

LATVIJAS  
ŪNIVERSITĀTES RAKSTI  
ACTA UNIVERSITATIS LATVIENSIS

---

ĶĪMIJAS FAKULTĀTES SERIJA

I. SĒJUMS  
I. TOMUS

№ 11—12

---

R Ī G A, 1 9 3 0

PLU  
144K

8

L'U ZINĀTNISKĀ  
BIBLIOTEKA  
95 - 3371

## Cietas vielas disociācijas temperatūras atkarība no kristalla grauda lieluma

*J. Krustinšons*

Kā fakti to rādījuši, cietas vielas disociācijas temperatūra atkarīgas no šīs vielas kristallu grauda lieluma. Tas novērots sākumā pie sudraba un svina karbonātiem<sup>1)</sup>. Velāk kādā darbā<sup>2)</sup> tika konstatēts, ka arī sarkanam HgO, saberzdam sarkanam HgO un dzeltenam HgO disociācijas spiediens atkarīgs no kristalla grauda lieluma.

Runājot par cietu vielu, jāatšķir, vai tā ir amorfa, vai kristalliska. Amorfa viela uzlūkojama kā pārdzesēts šķidrums ar lielu viskozitāti, kuņam mazākās daļiņas neregulāri iekārtotas molekulas. Attiecībā uz virsmas spraigumu šeit ir spēkā visi tie likumi, kādi pastāv šķidrām vielām. Pie kristalliem, turpretim, lieta vairāk sarežģīta, jo heteropolāras vielas kristallā vismazākās daļiņas ir atomi, vai atomu grupas, kas oscilē ap režģa punktiem. Aiz tā iemesla kristalla virsmai nevar būt minimuma. Atomi ieņem tādu stāvokli, kādu prasa telpas režģis; un viņu pievilkšanas spēki uz kristallu virsmas, bet sevišķi malās un stūros vājāki nekā iekšienē, jo atomārie, resp. molekulārie spēki praktiski darbojas tikai nelielā atstatumā un visai ātri kritas ar pedēja pieaugumu. Tādēļ kristalla malās un stūros sākas vai nu korrozija, vai šķīšana, vai arī disociācija, atkarībā no ārējiem apstākļiem.

Bet virsmas potenciālā enerģija cenšas būt minimāla, pati virsma tādēļ mēģina samazināties, kāpēc mazākiem kristalliem lielāks tvaika, resp. disociācijas spiediens, lai tie pēc destilācijas (disociācijas) radītu

<sup>1)</sup> Latv. Univ. Raksti, XVII, 665 (1928).  
Zeitschr. f. physikal. Chemie, 132, 3/4, 185 (1928).

<sup>2)</sup> Latv. Univ. Raksti, XVIII, 569 (1928).

lielākus kristallus, kuņiem virsmu summa mazāka nekā maziem kristalliem, no kuņiem tie cēlušies.

Savā laikā Valeton's<sup>3)</sup> nācis pie slēdziena, ka kristallu virsmas spraigums praktiski neatstāj iespaidu uz līdzsvaru starp lielu kristallu (diametrs  $> 2 \mu$ ) un to piesātinātu šķīdumu. Viņa pētījumi ienes aprobežojumu Gibbs'a teorijai, kas saka, ka kristalla atsevišķām virsmām ir katrai savs īpatnējs virsmas spraigums. Pēc Valeton'a iznāk, ka makroskopisko kristallu virsmām vienāda šķīstamība. Turpretim, pēc Pavlov'a un Brillouin'a<sup>4)</sup> uzskatiem uz kristalla līdzsvaru iespaidam jābūt ne tikai virsmas enerģijai, bet arī kristallu stūru un malu enerģijai. Pēc Valeton'a teorijas sagaidāms, ka makroskopiskiem ( $d > 2 \mu$ ) HgO graudiem disociācijas līdzsvars nebūs atkarīgs no to lieluma. Jau agrāk izdarītie mēģinājumi ar  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{PbCO}_3$  un HgO zināmā mērā dod atbildi uz šo jautājumu.

Tomēr, lai kristallu virsmas būtu vienādos apstākļos cēlušās, šajā darbā HgO kristalli ar noluku nav mehāniski sasmalcināti, bet gan sarkanā „modifikācija“ ar dažādu lielumu sietu palīdzību frakcionēti sasiļāta.

Sarkanā HgO Kahlbaum'a preparāts, kuņa analīze atrodama augšā minētā darbā, sijāts četros sietos, pie kam iegūtas sekošas četras frakcijas: 1) graudu diametrs = 20—50  $\mu$ , 2) graudu diametrs = 80—140  $\mu$ , 3) graudu diametrs = 90—120  $\mu$ , 4) graudu diametrs = 135—300  $\mu$ . Šie mērijumi izdarīti mikroskopiski. Attiecīgo sietu audumi bij šādi: 1) 10000 acis uz 1  $\text{cm}^2$ , 2) 4900 acis uz 1  $\text{cm}^2$ , 3) 2500 acis uz 1  $\text{cm}^2$  un 4) 900 acis uz 1  $\text{cm}^2$ .

Mēģinājumi izdarīti vertikālā disociācijas aparātā ar kompensāciju, kuņa apraksts atrodams L. Univ. Rakstos<sup>5)</sup>, un temperatūras mērīšanai lietots pretestības termometers, kas atļauj nolasīt ar 0,25° pareizību. Iegūtie dati sakopoti 1. tabulā.

Šie rezultāti grafiski attēloti 1. zīmējumā, kuņā uz abscises atzīmēti disociācijas spiedieni un uz ordinātes attiecīgās disociācijas temperatūras. No šīs diagrammas redzams, ka I. un IV. frakciju disociācijas temperatūras savā starpā krasi atšķiras, bet II. un III. frakciju disociācijas temperatūras šīm līknēm tuvojas, bet tomēr guļ ārpus iespējamo eksperimentālo kļūdu robežām.

<sup>3)</sup> Z. Phys. 21, 606 (1920).

<sup>4)</sup> Z. f. Kristallographie, 40, 189 (1905).

<sup>5)</sup> Ķīm. fak. serija I, 29 (1929).



## 1. tabula.

## Sarkanā HgO disociācijas spiedieni pie dažādām temperatūrām.

Pirmā frakcija		Otrā frakcija		Trešā frakcija		Ceturtnā frakcija	
Temperāt. grados	Spiediens m/m	Temperāt. grados	Spiediens m/m	Temperāt. grados	Spiediens m/m	Temperāt. grados	Spiediens m/m
344,5	329	348	307	360	380	345	234
365	473	368	500	380,5	634	371,5	432
369	551	378,5	814	383	821	382	607
377	783					389	880
378,5	914						

Sarkanā HgO dažādo frakciju disociācija, kas sākusies pie kādas attiecīgas 1. tabulā minētas temperatūras, pēc zināma laika atkal apstājas un no jauna turpinās tikai, temperatūru vismaz par 6° paceļot. Tas arī saprotams, jo dažādu grauda lieluma maisījumā pirmā kārtā sāk disociēt vismazākie graudiņi; kad tie visi jau sadalījušies, nākošo lielāko graudu disociācijas iesākumam nepieciešams temperatūras paaugstinājums. 1. tabulā atzīmētie disociācijas spiedieni attiecas uz vismazākajiem graudiem katrā frakcijā. Aplūkojot preparātu mikroskopā pirms disociācijas un pēc tās, graudu formā nav novērojama starpība. Acīm redzot, graudi, kas sākuši disociēt, galīgi sadalās, neatstājot atliekas ar virsmas korroziju.

Tā kā cietas fāzes disociācijas spiediens atkarīgs no graudu lieluma, tad varam aprēķināt pēc pazīstamās Thomson'a formulas <sup>6)</sup>

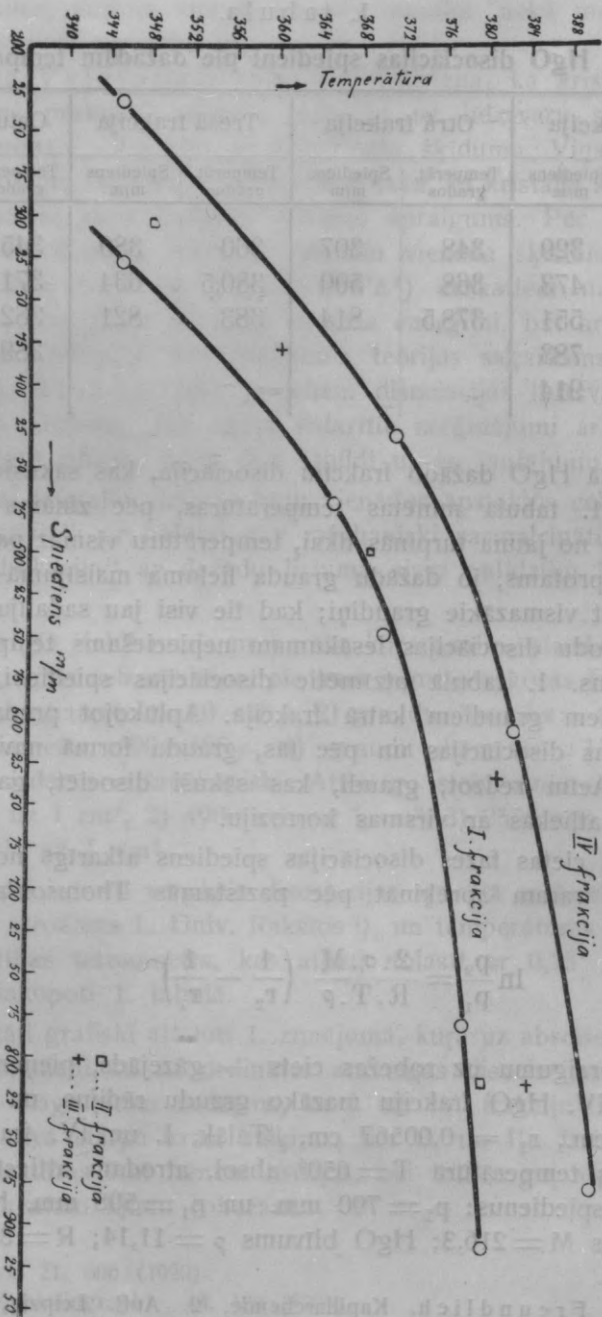
$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{2 \cdot \sigma \cdot M}{R \cdot T \cdot \rho} \left( \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right)$$

virsmas spraigumu uz robežas ciets — gāzejāds, pieņemot  $r_2$  un  $r_1$  kā I. un IV. HgO frakciju mazāko graudu rādius, un proti:  $r_2 = 0,001$  cm.,  $r_1 = 0,00567$  cm. Tālāk, I. un IV. frakcijai kopējā disociācijas temperatūrā  $T = 650^\circ$  absol. atrodam attiecīgi šādus disociācijas spiedienus:  $p_2 = 790$  mm. un  $p_1 = 508$  mm. HgO molekūlārais svars  $M = 216,3$ ; HgO blīvums  $\rho = 11,14$ ;  $R = 8,31 \cdot 10^7$  ergi.

