponenti imata isti absorpcijski maksimum pri 400 m μ . Barvili sta identični (slika 5).

Absorpcijski spektri najmočnejših rumenih komponent barvil:

— Procion brilliant yellow 6GS

----- Procion yellow RS



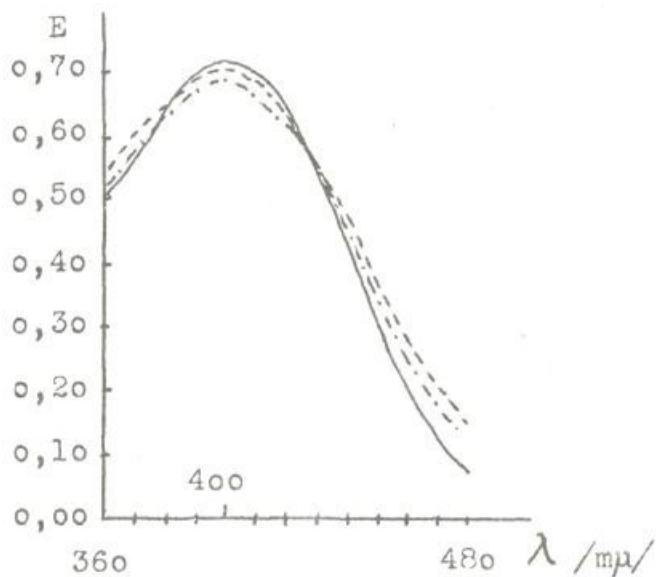
Slika 4

Absorpcijski spektri barvil:

— Procion brilliant yellow 6GS

--- najmočnejša rumena komponenta v P. brill. y. 6GS

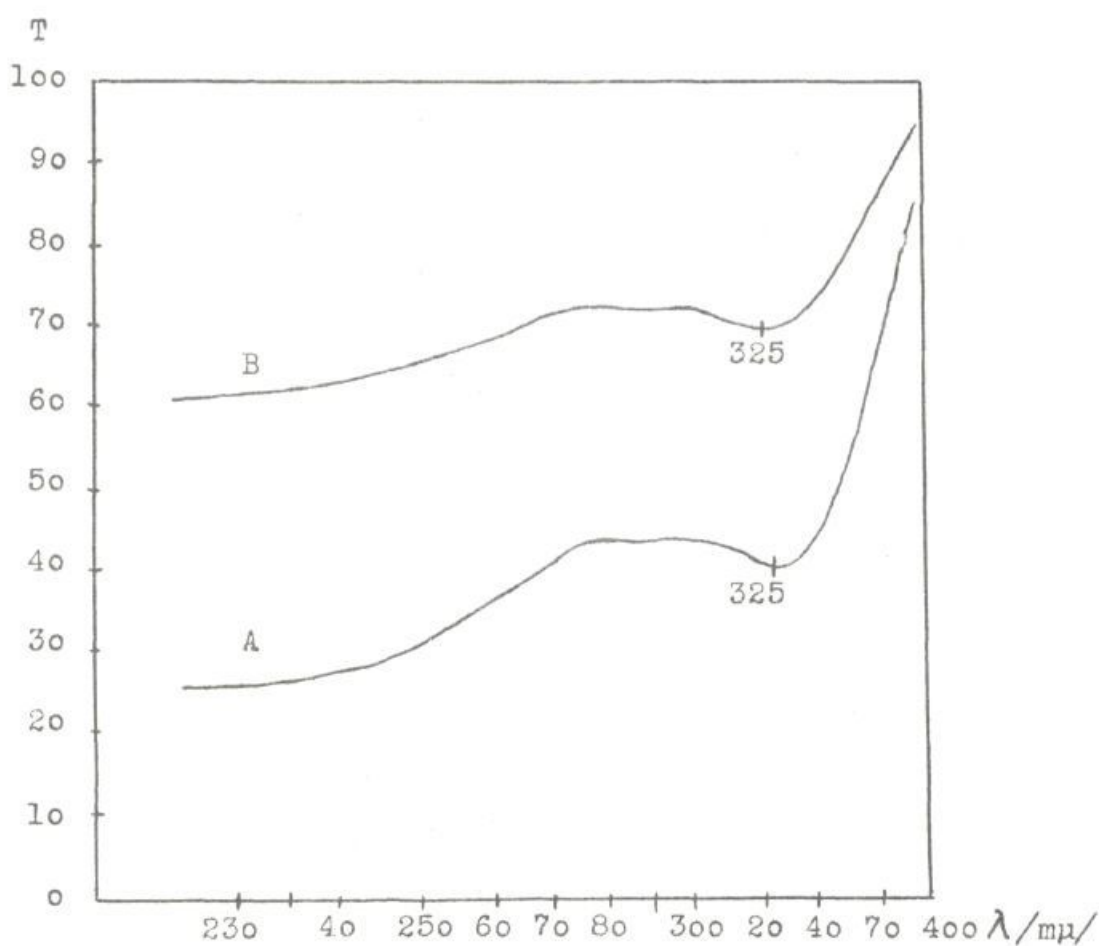
----- najmočnejša rumena komponenta v P. print. g. 5G