<sup>6)</sup> H. Freundlich, Kapillarchemie, 2. Aufl. Leipzig, 1922, p. 61. Skat. arī R. v. Helmholtz, Wied. Ann. 27, 508 (1886).

Sarkanā HgO dažādu grauda lieluma frakciju disociācijas līknes

1. zīmējums



Tadā kārtā galīgā veidā iegūstama virsmas spraigumam  $\sigma$  šāda izteiksme:

$$\sigma = \frac{R \cdot T \cdot \ln \frac{p_2}{p_1} \cdot \rho}{2 \cdot M \cdot \left( \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right)} = \frac{8,31 \cdot 10^7 \cdot 650 \cdot 0,441 \cdot 11,14}{2 \cdot 216,3 \cdot 823,6} = 745400 \frac{\text{din.}}{\text{cm.}}$$

Agrākā darbā <sup>7)</sup> atrasts  $\sigma = 140000$  din/cm. Šī lielā starpība izskaidrojama tadējādi, ka pirmā gadījumā disociācijas temperatūra atbilsta par augstu aiz tā iemesla, ka mazie graudi, ātri sadalīdamies, radījuši iespaidu, ka diferencialmanometra parādījumi ceļas nevis no HgO disociācijas, bet gan no mitruma pēdejo iezīmju atbrīvošanās. Šāda parādība nav reta. Kļūdišanās iespēju pavairo vēl tas apstāklis, ka dzīvsudraba un skābekļa asociācija praktiski nenotiek, jo pirmais sūlimēdamies uz vēsākām caurules sienām, atstāj reakcijas sfairu.

Arī sudraba karbonātam minētā agrākā darbā atrasts skaitlis  $\sigma = 2842$  din/cm., kas līdzīgs nupat atrastam.

#### Kopsavilkums.

Sarkanais HgO ar sietu palīdzību sasijāts, pēc graudu lieluma, četras frakcijas, pie kam katrai frakcijai uzīta disociācijas isochore. Šīs isochores rāda, ka smalkāko un rupjāko graudu disociācijas temperatūra atšķiras par apm. 6°. Virsmas spraigums  $\sigma$ , pēc Thomson'a formulas, sark. dzīvsudraba oksidam uz robežas ciets — gāzējāds atrasts 1146 dinas/cm. Tālāk izrādās, ka Valeton'a uzskats par makroskopiskiem kristalliem augšā minētā nozīmē nav attiecināms uz kristallu termisko disociāciju.

Rīga, Latv. Univ. fizikālās ķīmijas  
laborātōrija.

Iesniegts fakultātei 1930. g. 30. aprīlī.

<sup>7)</sup> loc. cit.

# Die Abhängigkeit der Dissoziationstemperatur fester Stoffe von der Grösse der Kristallkörner

J. Krustjõns

## Zusammenfassung.

Rotes Quecksilberoxyd wurde durch Sieben in vier Fraktionen von verschiedener Korngrösse zerlegt. Es wird bewiesen, dass sich die Dissoziationstemperatur der feinsten und der grössten Fraktionen um etwa  $6^{\circ}$  unterscheiden. Unter der Annahme, dass die Thomson'sche Formel auch bei der Dissoziation fester Stoffe angewandt werden könne, berechnet sich die Oberflächenspannung an der Grenze fest-gasförmig zu 1146 Dyn/cm. Es erweist sich, dass Valetton's Auffassung über makroskopische Kristalle nicht auf deren thermischen Dissoziationsdruck zu beziehen ist.



## Kvantitatīvi pētījumi par organisko krāsvielu absorpcijas spektriem

*J. Auškāps*

### Ievads.

Organisko krāsvielu absorpcijas spektra pētīšana iesākās ļoti sen. Visupirms vērš uz sevi uzmanību pati selektīvās jeb izlases absorpcijas parādība. Drīz noskaidrojās, ka šī parādība ir krāsas cēlons un par krāsainu vielu apzīmē tādu, kas absorbē noteikta viļņu garuma starus redzamā spektra daļā. Izrādās, ka katras vielas absorpcijas joslas atrodas noteiktā spektra vietā, un šis apstāklis dod iespēju absorpcijas spektrus izlietot vielas kvalitatīvam analītiskam raksturojumam. Lambert'a un Beer'a likums, kas izteic absorbētās gaismas atkarību no vielas molekulu skaita (kārtas biezuma un koncentrācijas), atļauj šo parādību izmantot arī kvantitatīvai analīzei. Spektra pētīšanas izplatīšana uz infrasarkanā un ultravioletā daļu atklāj jaunus sakarus starp vielas konstitūciju un spektru, un spektroskopija paliek par spēcīgu ieroci organisko vielu struktūras izpētīšanā un, it īpaši, organisko vielu krāsainuma teoriju izveidošanā. Pētījumi šajā virzienā ienesuši daudz gaismas kardinālajā ķīmijas jautājumā par ķīmiskās tieksmes jeb valences būtību. Sakarību atrašana starp krāsu un molekulas būvi sasniedz tādu attīstības pakāpi, ka top iespējams paredzēt, kā mainīsies krāsa, ja molekulā iebūvēs zināmus atomus un to kompleksus, un kā mainīsies dažas citas īpašības, tā kā vairāku krāsvielu grupu izveidošana nebūtu iespējama bez spektroskopa. Kā piemēru var minēt svarīgās skābas antrachinona krāsvielas. Fotografijas un fotoķīmijas laukā spektroskopija dod iespēju izveidot gaismas filtru tehniku. Praktiskajā krāsvielu pārbaudīšanā spektroskopija tapusi par visērtāko un turklāt visprecīzāko kvalitatīvas analīzes metodi.

Dati par krāsvielu absorpcijas spektriem krājas paralleli spektroskopijas tehnikas attīstībai, kuŗas likne vēl vienādi strauji kāpj. Šis apstāklis ir arī par iemeslu tam, ka mēs redzam vairākus autorus vairākkārt pētījam daudzu vielu spektrus, pie kam atsevišķu pētīnieku darbos sastopam daudz pretrunu, it sevišķi vecākos darbos. Visā visumā var teikt, ka lielākā daļa pētījumu par krāsvielu spektriem ir kvalitatīvas dabas. Kvantitatīvi pētījumi izdarīti tikai atsevišķos gadījumos, kā piem. kvantitatīvai analīzei, dažu fizikas jautājumu noskaidrošanai, gaismas filtru pētīšanai u. t. t. Lielākās daļas pētījumu kvalitatīvā daba un vecāko novērojumu nepilnība, kam par iemeslu ir vai nu tehniskie novērošanas defekti jeb ne pilnīgi tīri pētīšanas objekti, padara to rezultātus par mazvērtīgiem un nepietiekošiem daudzu jautājumu atrisināšanai. Dažas metodes, kā piem. Hartley'a metode, kas bijusi daudzā ziņā ļoti auglīga, tomēr neizteic pilnīgi un objektīvi absorpcijas parādību.

Par pilnīgi kvantitatīvu absorpcijas izteiksmi var uzskatīt tikai tādu, kas kvantitatīvi apzīmē absorbētās (jeb pārpalikušās) gaismas daudzumu katrā spektra vietā izpētījamā rajonā. Tā tad par kvantitatīvu pētīšanu, stingri ņemot, var saukt tikai fōtometriskās metodes. Šīs metodes savukārt attīstās pakāpeniski, un tāpēc vecāko pētījumu rezultāti bieži stipri atšķīšas, kā viens no otra, tā no jaunākiem pētījumiem. Visā visumā jutīgākās metodes ir arī tagad vēl stipri sarežģītas un prasa iekartai daudz līdzekļu. Tas attiecas it sevišķi uz neredzamām spektra daļām. Redzamās spektra daļas pētīšanai tagad izveidotas vairākas metodes, kas atļauj samērā vienkāršiem līdzekļiem sasniegt precīzus rezultātus.

Apskatīt še dažādās metodes un literatūru par tām nav gandrīz iespējams plašā materiāla dēļ, tāpēc no tam atsakos un aprobežojos ar aizrādījumu uz dažiem literatūras uzskaitījumu sakopojumiem<sup>1)</sup>.

Ja nu krāsas cēlonis ir selektīvā gaismas absorpcija, tad skaidrs, ka vispilnīgākais krāsas raksturojums ir absorpcijas spektrs. Šis raksturojums nu atkal tiek pilnīgi noteikts tikai ar kvantitatīvu absorpcijas mērīšanu visā redzamajā spektrā. Krāsas novērtēšana pēc absorpcijas maksimumu skaita, to atrašanās vietas un pat lieluma ir nepilnīga, jo krāsa ir visas absorpcijas funkcija. Nepietiekoša arī Hartley'a metode, jo arī tā nav šajā nozīmē kvantitatīva.

Mēģinājumi dot kvantitatīvu krāsas raksturojumu iesākas ļoti sen, un dažādās krāsas teorijas, „krāsu sistēmas“ un krāsu mērīšanas metodes daudz vecākas nekā spektroskopija. No krāsas teorijām Young-

Maxwell-Helmholtz'a izveidota ļoti pilnīgi, bet, pa daļai aizmirsta, nav līdz šim pielietota krāsvielu ķīmijā un piemērota koloristikas vajadzībām. Citas metodes arī nav devušas apmierinošus rezultātus un krāsu normēšana līdz pēdējam laikam nav ieviesusies praksē<sup>2)</sup>. Bet šādai normēšanai ir liela praktiska nozīme šķiedrvielu ķīmiskajā apstrādāšanā. Līdzšinējās krāsošanas vietā „pēc parauga“ stātos ar noteiktām krāsu normām skaidri definējamas noteiktas krāsas prasības, būtu sasniedzama daudz pilnīgāka nokrāsas pārbaudišana un ievērojama oikonomija krāsotavu saimniecībā. Tāpat gluži aistētiskas dabas jautājumi, kas tik ciešā sakarā ar ķīmisko tekstilrūpniecību, būtu iztirzājami ar daudz lielāku noteiktību un skaidrību, piem. jautājumi par krāsu saskaņu, kontrastu u. c. Vajadzība pēc krāsu raksturojošām normām tāpēc top arvien stiprāk sajūtama un sevišķi jaunākā laikā speciālajā literatūrā tiek bieži iztirzāta<sup>3)</sup>.

Neapšaubāmi, ka nevar būt pilnīgas noteiktības un skaidrības jautājumos par krāsoto objektu, piem. šķiedrvielu, krāsu, ja nebūs noskaidroti šie jautājumi attiecībā uz pašām krāsvielām. Ja nu kvantitatīva spektra izteiksme izsmēlot raksturo krāsu, tad arī vislietderīgāki dot krāsvielu koloristisko raksturojumu šādu spektru veidā. Pats par sevi saprotams, ka šādi spektri daudz pilnīgāki attēlo sakaru starp krāsu un būvi, ir daudz pilnīgāks krāsvielu identifikācijas līdzeklis to kvalitatīvajā analizē, nekā kvalitatīvā novērošana un bez tam dod iespēju novērtēt krāsvielas kvantitatīvi.

Praksē ne mazāk svarīgs ir jautājums par krāsvielu krāsošanas spēju; citiem vārdiem, jautājums par to, kādā attiecībā ņemamas divas krāsvielas ar praktiski līdzīgu jeb tuvu nokrāsu, lai dabūtu vienādi intensīvus krāsojumus. Pētījumu šajā virzienā ir ļoti maz. Tikai jaunākā laikā Fierz's<sup>4)</sup> un tā līdzstrādnieki izdarījuši salīdzināmus krāsojumus, lai noskaidrotu krāsvielu attiecības savā starpā no šī viedokļa. Agrākie pētnieki aprobežojās ar kvalifikāciju, ka krāsvielai piemīt stipras, vidējas jeb vājas krāsošanas spējas. Man likās, ka atkal kvantitatīvais absorpcijas spektrs var visupilnīgāk attēlot krāsvielas krāsas intensitāti un tās atkarību no struktūras.

Vēl lielākā mērā subjektīvi līdzšinējie krāsas spilgtuma un tīruma novērtējumi, un šinī jautājumā atkal gaismu ienes kvantitatīva absorpcijas spektra pētīšana<sup>5)</sup>.

Minētie apstākļi pamudināja mani ķerties pie sistēmiskas krāsvielu absorpcijas spektru kvantitatīvas izpētīšanas redzamajā spektra daļā fotometrijas ceļā.

Tā tad šī pētījuma nolūks bij — mēģināt noskaidrot kvantitatīvi izmērītā redzamā spektra, un reizē ar to, krāsas, atkarību no struktūras, un uzkrāt līdztekus datus, kas noder krāsvielu kvalitatīvai un kvantitatīvai analīzei un to kolorimetriskam raksturojumam. Šādi dati, pietiekošā daudzumā savākti, noderētu arī par materiālu struktūras jautājumu noskaidrošanai un koriģētu dažus vecākus pretrunīgus jeb kļūdainus novērojumus.

Pie lielā organisko krāsvielu skaita (praksē lietojamo ir vairāk par 2000) pacēlās jautājums par pētīšanas materiāla izvēli, jo saprotams, vienam novērotājam iespējams izpētīt tikai visu krāsvielu nelielu daļu. Vispareizākais ceļš būtu tāds, ka izietu no vienkāršākiem savienojumiem katrā krāsvielu grupā, pieturoties pie krāsvielu klasifikācijas pēc hromoforiem, un tad konstatētu šo grupu ietekmi uz absorpciju, tālāk no vienkāršiem savienojumiem pārietu, pēc iespējas pakāpeniski, uz vairāk sarežģītiem, un tā novērtētu dažādu substituentu iespaidu. No šādas kārtības tomēr bij jāatsakās, jo pirmkārt tā būtu saistīta ar grūti veicamu preparatīvu darbu: attiecīgi preparāti pa lielākai daļai bez praktiskas nozīmes un nav gatavi dabūjami. Otrkārt, attiecīgo krāsvielu rindu vienkāršākie, tā sacīt, pamata savienojumi bieži absorbē tikai ultravioletajā jeb galējā redzamajā spektra daļā, kur mērīšana ar tām metodēm, kas bij manā rīcībā, neiespējama jeb grūta un neprecīza. Tālāk, ar tādu kārtību stipri attālinātos praktiski lietojamo krāsvielu izpētīšana, kas arī nebij vēlams.

Tā tad bij jāķēras pie praktiski lietojamo krāsvielu pētīšanas. Še nu atkal bij jāprobežojas ar tiem preparātiem, kas bij man pieejami. Starp tiem bij jāizslēdz gan veselas krāsvielu grupas, gan daudzi atsevišķo grupu pārstāvji, kas dod absorpciju grūti novērojamā spektra daļā, kā piem. dzeltānas nitrokrāsvielas, difenilmetāna-, akridīna-, pirazonkrāsvielas, visās grupās dzeltānas krāsvielas, tālāk kodināmās krāsvielas, kas tikai krāsu laku veidā dod krāsainus savienojumus, tad krāsvielas, kas nešķīst ūdenī un parastos šķīdinātājos, kā kublu un sērains krāsvielas. Radās arī lielas grūtības tādu krāsvielu izpētīšanā, kuņu kvantitatīva analīze ļoti sarežģīta. Beidzot, jāizslēdz bij krāsvielas, ko krāsvielu fabrikas izlaiž tirgū kā divu jeb vairāku krāsvielu maisījumus, un tādas, par kuņu struktūru nav literatūrā noteiktu datu.

Visi šie ierobežojumi materiāla izvēlē stipri novirzīja no tādas pētīšanas kārtības, ko ieturot, varēja cerēt visdrīzāk atrast likumības pētījamās parādībās. Izpētīti katras grupas vairāki pārstāvji un



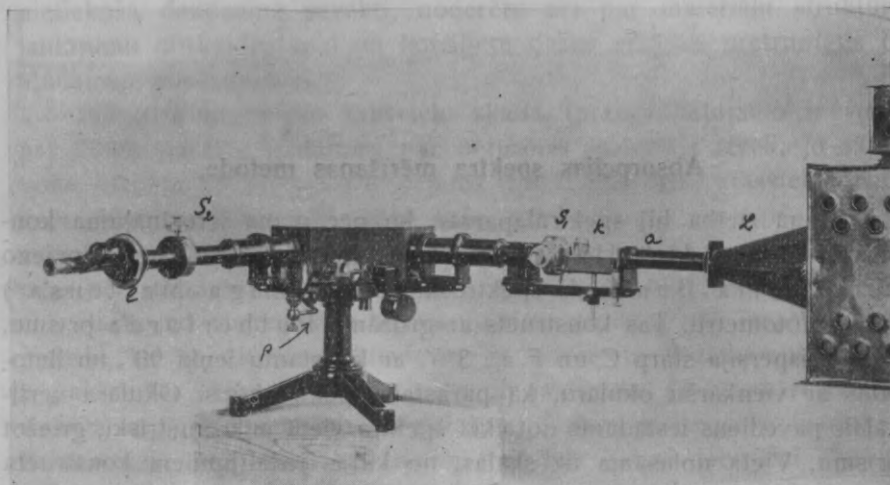
dažās grupās, kas vispilnīgāki pazīstamas ķīmiski, lielaks pārstāvju skaits, lai novērotu tajās substituentu iespaidu uz krāsu pēc iespējas pilnīgāk. Visvairāk izpētīta trifenilmetāna krāsvielu grupa, tad azokrāsvielas un, samērā nelielā skaitā, citu grupu pārstāvji.

### Absorpcijas spektra mērīšanas metode.

Manā rīcībā bij spektrālaparāts, ko pēc mana ierosinājuma konstruēja Schmidt & Haensch'a firma Berlinē. Šis aparāts apvieno Kirchhoff'a - Bunsen'a spektroskopu ar König'a - Martens'a<sup>6)</sup> spektrofotometru. Tas konstruēts ar grozāmu Rutherford'a prīsmu, kuņas dispersija starp C un F =  $3^{\circ}6'$ , ar konstantu leņķi  $90^{\circ}$ , un lietojams ar vienkāršu okulāru, kā parastais spektroskops. Okulāra vertikālais pavediens iestādāms noteiktā spektra vietā mikrometriski, griežot prīsmu. Vieta nolasāma uz skālas, no kuņas iedalījumiem konstruēta pārejas līkne uz viļņu garumiem ar dažu elementu emisijas spektru galveno līniju (Hg, Na, Li, Tl, Sr, Ba) palīdzību. Mērīšana pie natrija D līnijas iespējama ar  $0,1 \mu\mu$  noteiktību. Ja okulāru atvieto ar polārizācijas fotometru, dabūjam König-Martens'a spektrofotometru, kas atšķiras no parastā ar to, ka gaismas ieejas sprauga šē vertikāla (divas atdalītas spraugas viena virs otras) un tāpēc arī fotometrā novērojamo spektru robeža horizontāla, kamēr parasti tā vertikāla. Uz ieejas spraugu krīt divi staru kūļi, kas nāk no tā saucamā „mazā apgaismošanas aparāta“. Tā kā tie ir viens virs otra un neblakus, tad šē nav iespējama parastā absorbenta un šķīdinātāja apmaiņa un ar to neizbēgamās apgaismošanas nevienādības, trauku sienu refleksijas, to absorpcijas u. t. t. izslēgšana, bet jālieto cits mērīšanas paņēmiens.