Slika 5

Reacton schwarz BL in Drimaren schwarz Z-BL

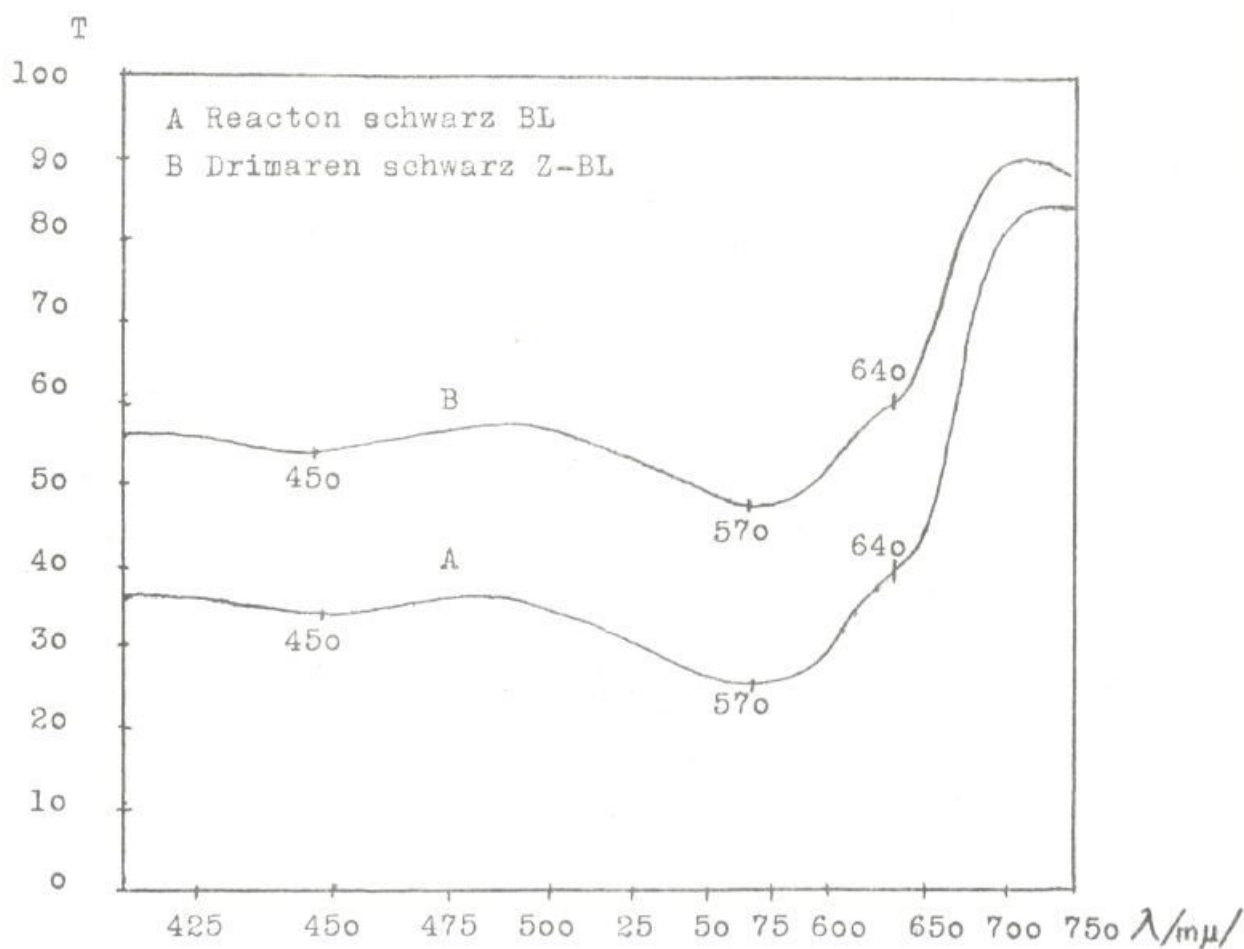
V tem primeru gre za barvili različnih proizvajalcev. Opazil sem, da imata barvili pri kromatografiji enaki Rf-vrednosti, pri elektroforezi imata enaki potovalni hitrosti in sta enokomponentni (gl. kromatogram 1). Spektra v UV in v vidnem območju sta potrdila identičnost (slika 6 in 7).



A Reacton schwarz BL

B Drimaren schwarz Z-BL

Slika 6



Slika 7

P o v z e t e k

S pomočjo Rf-vrednosti in absorpcijskih maksimov se da takoj ugotoviti, da imata barvili Procion printing green 5G in Procion printing green B isto zeleno komponento. Rumeni komponenti sta različni. Barvilo Procion printing green 5G ima kot rumeno komponento primešano barvilo Procion brilliant yellow 6GS.

Za barvili, Reacton schwarz BL in Drimaren schwarz Z-BL, ki sta od različnih proizvajalcev, pa se da s pomočjo spektrofotometrične analize in kromatografije ugotoviti, da sta identični.

Opisana primera kažeta, da nam lahko absorpcijski maksimi barvil izdatno pripomorejo k identifikaciji barvil in njihovih komponent, posebno v takih primerih, kadar leže Rf-vrednosti blizu skupaj.

Meritve za prvi primer sem izvršil na spektralnem fotometru Unicam SP 600.

Meritve za drugi primer pa sem izvršil na spektrofotometru Perkin-Elmer Mod. 350.

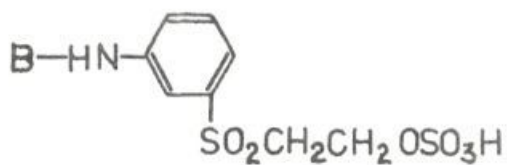
VI DOLOČITEV REAKTIVNE SKUPINE
 V BARVILIH

Odločilno vlogo pri obarvanju tkanine z reaktivnimi barvili odigra skupina, ki veže barvilno molekulo na molekule, ki sestavljajo vlakno. Od reaktivne skupine torej zavisi pH, temperatura in koncentracija flote, ter čas obarvanja. Te podatke dobe uporabniki barvil od proizvajalca. Da bi se pa lahko brez teh podatkov izvedlo obarvanje tkanine z reaktivnimi barvili, je pa nujno, da se določi reaktivna skupina. Z opredelitvijo reaktivne skupine se šele v resnici lahko opredeli barvilo z ozirom na to, kako obstojne bodo obarvane tkanine, kajti barvilni del molekule reaktivnega barvila je več ali manj podoben klasičnim barvilom, ki so na tržišču pod različnimi imeni (n.pr.: Cibacron-Lissamine, str. 114).