Paralleli spektroskopa augšējai spraugai novieto uz priekšmetu stikla apgāstu kivetī ar parallelām sienām. Atstatums starp sienu iekšējām plāksnēm (d) zināms ar noteiktību līdz  $0,001 \text{ cm}$ . Kivete pildīta ar tīru šķīdinātāju. Stikliņš novietots horizontāli tā, ka ēna no tā krīt vidū starp abām spraugām. Apakšējais gaismas kūlis krīt tieši uz apakšējo spraugu. Robeža starp abiem spektriem, kas novērojami fotometra okulārā, ir gandrīz matemātiska līnija. Pieņemsim, ka abi laukumi pie  $\lambda_1$  vienādi gaiši pie leņķa  $\alpha_0$ . Tad to pašu kivetī pildām

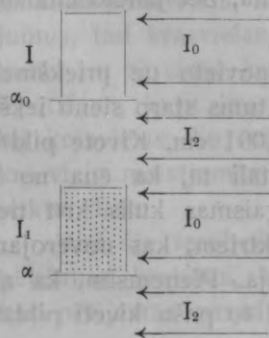
ar pētījamās vielas šķīdumu. Pieņemsim, ka pie tā paša viļņu garuma laukumi vienādi gaiši pie leņķa  $\alpha$ . Vispār jāpieņem, ka abu staru kuļu intensitāte nav vienāda.



### Spektrofotometrs.

- L — lukturis ar kondensatoru un spulczi;
- a — apgaismošanas aparāts;
- k — kivete;
- s<sub>1</sub> — priekšējā sprauga;
- s<sub>2</sub> — fotometra sprauga;
- l — limbs;
- p — prišmas skrūve.

Lai tā būtu augšējam kūlim  $I_0$ , apakšējam  $I_2$  un caur absorbentu izgājušās gaismas intensitāte I. gadījumā I, II. gadījumā  $I_1$ . Tad



$$I = I_2 \operatorname{ctg}^2 \alpha_0 \text{ un } I_1 = I_2 \operatorname{ctg}^2 \alpha; \text{ tā tad}$$

$$\frac{I_1}{I} = \frac{I_2 \operatorname{ctg}^2 \alpha}{I_2 \operatorname{ctg}^2 \alpha_0} = \frac{\operatorname{ctg}^2 \alpha}{\operatorname{ctg}^2 \alpha_0},$$

$$I_1 = I \operatorname{ctg}^2 \alpha \cdot \operatorname{tg}^2 \alpha_0.$$

Pēc Lambert'a-Beer'a likuma

$$I_1 = I 10^{-cd\varepsilon}$$

kur  $c$  — koncentrācija moli/litra;

$d$  — absorbējošas kārtas biezums cm (kivetes biezums);

$\epsilon$  — molekulāra absorpcijas konstante, pie kam

$$\epsilon = f(\lambda)$$

Divi iepriekšējie nolidzinājumi dod

$$10^{-\epsilon cd} = \text{ctg}^2 \alpha \cdot \text{tg}^2 \alpha_0 \text{ un tālāk}$$

$$-\epsilon cd = 2 \log \text{ctg} \alpha + 2 \log \text{tg} \alpha_0$$

$$-\epsilon cd = 2 [\log \text{ctg} \alpha - \log \text{ctg} (90 - \alpha_0)]$$

$$\epsilon = \frac{2 [\log \text{ctg} (90 - \alpha_0) - \log \text{ctg} \alpha]}{cd}$$

Tā kā  $\alpha_0$  mainās ar viļņu garumu  $\lambda$ , tad tas jānoteic katram viļņu garumam, kuŗam mēri  $\alpha$ . Kā vienam, tā otram leņķim ņemts vidējais rezultāts no 3 pietiekoši sakrītošiem iestādījumiem. Tā tad katram  $\lambda$  vajadzīgi vismaz 6 iestādījumi. Leņķi noskaitīti ar noteiktību līdz 10'. Fotometra limbs iedalīts veselos grados, tā kā minūtes noskaitāmas ar acumēru, kā  $\frac{1}{6}$  iedalījuma. Šāda noskaitīšana ērtāka kā 0,1°, jo vieglāka pāreja uz trigonometriskām funkcijām tabulās.

Gaismas avots vajadzīgs spēcīgs, jo citādi galējās, sarkanā un violetā, spektra daļas ir pārāk tumšas un mērišana kļūdaina. 250 W projekcijas spuldzes vertikālie kvēlpavedieni ar kondensatoru projektējas uz apgaismošanas aparāta matstikla lodziņu, un tas — ar lēcām uz priekšējo spraugu. Spuldze iebūvēta kamerā, lai telpa būtu tumša. Priekšējās spraugas platums bij galējā sarkanā daļā 0,2 mm, vidējā 0,05 mm un galējā violetā līdz 0,5 mm. Pakāļējās (fotometra) spraugas platums bij 0,1—0,5 mm. Strādājot tumšā istabā visi noskaitījumi izdarīti ar mazas lampiņas palīdzību, kas aptīta ar biezu melnu papīri ar mazu lodziņu vienā pusē, lai lampiņu aizdedzot, aci nekristu tiešā gaisma un to neapžilbinātu.

Kivetes lietoju C. Zeiss'a firmas, izgatavotas no cauruļu atgriezumiem, kuŗiem piekausēti paralēli spoguļa stikla lodziņi. Viena mala kivetēi nogriezta un noslipēta; pretējā mazliet noslipēta tā, ka kivetēi var nostādīt uz horizontālas plāksnes ar apakšu, jeb otrādi apgrieztu — ar virsu. Kivetes noder ūdens šķīdumiem un arī visiem organiskiem šķīdinātājiem, skābēm un vājam sārnam, koncentrētu sērskābi neizsleđzot. Tā ir liela priekšrocība, salīdzinot ar parastām ķītetām jeb limetām, kuŗām lietošana stipri ierobežota.

Sevišķi liela nozīme ir tam apstāklim, ka kivetes iekšpuse nesatur blāvi slipētu virsmu. Dažu vecāku konstrukciju absorpcijas trauku defekts ir tas, ka tie satur blāvus slīpējumus, kuŗu virsma ievērojamā daudzumā adsorbē krāsvielas no šķīduma, tā kā stāvēt krāsvielas koncentrācija manāmi krīt, un reizē ar to gaismas absorpcija. Šis apstāklis bieži nav pamanīts un ir bijis par iemeslu daudzu agrāko novērojumu kļūdām.

Kausēto absorpcijas trauku priekšrocība vēl ir tā, ka viņi viegli un pilnīgi iztīrījami un izžāvējami ar spirtu un aiteru. No otras puses, šādus traukus nav iespējams izgatavot tā, ka lai paralēlo sienu atstatums būtu apaļš skaitlis jeb starpību varētu ignorēt. Tas rada dažas neērtības rezultātu aprēķināšanā. Strādāju ar kivetēm ar apm. 2; 1; 0,5; 0,25 un 0,1 cm sienu atsatumu.

Parasti mēriju absorpciju, sākot no garākiem viļņiem, sākot ar  $\lambda = 720 \mu\mu$ . Mērit aiz šās robežas nav vairs lietderīgi, jo kļūdas ļoti lielas, un šie viļņi fizioloģisko krāsu iespaido maz acs mazās jūtības dēļ šajā spektra rajonā. Mērījumiem līdz  $700\mu\mu$  noteiktība maza, tāpat aiz  $430 \mu\mu$ . Mēriju sistematiski ik pa  $10\mu\mu$ .

Izrādījās, ka tādos gadījumos, kur absorpcija ļoti stipra, tā tad  $\alpha$  liels un tuvs  $90^\circ$  pirmā kvadrantā, fōtometrā novērojamās divas pusripas ir dažādas nokrāsas, kas stipri apgrūtina vienādības iestādīšanu un padara mērījumus maz noteiktus. Šis apstāklis izskaidrojams ar lielo aparātā ieplūstošās gaismas daudzumu, kas reflektēdamies sarežģītajā aparāta iekārtā dod sānu apgaismojumu ar citādu nokrāsu. Šo traucējumu izdevās lielā mērā izslēgt un mērīšanas rezultātus ievērojami uzlabot, lietojot gaismas filtrus, kas pēc iespējas absorbē visus starus, izņemot pašreiz novērojamo rajonu. Strādāju ar 4 filtriem; sarkanā galā ar sarkanu līdz  $600 \mu\mu$ , ar zaļu no  $600-510 \mu\mu$ , zaļganzilu (kivete ar piesātinātu  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  šķīdumu ūdenī) no  $510-450 \mu\mu$  un zilu (kivete ar  $\text{CuO}$  šķīdumu ammonjakā) līdz  $405 \mu\mu$ . Pirmie divi filtri bij „A g f a”s trīskrāsu fotografijā lietojamie želatīna filtri.

Izejot no katrām  $\lambda$  ik pa  $10 \mu\mu$  atrastiem  $\alpha_0$  un  $\alpha$ , aplēsti attiecīgie  $\epsilon$ . Tie savukārt dod iespēju uzzīmēt katrai krāsvielai ipatņejo līkni  $\lambda, \epsilon$  sistēmā, kas izsmēlot kolorimetriski raksturo katru krāsvielu.

Teoretiski būtu viena alga, kādas koncentrācijas šķīdumā mērit absorpciju. Praktiski ir zināmi optimalie apstākļi, kādos sasniedzama lielākā noteiktība. Ja absorpcija maza un  $\alpha_0$  un  $\alpha$  tuvi  $45^\circ$ , tad noteik-



tība maza. Tā, piem. ja koncentrācija  $c = 10^{-5}$  moli/litrā,  $\alpha_0 = 44^\circ 50'$  un  $\alpha = 45^\circ 10'$  un kārtas biezums  $= 1$  cm, tad molekularā absorpcijas konstante

$$\varepsilon_\lambda = \frac{0,0051 + 0,0051}{10^{-5} \cdot 1} = 1020$$

Ja novērošanas kļūda būs  $\pm 10'$ , tad šajos apstākļos rezultātu kļūda var būt 100%. Absorpcijai pieaugot aug  $\alpha$  un relatīvā kļūda mazinās. Pie ļoti lieliem leņķiem atkal noteiktība ir maza. Relatīvā kļūda gan šē mazāka, bet absolūtā liela. Vislabākie rezultāti sasniegti, kad  $\alpha$  ir starp  $55^\circ - 80^\circ$ . Lai dabūtu šādus noskaitījumus vai nu jāizvēlas piemērota koncentrācija, ja kārtas biezums ( $d$ ) paliek nemainīts, jeb arī jāmaina  $d$ , ja  $c$  pastāvīgs. Šādas maiņas pielaižamas tikai tad, ja pētījamās vielas absorpcija stingri seko Lambert'a-Beer'a likumam. Agrākie pētījumi šē devuši pretrunīgus rezultātus. Attiecoties uz kārtas biezuma maiņu jaunākie rūpīgi izvestie pētījumi liek domāt, ka Lambert'a likums stingri pareizs<sup>7)</sup>. Tā tad vislietderīgāki būtu optimālo novērošanas apstākļu sasniegšanai izvēlēties piemērotu kārtas biezumu. Maksimālais kārtas biezums, kādu es varēju sasniegt ar savu iekārtu (lietojot tā saucamo „mazo apgaismošanas aparātu“), bij 7—8 cm. Bet ja ņem absorpcijas traukus ar maināmu sienu atstatumu (Baly kivetī), tad rodas grūtības noteiktā šī atstatuma izmērīšanā. Ja absorpcijas trauku kārtas biezums pastāvīgs, tad vajaga liela skaita šādu trauciņu. Ja nu absorpcijas konstante mainās ar koncentrāciju, tad visa absorpcijas līkne pareiza tikai vienai noteiktai koncentrācijai. Pētījumi par koncentrācijas iespaidu uz  $\varepsilon$  noveduši pie tāda vispārēja slēdziena: ja koncentrācijas maiņa saistīta ar vielas ķīmiskām pārvēršanām šī vārda plašākā nozīmē (ieskaitot hidratāciju, solvātāciju, dispersitātes maiņu u. t. t.), tad iespējama arī absorpcijas konstantes maiņa. Savos pētījumos atkāpšanos no Beer'a likuma dažos gadījumos gan novēroju, bet tā atradās iespējamo jau atzīmēto mērīšanas kļūdu robežās, tā tad var arī būt tikai šķietama. Var pieņemt, ka samērā nelielu koncentrāciju robežās (mērīts tika starp  $c = 10^{-5} - 10^{-3}$  moli/litrā) absorbcija ( $\varepsilon_\lambda$ ) metodes kļūdas robežās konstanta.

Tā kā selektīvās absorpcijas gadījumā  $\varepsilon = f(\lambda)$ , tad optimālie mērīšanas apstākļi dažādos spektra rajonos dažādi. Sakarā ar to vājas absorpcijas rajonos novēroti lielākas koncentrācijas šķīdumi biežākā kārtā, lielākas absorpcijas rajonos citādi, pie kam absorpcijas konstante

ņemta vidējā no 2 jeb 3 mērījumiem labvēlīgos apstākļos, t. i. pie  $\alpha$  starp  $55^\circ$ — $80^\circ$ . Atsevišķos gadījumos, kur apstākļi citādi neatļāva, bij jāprobežojas arī ar vienu mērījumu.

Šādā ceļā nosacītās absorpcijas konstantes vispār spektram, t. i.  $\epsilon = f(\lambda)$ , atzīmētas tabulā jeb ar likni izteiktas, ir katras krāsvielas šķīduma pētīšanas rezultāts, no kuŗa atvasinās visas šī šķīduma kolorimetriskās īpašības. Pašai šai konstantei ir noteikta fiziska nozīme.

$\frac{1}{\epsilon_\lambda}$  ir tāds šķīduma ( $c = 1$  mols/litrā) kārtas biezums, kas absorbentā ieejošās gaismas intensitāti pie viļņu garuma  $\lambda$  pamazina 10 kārt. Lai gan šāda  $\epsilon$ -likne jau dod zināmu jēdzienu par šķīduma krāsu, tomēr krāsa acs uztverē tieši atkarīga no tās gaismas, kādu laiž cauri šķīdums. Šī gaisma nu ir  $\epsilon$  funkcija. Kā redzējam caurizgājušās gaismas intensitāte

$$I_1 = I_0 10^{-cd\epsilon} = I_0 \operatorname{ctg}^2 \alpha \cdot \operatorname{tg}^2 \alpha_0.$$

Absorbētā gaisma A tā tad

$$A = I_0 - I_1 = I_0 - I_0 \operatorname{ctg}^2 \alpha \operatorname{tg}^2 \alpha_0; \text{ ja pieņemsim } I_0 = 1, \text{ tad} \\ A = 1 - I_1.$$

Šī absorbētā gaismas daļa atkarīga no koncentrācijas un kārtas biezuma, t. i.  $cd$ , un ja pieņemam  $d$  konstantu (zemāk visur  $d$  pārreķināts par 1 cm), tad no koncentrācijas.

Ordinātu atgriezumī diagrammās (1.—4. tab.), skaitot no augšas ( $1 - A$ ), izteic caurlaistās gaismas intensitāti katrā spektra vietā. Tādas liknes tā tad ir pilnīgs caurlaistās gaismas attelojums un objektīvi noteic caurlaistās gaismas krāsu, neatkarīgi no ieejošās gaismas dabas un intensitātes un neatkarīgi no uztverošās acs individuālām īpašībām. Dažādām koncentrācijām aplēstas šādas intensitātes liknes raksturo krāsas atkarību no koncentrācijas un nokrāsas maiņu ar koncentrācijas maiņu. Tabulās un diagrammās (1.—4. tab.) absorbētā gaisma apzīmēta % no ieejošās un atzīmēta 3 koncentrācijām  $c = 10^{-3}$ ,  $10^{-4}$  un  $10^{-5}$  moli/litrā.

#### Krāsvielu koncentrācijas noteikšana.

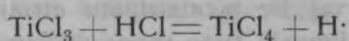
Vispareizāki butu izpētīt ķīmiski tīru krāsvielu spektrus. Tad nebūtu arī grūti pagatavot noteiktas koncentrācijas šķīdumus. Tādu preparātu tirgū, ar retiēm izņēmumiem, nav. To pagatavošana no

techniskiem produktiem rada bieži lielas grūtības. Visos gadījumos jāpārlicinās, ka preparāti tiešām ķīmiski tīri. Tā kā lielākā daļa no tiem ir sāļi, kuņu kušanas temperatūra ļoti augsta, un arī ar citām vienkāršām metodēm nevar pārbaudīt, vai vielas tīras, tad bij jāķeras pie kvantitatīvas analīzes. Dažos gadījumos tā izdarīta elementāranalīzes veidā, noteicot vienu elementu, piem. N jeb S, vai arī metālu sulfoskābju sāli.

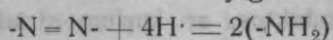
Lielākā daļa krāsvielu izpētīta tomēr maisījumā ar citām bezkrāsainām vielām, galvenā kārtā minerālsāļiem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ . Vairākos gadījumos pārbaudīts, vai šie piemaisījumi atstāj manāmu iespaidu uz spektru. Salīdzinot ķīmiski tīras vielas spektru ar tādu, kas satur noteiktus piemaisījumus, mērijama starpība netika novērota. Jāpiezīmē, ka tehniskajos produktos, ar kuņiem strādāju, minerālvielu bij līdz 50%. Tā kā maksimālā krāsvielu koncentrācija bij  $10^{-3}$  moli/litrā, tad piemaisījumu bij tik niecīgs daudzums šķīdumā, ka grūti arī būtu sagaidīt to ietekmi uz absorpciju, jo šīm vielām pašām redzamā daļā absorpcijas nav. Viņas varētu tikai iespaidot netieši spektru, izsaucot pārmaiņas ar krāsvielām, piem. mainot to disperģitātes pakāpi, kam pie tik vājam koncentrācijām maz varbūtības. Šādu uzskatu arī pastiprināja daži mēģinājumi. Techniskā krāsviela apstrādāta ar spirtu, kuņā krāsvielu neorganiskie piemaisījumi šķīst maz. Spirta ekstrakts ietvaicēts, izšķīdināts ūdenī, atšķaidīts līdz vajadzīgai koncentrācijai un izmērīts spektrs, kas salīdzināts ar šādi neapstrādātas krāsvielas spektru vienādā koncentrācijā, ņemot vērā tīru krāsvielu. Visos gadījumos atrasti noteiktības robežās sakrītoši rezultāti.

Daudz svarīgāka nozīme bij kvalitatīvai analīzei, lai pārlicinātos, vai preparāti nesatur krāsainu piemaisījumu, jo tehniskās krāsvielas bieži satur citu krāsvielu piemaisījumus, kas piejauktas niansēšanai. Visas izpētītās krāsvielas pārbaudītas ar parastām metodēm, — izšķiežot tās pulverī uz saslapēta filtpapīra, kā arī uz porcelāna plāksnes, saslapētas ar koncentrētu sērskābi, un novērojot, vai visi plankumiņi, kas rodas, vienādas krāsas. Talāk visas krāsvielas, kas netika tīrītas ar pārkristalizēšanu, izšķīdinātas un pārbaudītas vājos šķīdumos ar Goppelsroeder'a kapillāranalīzes metodi. Zināmu garantiju par to, ka krāsvielas nav maisījumi, deva arī tas, ka krāsvielu fabrikas man laipni atsūtīja preparātus, neievēdot ar nodomu piemaisījumus. Izvairījos arī no krāsvielām, kuņas sintezējot, var rašties vairāki krāsaini reakcijas produkti.