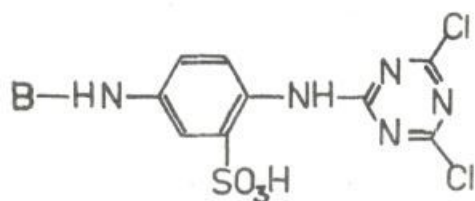
V svojem delu sem skušal poiskati hitre in enostavne postopke, ki bi omogočili opredelitev barvil po reaktivnih skupinah, ne da bi bilo potrebno izvršiti celotno konstitucionalno analizo barvila. Prva razlika med različnimi skupinami reaktivnih barvil se pokaže pri elektroforezi, navedeni na strani 103. Od vseh barvil imajo Cibacron barvila najmanjšo potovalno hitrost. Ta podatek nam v primerjalnih poskusih že lahko služi kot pripomoček pri identifikaciji reaktivne skupine. Kromatografija barvil pa nam ne daje nobenih zanesljivih podatkov o reaktivni skupini.

Rešitev problema analize reaktivnih skupin sem nadalje iskal v spektrofotometrični analizi. Za poskuse sem izbral štiri barvila, ki se razlikujejo v reaktivni skupini, barvilni del molekule pa je enak. Ta primer sem izbral zato, da sem na ta način zmanjšal vpliv barvilnega dela molekule na minimum, kajti že majhne razlike v barvilnem delu bi lahko privedle do napačnih zaključkov. Izbral sem sledeča barvila:

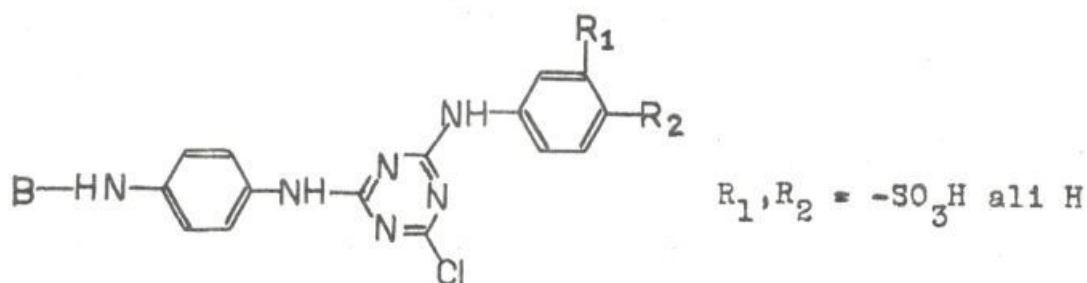
1. Remazol brillant blau R



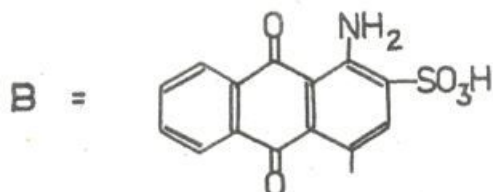
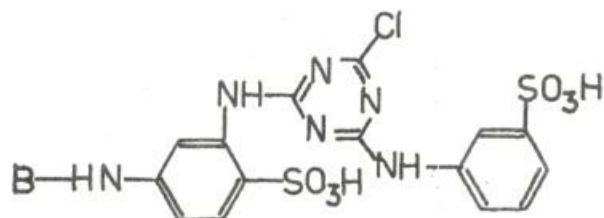
2. Procion brilliant blue RS



3. Cibacron blau 3G



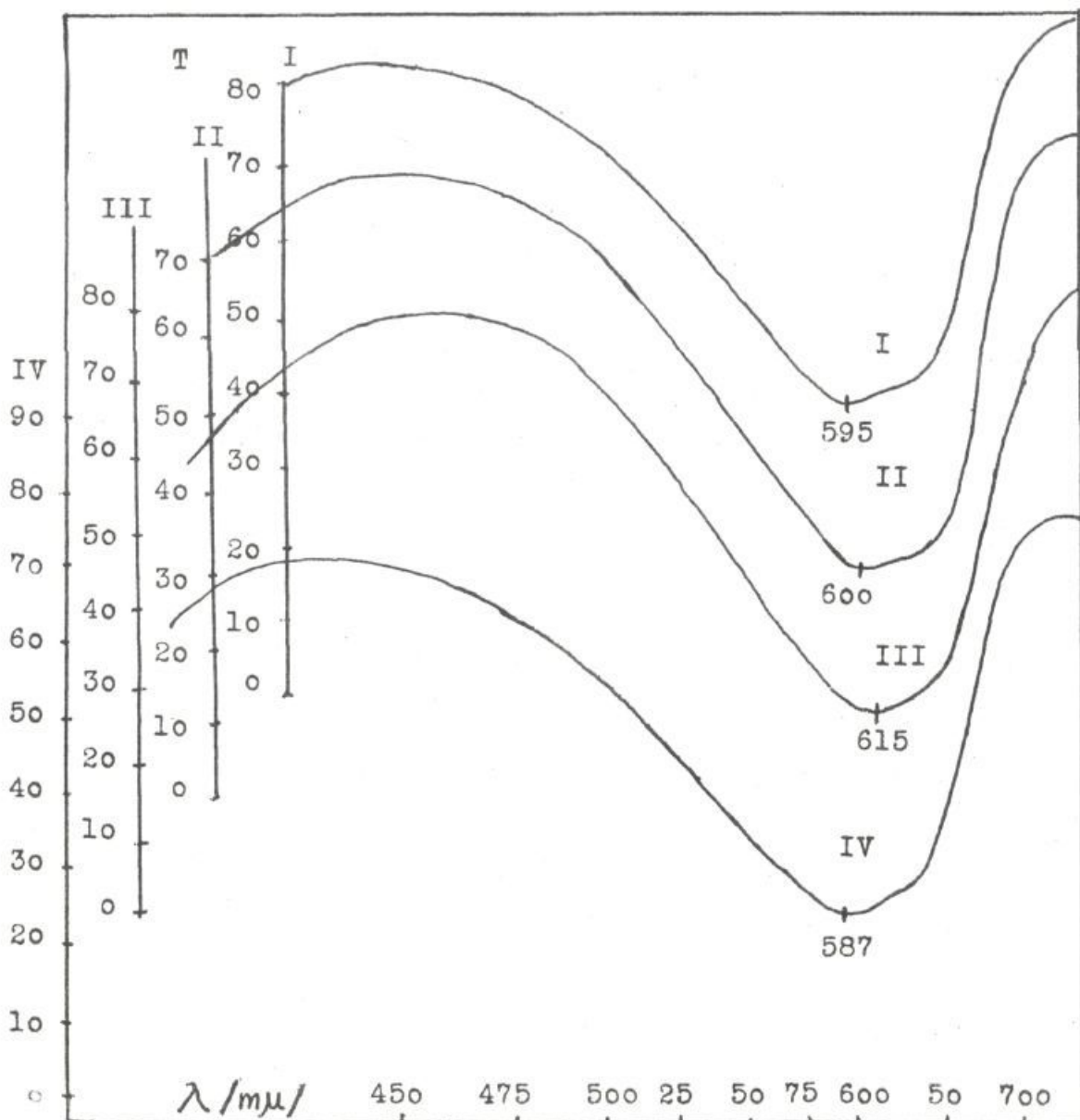
4. Cibacron brillant blau BR



Posneti spekter v vidnem delu spektralnega območja kaže, da so barvila v svojem barvilnem delu podobna, če že ne identična. Absorpcijski maksimi leže med 587 m μ za najmanjšo molekulo (Remazol brilliant blau R) in 615 m μ za največjo molekulo (Cibacron blau 3G). Krivulje so si po obliki podobne.

Aparatura: Perkin-Elmer Mod. 350

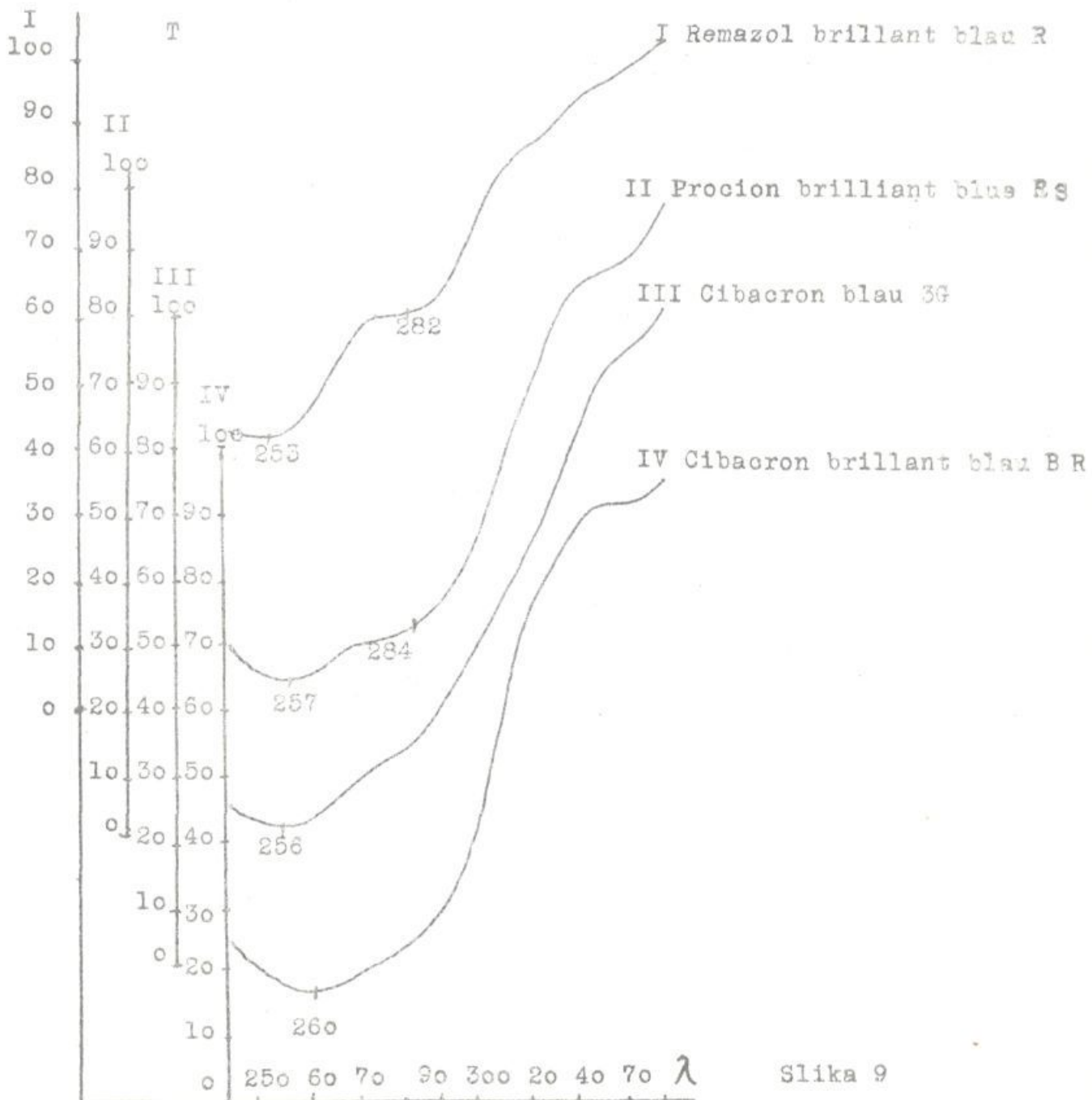
- I Procion brilliant blue RS
- II Cibacron brilliant blau BR
- III Cibacron blau 3G
- IV Remazol brilliant blau R



Slika 8

Tudi spekter v UV območju pokaže predvsem razlike v velikosti molekule, ne pa razlik v reaktivni skupini. Zopet je za barvilo Remazol brilliant blau R absorpcijska krivulja najizrazitejša in ima dva absorpcijska maksima pri 253 in 282 m μ , za Cibacron blau 3G in Cibacron brilliant blau BR pa se da določiti samo še eden absorpcijski maksimum pri 256, oziroma 260 m μ .