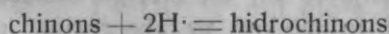
Tajos gadījumos, kur tika pētītas krāsvielas ne ķīmiski tīru preparātu veidā, koncentrācija noteikta titrējot ar  $\text{TiCl}_3$  skābā vidē. Šo metodi pirmie izstrādāja E. Knecht's un Hibbert's un pārbaudīja un tālāk izveidoja Salvaterra<sup>8)</sup>, Calcott's un English's u. c. Literatūra par šo metodi jau sakopota [Helv. 7, 510 (1924)]. Metode pamatojas uz novērojuma, ka dažu grupu krāsvielas skābā vidē ar  $\text{TiCl}_3$  kvantitatīvi reducējas līdz bezkrāsainiem jeb citas krāsas produktiem, tā ka reakcijas beigas skaidri novērojamas. Reducēšanas reakcijas schēmatiski izteic šādi vienkārši nolidzinājumi:



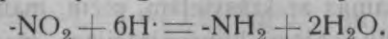
Azogrupas reducēšanai vajaga tā tad 4 molekulu  $\text{TiCl}_3$ :



Chinona grupa reducējas ar 2 molekulām  $\text{TiCl}_3$ :



Nitrogrupai vajadzīgas 6 mol.  $\text{TiCl}_3$ :



Titrē sasildītus šķīdumus. Titāna chlōridu tur ūdenraža atmosfairā zem neliela spiediena, lai novērstu oksidēšanos. Kolbu ar titrējamo šķīdumu savieno ar aizbāzni ar bireti un pirms titrēšanas sākuma, kā arī pa tās laiku, vada cauri  $\text{CO}_2$ , no kuņas izmazgāts O ar ferro-sulfāta, kalija-natrija tartrāta un ammonija karbonāta šķīdumu. Titrē karstus šķīdumus. Titru uzstāda ar 0,1 *n* ferrisāli un laiku no laika pārbauda. Parasti titrē krāsvielas spirta-alkohola šķīdumā, kuņā ievēd vēl zināmu daudzumu natrija tartrāta jeb K-Na-tartrāta šķīduma, lai krāsas maiņa titrēšanas beigās būtu pietiekošši asa. Koncentrācija, spirta un ūdens attiecības, kā arī tartrāta daudzums katrā atsevišķā gadījumā jāuzmeklē optimālie. Dažos gadījumos tieši titrējot nevar pietiekoši asi novērot krāsas maiņu. Tādos gadījumos var sasniegt labus rezultātus, papriekš pielejot  $\text{TiCl}_3$  pārākumā un tad titrējot atpakaļ ar zināmās koncentrācijas tādas krāsvielas šķīdumu, kas dod asu krāsu pāreju, piem. metilēnzilās šķīdumu, kuņa attiecība pret  $\text{TiCl}_3$  iepriekš noteikta. Atradu, ka dažos grūtos gadījumos vēl labākus rezultātus var sasniegt ar citām viegli reducējamām krāsvielām, piem. vilnas zaļo S [G] (Wollgrün S [G]).

Parasti noteiktas koncentrācijas šķīdumu sagatavošanas gaita bij šāda. Pēc krāsvielas kvalitatīvas analīzes ar noteiktību līdz 0,01 g



nosvērtais krāsvielas daudzums izšķīdināts karstā destillētā ūdenī. Šķīdums atdesēts, nofiltrēts, uzpildīts mērkolbā līdz noteiktam tilpumam. Titrēšanai ar pipeti nomērīti 25—100 cm<sup>3</sup>, skatoties pēc pirmās aptuvenās titrēšanas rezultātiem. Pielietots 0,5—1 tilpuma etilalkohola un 0,5—1 tilpuma 25% nātrija tartrāta šķīduma. Ja titrēšanas robeža nav asi novērojama, TiCl<sub>3</sub> pielietots pārākumā, un tad ar pipeti pielietots 20—25 cm<sup>3</sup> zināmas koncentrācijas metilēnzilas jeb vilnas zaļās S šķīduma, un titrēts atpakaļ līdz krāsas maiņai. Izejot no titrēšanas rezultātiem aprēķināts, cik cm<sup>3</sup> šāda šķīduma jāatšķaida līdz 100 cm<sup>3</sup>, lai dabūtu 10<sup>-3</sup> moli/litrā šķīdumu. Šādējādi noteicot koncentrāciju, atkrit jautājums par to, vai krāsvielas ir brīvas skābes (piem. sulfonskābes), jeb to sāļi.

Ja a cm<sup>3</sup> ir titrēšanai ņemtais krāsvielas šķīduma tilpums, b cm<sup>3</sup> reducēšanai vajadzīgs TiCl<sub>3</sub> tilpums, kas ir t-normāls un k vienas molekulas krāsvielas reducēšanai vajadzīgais TiCl<sub>3</sub> molekulu skaits, tad  $x = \frac{a \cdot k}{10 \cdot b \cdot t}$  cm<sup>3</sup> krāsvielas šķīduma, atšķaidīti līdz 100 cm<sup>3</sup>, dod koncentrāciju = 10<sup>-3</sup> moli/litrā.

Tālākā atšķaidīšana (līdz 10<sup>-4</sup> mol. l<sup>-1</sup>) notika, iemērijot ar pipeti 10 cm<sup>3</sup> šā šķīduma 100 cm<sup>3</sup> mērkolbā un uzpildot ar ūdeni līdz 100 cm<sup>3</sup>, un tāpat tālāk līdz 10<sup>-5</sup> mol. l<sup>-1</sup>.

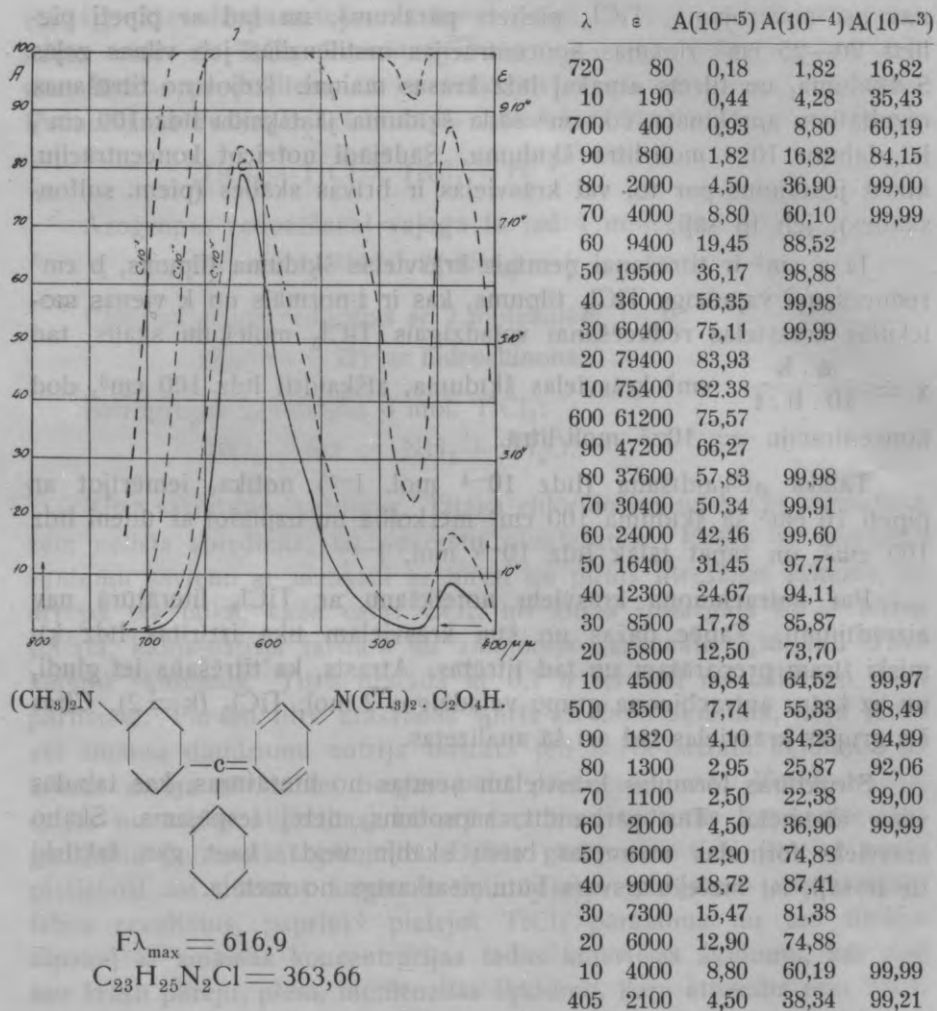
Par antrachinona krāsvielu noteikšanu ar TiCl<sub>3</sub> literatūrā nav aizrādījumu. Tāpēc dažas no šīm krāsvielām tika iztīrītas līdz ķīmiski tīram preparātam un tad titrētas. Atrasts, ka titrēšana iet gludi, un uz katru antrachinona grupu vajadzīgas 2 mol. TiCl<sub>3</sub> (k=2). Citas šīs grupas krāsvielas tad arī šā analizetas.

Struktūras formulas krāsvielām ņemtas no literatūras, kas tabulās visur atzīmēta. Tās pārbaudīt, saprotams, nebij iespējams. Skābo krāsvielu formulas atzīmētas brīvu skābju veidā, kaut gan faktiski tie ir sāļi, lai molekulārsvars būtu neatkarīgs no metāla.

## 1. tabula.

Simm. tetrametil-p-aminofuksonimonijs oksalāts.

Malachitgrün crist. [A] ŠVII 754.