Aparatura: Perkin-Elmer Mod. 350



Slika 9

Tudi UV spektri štirih najčistejših barvil iz skupine Levafix ne kažejo nobenih podobnosti, po katerih bi bilo možno sklepati na identičnost reaktivne skupine.

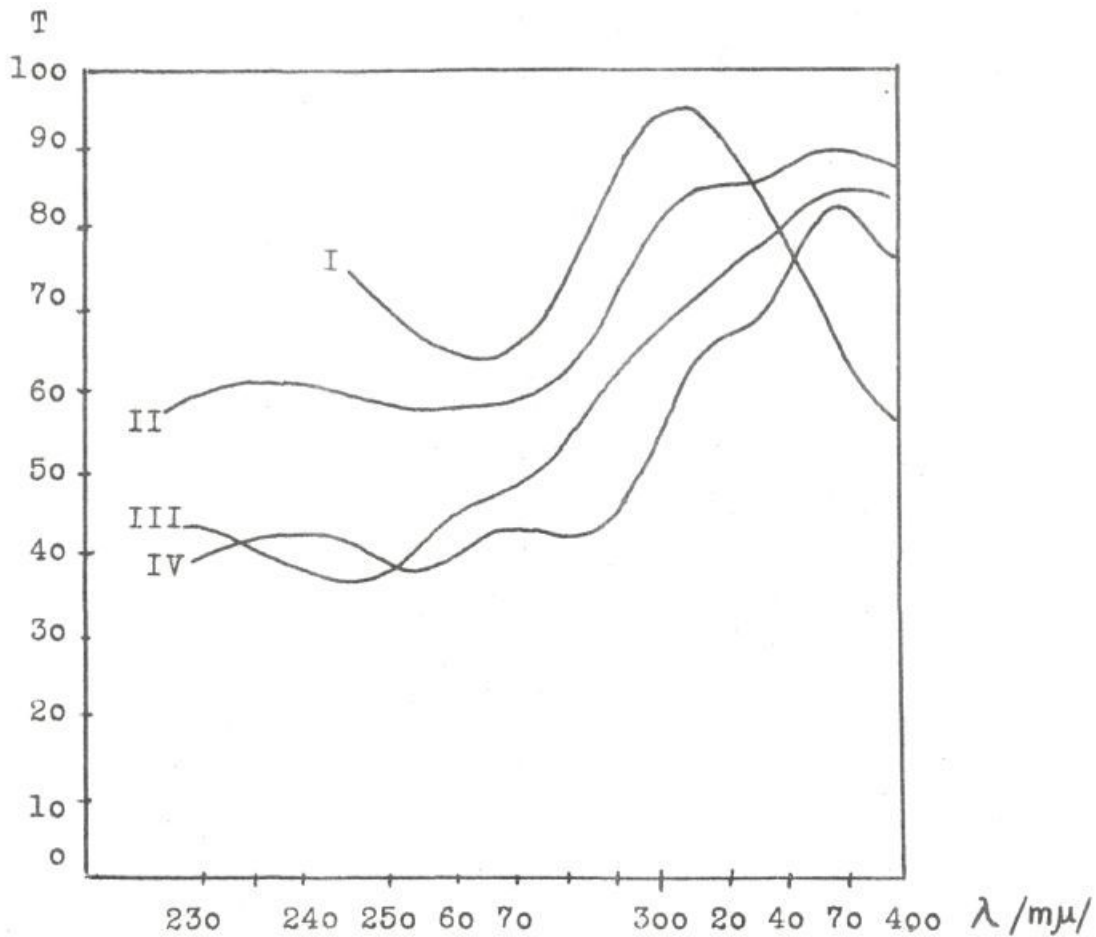
Aparatura: Perkin-Elmer Mod. 350

I Levafix gelb 4G

II Levafix gelbbraun I3G

III Levafix rot G

IV Levafix blaugrün B



Slika 10

Iz teh treh posnetih spektrogramov sem zaključil, da nam absorpcijske krivulje reaktivnih barvil v vidnem in UV območju ne morejo dati nobenih podatkov o reaktivni skupini. Zato sem iskal rešitev v IR območju. Posnel sem IR spektre barvil:

Remazol brilliant blau R

Procion brilliant blue RS

Cibacron blau 3G

Cibacron brilliant blau BR

Spektri kažejo množico trakov, iz katerih so razvidni predvsem trakovi za $-NH-$, $-NH_2$, $=C=O$, $-SO_3H$, $-SO_2-$, $=C=N-$, le Remazol brilliant blau R kaže še trak z 2899 cm^{-1} , ki bi lahko izviral od reaktivne skupine ($-CH_2-CH_2-$!), (Slika 11) Ta trak sem zasledil pri vseh Remazol barvilih, nadalje pa pri Levafix barvilih. Oboja barvila vsebujejo v svojem reaktivnem delu skupino $-CH_2-CH_2-$.

Naslednje teste za določitev reaktivne skupine v barvilih sem iskal v kemijskih reakcijah. Na barvilih skupine:

Procion

Cibacron

Drimaren

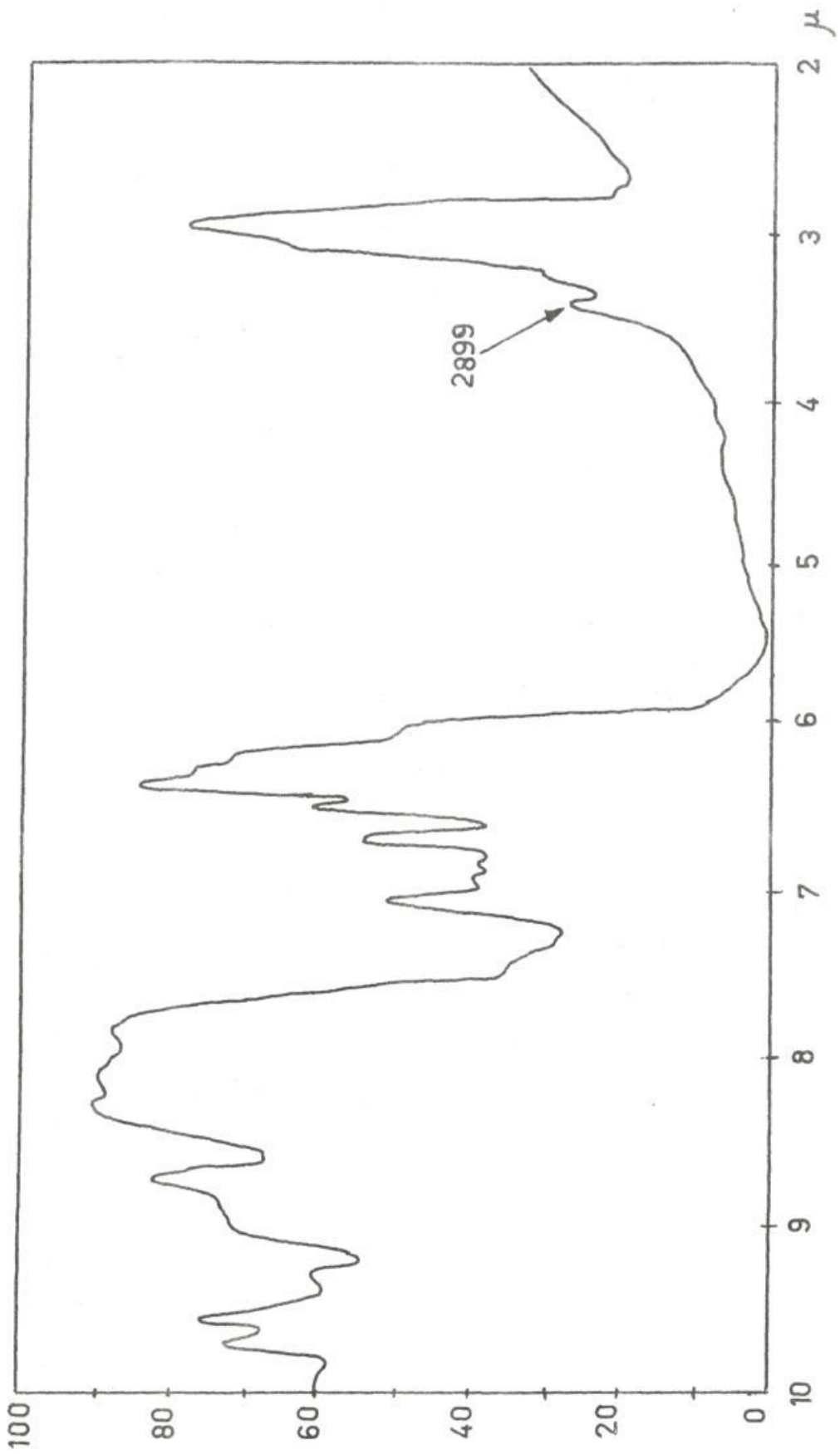
Reacton

Levafix E

sem napravil hidrolizo z 10% NaOH, nakar sem po nakisanju z razredčeno HNO_3 in dodatkom 1% raztopine $AgNO_3$ lahko dokazal Cl^- ione. Izkazalo se je, da NaOH odceplja Cl^- že pri sobni temperaturi pri barvilih Procion, Drimaren in Reacton, pri nekoliko zvišani temperaturi pri barvilih skupine Levafix E in pri 80-100 st.C pri Cibacron barvilih. Prve tri skupine barvil odcepijo nato drugi Cl^- ion pri 80-100 st.C.

Pri teh poskusih sem uporabljal 1% vodne raztopine barvil. Razmerje raztopine barvila in raztopine NaOH pa je znašalo 1:1.

Nadalje sem poskusil pri barvilih, ki vsebujejo vez $C=C$,



Slika 11

uporabiti za identifikacijo te vezi reakcijo s KMnO_4 in Br_2 . To so bila barvila Remazol in Primazin. Vendar se je izkazalo, da zaradi obarvanosti raztopine ni možno zaznati preskoka barve pri dodatku reagenta.

P o v z e t e k

Reaktivne skupine se da približno opredeliti z enostavnimi reakcijami po sledeči shemi:

1. Posname se IR spekter barvila. Nizek trak na 2899 cm^{-1} ali v neposredni bližini kaže na to, da spada barvilo v skupino Remazol ali Levafix.
2. Pozitivno reakcijo na Cl^- ione z AgNO_3 dajejo že v hladnem Procion, Drimaren in Reacton barvila.
3. Cibacron barvila imajo od vseh barvil najmanjšo potovalno hitrost pri elektroforezi. Barvila odcepljajo pri hidrolizi z NaOH Cl^- ione pri 80 do 100 st.C.
4. Pri temperaturah okrog 50 do 60 st.C odcepijo pri hidrolizi z NaOH Cl^- ion Levafix E barvila.

Največja ovira pri določitvi reaktivne skupine je heterogenost vzorcev barvil. Zanesljivo se dajo izvesti testi na reaktivno skupino samo pri enokomponentnih vzorcih, to je čistih barvilih.