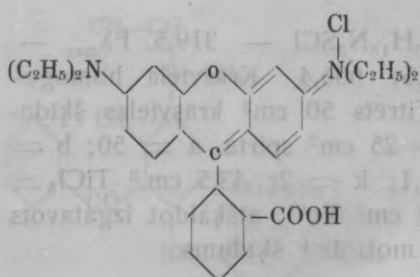


Krasviela kristallizējot iztīrīta ķīmiski tīra. Ar Kjeldāla metodi atrasts N = 6,29%, aplēsts — 6,09%. Pagatavots  $10^{-3}$  mol.  $l^{-1}$  šķīdums. Absorpcija izmērīta tīrītam produktam un tehniskam, atrasta vienāda.  $S = 5,7722$ ;  $l = 72,7$ ;  $l_2 = 55,0$ ;  $l_{10} = 135$ .

## 2. tabula.

Tetraetilrodamina chlōrīds.

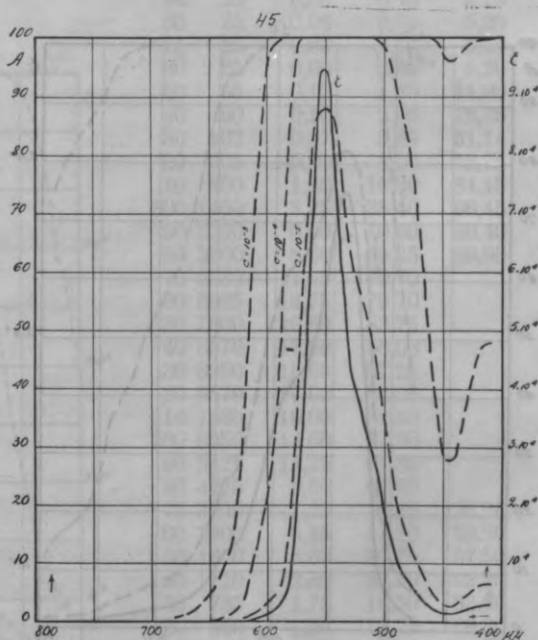
Rhodamin B [B] ŠVI 573.



$C_{28}H_{31}N_2ClO_3 = 478,72$ ;  $F\lambda_{max} =$   
 $= 555,0$ ;  $517,0$ . Fabrikas preparāts  
 divreiz pārkristalizēts no spirta. Ar  
 Kjeldāla metodi atrasts N—5,86%  
 (teor. N—5,85%). Krāsviela anali-  
 tiski tīra. S = 4,5663.  $l = 48,54$ ;  $l_2 =$   
 $= 26$ ;  $l_{10} = 113$ .

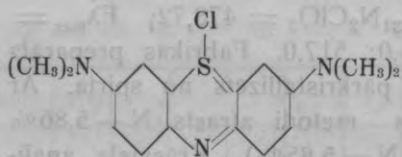
$\lambda$   $\epsilon$  A(10<sup>-5</sup>) A(10<sup>-4</sup>) A(10<sup>-3</sup>)

720	0,17	1,60	14,89
10			
700	0,46	4,50	36,90
90	1,37	12,90	74,88
80	3,62	30,82	97,49
70	5,81	45,05	99,75
60	20,57	90,00	99,99
50	57,15	99,98	
40	84,86	99,99	
30	88,65		
20	80,05		
10	44,10	63,78	
500	34600	54,92	99,97
90	28000	47,52	99,84
80	18000	33,93	98,42
70	10000	20,57	90,00
60	7500	15,86	82,22
50	4700	10,26	66,12
40	2400	5,38	42,46
30	1400	3,20	28,55
20	1400	3,20	28,55
10	2100	4,72	38,84
405	20	2750	6,14
	10	2800	6,36
			48,12
			99,86



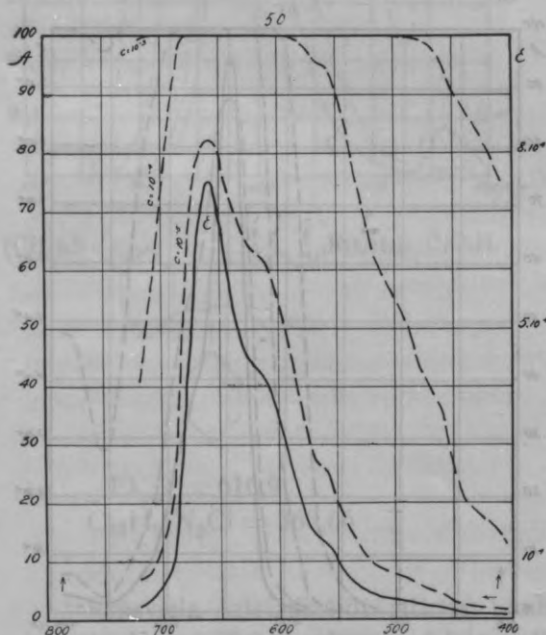
## 3. tabula.

Tetrametildiaminofenaztionija chlōrīds.  
Methylenblau [M] ŠVI 559.



$C_{16}H_{18}N_3SCl$  — 319,5.  $F\lambda_{max}$  —  
— 667,5; 606,4. Krāsviela homoge-  
na. Titrēts 50 cm<sup>3</sup> krāsvielas šķīdu-  
ma + 25 cm<sup>3</sup> spirta. a = 50; b =  
= 24,1; k = 2; 43,5 cm<sup>3</sup>  $TiCl_3$  =  
= 50 cm<sup>3</sup>  $Fe'''$ ; atšķaidot izgatavots  
10<sup>-3</sup> mol. l<sup>-1</sup> šķīdums.

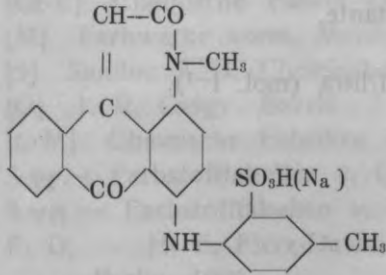
S = 5,9945. l = 79,93;  
l<sub>2</sub> = 75; l<sub>10</sub> = 150.



$\lambda$	$\epsilon$	A(10 <sup>-5</sup> )	A(10 <sup>-4</sup> )	A(10 <sup>-3</sup> )
720	2300	5,20	41,00	99,50
10	3600	8,00	56,35	99,98
700	6140	13,25	75,70	
90	11200	22,75	92,40	
80	39000	59,25	99,99	
70	67000	78,60		
60	75000	82,25		
50	66000	78,10		
40	53700	71,00		
30	45600	65,00		
20	43000	52,85		
10	40700	61,00		
600	34400	54,70	99,97	
90	26500	45,70	99,77	
80	19000	35,50	98,75	
70	14000	27,60	96,00	
60	13000	25,90	95,00	
50	9820	20,20	89,60	
40	7420	15,70	81,90	
30	5470	11,80	71,60	
20	4300	9,40	62,85	
10	3800	8,35	58,30	
500	3450	7,60	54,80	
90	3070	6,80	50,70	99,98
80	2500	5,60	43,75	99,68
70	2200	5,00	39,75	99,37
60	1900	4,25	35,50	98,75
50	1300	2,95	25,90	95,00
40	1000	2,25	20,50	90,00
30	900	2,00	18,75	87,40
20	800	1,80	16,75	84,15
10	700	1,60	14,90	80,00
405	600	1,40	12,90	75,00

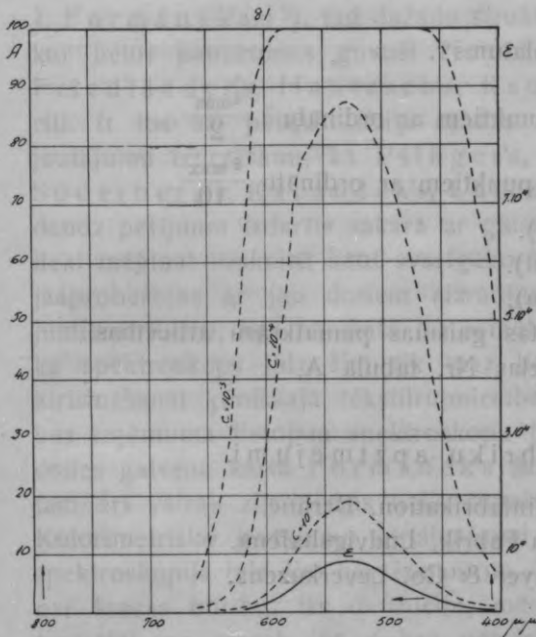
## 4. tabula.

Metiltolilamidoantrachinonpiridonsulfoskābe.  
Alizarinrubinol R [By].



$C_{24}H_{17}N_2SO_5 = 445,2$ . Krāsviela homogēna. Divreiz parkristalizēta no ūdens. Noteikts N ar Kjeldāla metodi. Saturs atbilst ķīmiski tīram preparātam. Sakrītoši rezultāti dabūti, titrējot ar  $TiCl_3$  (25  $cm^3$  krāsvielās šķīduma + 25  $cm^3$  spirta + 12,5  $cm^3$  Natartrata) un pieņemot koeficientu  $k = 2$ .

$S = 0,8907$ .  $l = 100,0$ ;  
 $l_2 = 90$ ;  $l_{10} = 180$ .



$\lambda$	$\epsilon$	$A(10^{-5})$	$A(10^{-4})$	$A(10^{-3})$
720				
10				
700	20	0,05	0,50	4,50
90	25	0,06	0,55	5,20
80	25	0,06	0,55	5,20
70	25	0,06	0,55	5,20
60	25	0,06	0,55	5,20
50	55	0,12	1,25	11,90
40	90	0,20	2,05	18,75
30	162	0,37	3,65	31,14
20	385	0,90	8,50	58,75
10	800	1,80	16,80	84,15
600	1450	3,25	28,40	96,45
90	2230	5,00	40,20	99,40
80	3900	8,60	59,25	99,99
70	5330	11,55	70,70	
60	6925	14,75	79,70	
50	7900	16,60	83,75	
40	8570	17,90	86,00	
30	8950	18,60	87,25	
20	8570	17,90	86,00	
10	7580	16,00	82,50	
500	6550	14,00	77,90	
90	5425	11,75	71,30	
80	4275	9,50	62,60	
70	3290	7,25	53,10	98,96
60	2300	5,15	41,10	99,50
50	1600	3,60	30,75	97,50
40	1110	2,50	22,50	92,25
30	785	1,75	16,50	83,60
20	520	1,25	11,25	69,25
10	410	0,95	9,00	61,10
405	300	0,70	6,75	50,00



## Teorētiskais pārskats.

## Apzīmējumi\*).

$\lambda$  — viļņu gaņums  $\mu\mu$ .