VII ZAKLJUČEK

Na podlagi eksperimentov z 86 vzorci reaktivnih barvil različnih skupin, od različnih evropskih proizvajalcev, lahko določim pogoje pod katerimi je možno analizirati ta barvila predvsem s pomočjo kromatografije na papirju in ploščah, nadalje pa tudi s pomočjo elektroforeze in kombinacije reduktivnih razklopov s kromatografijo. Izkazalo se je, da večina barvil ni enotna, pač pa so sestavljena iz dveh ali več komponent, od katerih pa skoraj vedno ena komponenta prevladuje. To kaže na to, da sinteze barvil niso "čiste" in da predstavljajo šibkejšše komponente le stranske produkte sinteze. Pregled vseh barvil, glede na njihovo sestavljenost iz komponent nam podaja tabela 35.

Tabela 35

| Barvilo | Število komponent | | |
|-----------|-------------------|----|---|
| | PK | TK | E |
| Procion 1 | 2 | 2 | 1 |
| 2 | 2 | 3 | 2 |
| 3 | 4 | 4 | 1 |
| 4 | 2 | 2 | 2 |
| 5 | 4 | 3 | 2 |
| 6 | 3 | 3 | 1 |
| 7 | 2 | 3 | 2 |
| 8 | 2 | 4 | 1 |
| 9 | 2 | 4 | 1 |
| 10 | 2 | 4 | 2 |
| 11 | 3 | 3 | 3 |
| 12 | 3 | 3 | 3 |

Tabela 35

| Barvilo | Število komponent | | | |
|----------|-------------------|----|---|---|
| | PK | TK | E | |
| Cibacron | 1 | 2 | 1 | 1 |
| | 2 | 1 | 1 | 1 |
| | 3 | 3 | 2 | 2 |
| | 4 | 2 | 2 | 2 |
| | 5 | 1 | 2 | 2 |
| | 6 | 2 | 2 | 2 |
| | 7 | 2 | 2 | 2 |
| | 8 | 2 | 1 | 3 |
| | 9 | 1 | 1 | 1 |
| | 10 | 1 | 1 | 1 |
| | 11 | 2 | 1 | 2 |
| Reacton | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | 2 | 1 | 1 | 1 |
| | 3 | 1 | 1 | 1 |
| | 4 | 2 | 1 | 1 |
| | 5 | 2 | 1 | 1 |
| | 6 | 2 | 2 | 2 |
| | 7 | 2 | 3 | 2 |
| | 8 | 2 | 1 | 2 |
| | 9 | 1 | 1 | 1 |
| Drimaren | 1 | 1 | 1 | 2 |
| | X | 2 | 1 | 1 |
| | 3 | 2 | 2 | 2 |
| Drimaren | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | Z | 2 | 1 | 1 |
| | 3 | 1 | 1 | 1 |
| | 4 | 1 | 1 | 1 |
| | 5 | 1 | 1 | 1 |
| | 6 | 1 | 1 | 1 |

Tabela 35

| Barvilo | | Število komponent | | |
|----------|----|-------------------|----|---|
| | | PK | TK | E |
| Drimaren | 7 | 1 | 1 | 1 |
| Z | 8 | 1 | 1 | 1 |
| | 9 | 1 | 1 | 1 |
| | 10 | 3 | 3 | 1 |
| | 11 | 1 | 1 | 1 |
| | 12 | 2 | 2 | 2 |
| | 13 | 1 | 1 | 2 |
| | 14 | 1 | 1 | 1 |
| | 15 | 1 | 1 | 1 |
| | 16 | 1 | 1 | 1 |
| Primazin | 1 | 2 | 2 | 2 |
| | 2 | 2 | 2 | 3 |
| | 3 | 1 | 1 | 5 |
| | 4 | 1 | 2 | 4 |
| | 5 | 3 | 4 | 3 |
| | 6 | 3 | 3 | 1 |
| Remazol | 1 | 1 | 2 | 2 |
| | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | 3 | 3 | 3 | 2 |
| | 4 | 4 | 5 | 6 |
| Levafix | 1 | 2 | 1 | |
| E | 2 | 1 | 1 | |
| | 3 | 1 | 1 | |
| | 4 | 1 | 1 | |
| | 5 | 1 | 1 | |
| | 6 | 1 | 1 | |
| | 7 | 1 | 1 | |
| | 8 | 1 | 1 | |
| | 9 | 1 | 1 | |

Tabela 35

| Barvilo | Število komponent | |
|-----------|-------------------|----|
| | PK | TK |
| Levafix 1 | 2 | 1 |
| 2 | 1 | 1 |
| 3 | 2 | 3 |
| 4 | 1 | 1 |
| 5 | 1 | 1 |
| 6 | 1 | 1 |
| 7 | 1 | 1 |
| 8 | - | - |
| 9 | - | - |
| 10 | 3 | 3 |
| 11 | 1 | 1 |
| 12 | 3 | - |
| 13 | - | - |
| 14 | 1 | - |
| 15 | 1 | 1 |
| 16 | - | - |

Legenda: PK papirna kromatografija
 TK tenkoplastna kromatografija
 E elektroforeza
 - barvilo ostane na startu

Pri kromatografiji se je izkazalo, da dobimo boljše razčlenitev v komponente pri tenkoplastni kromatografiji. Tudi omejenost lis je bila večja. Nekoliko težav pri kromatografiji povzročajo temna barvila, to so predvsem antrakinonska in ftalocianinska, za katere običajno ne veljajo topilni sistemi, ki so ugodni za svetla barvila, ki so azobarvila, sestavljena pretežno iz naftalenovih gradbenih elementov. V primerih ko se izkaže, da so barvila zelo substantivna - da se z vsemi topilnimi sistemi vlečejo repi od starta proti fronti - se obnese edino sistem z zaobrnjenimi fazami. Za impregnacijo sem uporabljal cetil alkohol in dimetilftalat.

Da bi z enostavnimi eksperimenti ugotovil za posamezno barvilo, če ne poznam njegovega trgovskega imena, katero reaktivno skupino vsebuje, se mi ni v celoti posrečilo. Barvila Cibacron se od ostalih reaktivnih barvil ločijo po tem, da imajo najmanjšo potovalno hitrost pri elektroforezi pri $\text{pH} = 2,6$ in se v splošnem ne dajo kromatografirati s topilnimi sistemi, ki so ugodni za ostala reaktivna barvila. Cl^- ione odcepljajo pri hidrolizi z NaOH pri 80-100 st.C. Pozitivno reakcijo na Cl^- ione dobimo nadalje pri hidrolizi z NaOH že v hladnem za barvila Procion, Drimaren in Reacton, za Levafix E barvila pa pri nekoliko povišani temperaturi (50 st.C). Za barvila Remazol in Levafix je karakterističen trak IR spektra z 2899 cm^{-1} . Tega traku druga reaktivna barvila ne kažejo.

Opredelitev reaktivne skupine v barvilu se izvede uspešno edino pri čistih barvilih.

Strukturno formulo barvil je možno določiti, kar je prikazano v poglavju IV, vendar samo, če so izpolnjene točke navedene v povzetku tega poglavja.

Ugotavljanje identičnosti dveh barvil odnosno barvilnih komponent se izvede s pomočjo primerjave R_f -vrednosti in pa absorpcijskih maksimov, ki se jih dobi tako, da se barvila kromatografira, eluira s kromatograma posamezne komponente, ki se jih primerja med seboj na spektralnem fotometru.

L I T E R A T U R A

1. N.O.Witt Ber. 1876 9 522
N.O.Witt Ber. 1888 21 325
2. E.Schirm J.pr.Chem. 1935 144 69
3. U.Baumgarte, F.Feichtmayr Melliand Text. 1963 3 267
4. U.Baumgarte Melliand Text. 1962 2 182
5. R.Senn, O.A.Stamm, M.Zollinger Melliand Text. 1963 3 261
6. O.A. Stamm Helv.Ch.Acta 1961 44 1123
7. O.A. Stamm Helv.Ch.Acta 1963 46 3008
8. O.A. Stamm Helv.Ch.Acta 1963 46 3019
9. R.Senn, H.Zollinger Helv.Ch.Acta 1963 46 781
10. F.Osterloch Melliand Text. 1960 12 1533
11. E.Krazer, H.Zollinger Helv.Ch.Acta 1960 43 1513
12. T.Vickerstaff J.Soc.Dyers Colour. 1957 73 237
13. J.Wegmann Melliand Text. 1958 39 1006
14. J.Warren, J.D.Reid, C.Hamalainen Textile Res.J. 1952 22 584
15. E.H.Daruwalla, P.Subramanian J.Soc.Dyers Colour. 1958 74 296
16. T.L.Dawson J.Soc.Dyers Colour. 1958 74 584
17. T.L.Dawson, A.S.Fern, C.Preston J.Soc.Dyers Colour.
1960 76 210
18. E.Hille Textil Praxis 1962 2 171
19. T.Vickerstaff Melliand Text. 1958 8 905
20. T.Vickerstaff Amer.Dyestuff Rep. 1958 47 33
21. T.Vickerstaff Textil-Rdsch. 1958 13 267
22. E.Bohnert, R.Weingarten Melliand Text. 1959 40 1036
23. E.Bohnert J.Soc.Dyers Colour. 1959 75 581
24. H.H.Sumner J.Soc.Dyers Colour. 1960 76 672
25. P.Ulrich SVF-Fachorgan 1960 15 570
26. Colour Index Ref. 14155 in 34045
27. H.Zollinger Ang.Chem. 1961 4 125
28. S.Siegel, A.Sasse, B.Kleb Ang.Chem. 1964 10 423
29. DAS 1041461, 1062367, Belg.P. 785222; CA 52 3354c
30. DAS 1067404; CA 55 14927i
31. Brit.P. 822047; CA 54 6145e
32. U.S. 2935506; CA 54 16853d

33. H.E.Fierz-David, L.Blangey Farbenchemie 1947 375
34. J.Šramek Textil 1962 17 18
35. J.Šramek Textil 1962 17 39o
36. J.Reif Deutsche Textiltech, 1963 13 86
37. H.G.Cassidy Fundamentals of Chromatogr. 1957 373
38. M.Hais, K.Macek Hromatografija na bumage 1962 112
39. A.A.Benedetti-Pichler Monographien aus dem Gebiete der qualitativen Mikroanalyse II 1964 146
40. J.Panchartek, Z.J.Allan, F.Mužik Coll.Czech.Chem.Comm. 1960 25 2783
41. J.Panchartek, Z.J.Allan, J.Poskočil Coll.Czech.Chem.Comm. 1962 27 268
42. N.A.Lange Handbook of Chemistry 1956 952
43. Colour Index Ref. 18965
44. S.Fujii po CA 52 1958 12685b
45. H.Hellmann Z.physiol.Chem. 1951 287 2o5
46. M.Perpar, J.Perkavac, P.Banič Farmaceutski vestnik 1963 1o/12 191

K A Z A L O

| | |
|--|-----|
| I Uvod | 1 |
| II Kromatografija | 18 |
| 1.Procion barvila | 18 |
| 2.Cibacron barvila | 33 |
| 3.Reacton barvila | 48 |
| 4.Drimaren barvila | 65 |
| 5.Primazin barvila | 76 |
| 6.Remazol barvila | 83 |
| 7.Levafix barvila | 89 |
| 8.Povzetek | 102 |
| III Elektroforeza | 103 |
| Povzetek | 112 |
| IV Reduktivni razklopi barvil | 113 |
| Povzetek | 125 |
| V Identifikacija komponent | 126 |
| Povzetek | 132 |
| VI Določitev reaktivne skupine v barvilih | 134 |
| Povzetek | 141 |
| VII Zaključek | 142 |
| Literatura | 147 |



C00155: 10421080

NARODNA IN UNIVERZITETNA
KNJIŽNICA



00000437882