$\epsilon = f(\lambda)$  — molekulārā absorpcijas konstante.

A — absorbētā gaisma % no ieejošās.

c — koncentrācija  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$  moli/litrā (mol. l<sup>-1</sup>).

d — absorbējošās kārtas biezums cm.

I — gaismas intensitāte.

$\epsilon_{\max}$  — maksimālā absorpcijas konstante.

$\lambda_{\max}$  — maksimuma vieta spektrā.

M — molekulārsvars.

$S = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \epsilon d\lambda$  — absorpcijas konstantes liknes laukums.

$E_\lambda$  — enerģijas sadalījums.

$J_\lambda$  — acs jūtība.

a — cm<sup>3</sup> krās vielas šķīduma; b — cm<sup>3</sup> TiCl<sub>3</sub>, t — reizulis (tabulās).

$I = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \epsilon d\lambda}{\epsilon_{\max}}$  — absorpcijas „platums“.

$I_2$  — atstatums starp  $\epsilon$  liknes punktiem ar ordinātu  $\frac{\epsilon_{\max}}{2}$ .

$I_{10}$  — atstatums starp  $\epsilon$  liknes punktiem ar ordinātu  $\frac{\epsilon_{\max}}{10}$ .

p — krāsas pilnums (Sättigung).

g — krāsas gaišums (Helligkeit).

n — nokrāsa (viļņu gaņumos  $\mu\mu$ ).

s, z, v — sarkanās, zaļās, violetās gaismas pamatkrāsu attiecības.

[N], kur N = 1—83 — krās vielas Nr. tabulā A.

## Krās vielu fabriku apzīmējumi.

[A] Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlinē.

[B] Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludvigshafenā.

[By] Farbenfabr. vorm. Fr. Bayer & Co, Leverkusenā.

\*) Dažādo lielumu sakarība paskaidrota eksperimentālajā nodaļā ar konkrētu piemēru. Sk. lpp. 323 u. t.

- [C] Leopold Casella & Co, Frankfurtē u/Mainas.  
 [J] Gesellschaft für chem. Industrie, Bazelē.  
 [CN] Comp. Nation. de Mat. color., Parīzē.  
 [DH] Durand, Huguenin & Co, Bazelē.  
 [Gr-E] Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurtē.  
 [M] Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchstē.  
 [S] Sandoz A.-G. Chemische Fabrik, Bazelē.  
 [G] J. R. Geigy, Bazelē.  
 [t. M] Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter-Meer.  
 Š VI — Farbstofftabellen v. Gustav Schulz, 6. izdevums.  
 Š VII — Farbstofftabellen v. Gustav Schulz, 7. izdevums.  
 F. D. — H. E. Fierz-David, Künstliche organische Farbstoffe,  
 Berlin, 1926.  
 F — J. Formánek u. E. Grandmougin, Untersuchung und Nachweis  
 organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege, Berlin,  
 1908/27.

Ievadā jau bija atzīmēts, ka krāsvielu spektri līdz šim pētīti visvairāk analītiskiem mērķiem, pie kam še vislielākie nopelni pieder J. Formánek'am<sup>9)</sup>, tad dažādu struktūras jautājumu noskaidrošanai, kur lielus panākumus guvuši Hartley's, Baly's, Kehrman'n's, Friedländer's, Hantzsch's, Kauffmann's, Ley's un daudzi citi. Ir tos arī pētījuši fiziķi sakarā ar atomfizikas un fotoķīmisko jautājumu iztīrīšanu, kā Pflüger's, Plotnikow's, Lazareff's, Söderberg's, Kalandek's, Luther's un citi, tāpat jaunākā laikā daudz pētījumu izdarīts sakarā ar gaismas filtru izveidošanu. Še būtu lieki mēģināt uzskaitīt kaut svarīgāko literātūru par šo jautājumu, bet jāprobežojas ar jau dotiem aizrādījumiem par literatūras uzskaitījumiem. Katru, kas pārskata tur minēto autoru darbus, pārsteidz tas, ka spektroskops līdz šim tik maz lietots kolorimetrisko jautājumu atrisināšanai ķīmiskajā tekstilrūpniecībā. Šajā nozarē redzam gandrīz bez izņēmuma lietojam spektroskopu tikai kvalitatīvai analīzei, pateicoties galvenā kārtā Formánek'a fundamentālajam darbam, un pie tam arī vairāk zinātniskās nekā rūpniecības uzņēmumu laborātorijās. Kolorimetrisko jautājumu atrisināšanai tekstilķīmijā, cik man zināms, spektroskopija līdz šim nav izmantota. Tajā pašā laikā mēs redzam, ka par krāsas būtību, tās definīciju, mērīšanu, normēšanu koloristi interesējas ne mazāk, kā dabas pētnieki, fiziķi, fiziologi, filosofi un mākslinieki, — kas arī viegli saprotams, jo krāsas reproducēšanas uz-

devumi, jautājumi par krāsas spilgtumu, intensitāti, dažādu krāsu attiecībām, to saskaņu jeb harmoniju ietilpst kolorista ikdienišķā darbā. Tāpēc ir pilnīgi normāla parādība, ka krāsas problēmu ļoti pamatīgi pēta arī koloristi, un mēs redzam, ka vairākas krāsu apzīmēšanas, izteiksmes un mērīšanas metodes devuši koloristi, kā piem. Rosenstiehl's, Kallab's, K. Meyer's, Chevreul's, M. Becke u. c. Pārskatu par šiem darbiem dod P. Kraiss<sup>10</sup>), kas tomēr konstatē, ka līdzšinējās krāsas izteiksmes un mērīšanas metodes neapmierina. Spēcīgu impulsu šī jautājuma tālākvirzīšanai un attiecīgu metožu veidošanai jaunākā laikā devis W. Ostwald's<sup>11</sup>), kuŗa autoritāte, populārizatora spējas un viņa dotās metodes vienkāršība šajā virzienā stipri savilņojuši koloristu pasauli, un laikam vēl nekad viņu aprindas ar šiem jautājumiem nav tik plaši nodarbojušās, kā pēc Ostwald'a krāsu mācības publicēšanas. Bet visās šīs krāsu mācības un sistematizēšanas mēģinājumi it kā ar nodomu izvairās no krāsvielu jeb krāsoto ķermeņu absorpcijas spektra, kas kā pilnīgākais zināmās gaismas parādības izteiksmes veids, liktos, dabīgi būtu ņemams par kolorimetrisko jautājumu iztirzāšanas bazi. Domāju, ka tāda novēršanās no spektra nav izskaidrojama tikai ar metodikas vēsturisko attīstības gaitu, vai ar to, ka fiziskās metodes praktiskiem tekstilķīmiķiem samērā svešas, un ka metodes komplicētas, jeb aiz vēl bieži sastopamiem praktiķu aizspriedumiem pret zinātnes metodēm, jo tad jau mēs tomēr redzētu pielietojam tās zinātniskās laboratorijas. Grūtības, man liekas, šē rada pāreja no spektra uz krāsu, kas psiholoģiski nav vienkārša.

Krāsa kā fiziska parādība ārpus novērotāja acs neeksistē. Ir tikai dažādi saliktas gaismas, kuŗās noteiktā attiecībā ir dažādas frekvences enerģija. Šo enerģijas sadalījumu dotajā gaismā izteic spektrs kā frekvences jeb viļņu gaŗuma funkcija. Katram spektram atbilst viena gaisma, kas normālā acī izsauc vienu sajūtu; to sauc par krāsu\*). No otras puses dažāda spektrālā sastāva gaismas var izsaukt vienu un to pašu sajūtu — krāsu, un teorētiski ņemot, vienu un to pašu krāsu var dabūt ar bezgalīgi lielu skaitu dažādu gaismu, kas atšķiras tikai ar savu spektru. No tā jau izriet, ka konkrēti aplūkojot kādas gaismas spektru, mēs tomēr nevaram stādīties sev priekšā šīs gaismas

\*) Mūsu valodā vārdam „krāsa“ atbilst dažādi jēdzieni: vispirms minētā fizioloģiskā sajūta, tad par krāsām sauc arī krāsvielas, eļļas jeb līmes krāsas u. t. t. Šajā darbā visur ar „krāsu“ apzīmēta minētā fizioloģiskā sajūta, ko izsauc noteikta gaismas parādība.

krāsu. Ja nu mums priekšā ir nevis pats spektrs, bet tā izteiksme skaitļos jeb liknē, tad tāda krāsas iedomāšanās iespējama vēl mazāk. Tā tad ņemot krāsas novērtēšanai par pamatu spektru, jāatrod pāreja no pēdējā uz krāsu. Šī pāreja nu iespējama un jau ļoti sen izveidota, bet tā arī nav vienkārša un praktisku jautājumu atrisināšanai lietota tik reti, ka koloristi tai nav piegriezuši vajadzīgo vērību un pat laikam nav bijis mēģinājumu to lietot krāsošanas tehnikas uzdevumu atrisināšanai. Pēdējā laikā tās krāsu teorijas, kas dod iespēju pāriet no spektra uz tādu krāsas izteiksmi, kuŗa tuvāk fizioloģiskai sajūtai, atkal biežāk apskatītas literatūrā, kas pa daļai ir sakarā ar Ostwald'a krāsu teorijas kritiku un iztirzāšanu. Pie tās sīkāk pakāvēsimies vēlāk.

Pirmie spektrālo parādību novērojumi vispār bij kvalitatīvas dabas. Absorpcijas spektros par raksturīgiem elementiem skaitījās galvenā kārtā tā saucamie absorpcijas maksimumi, t. i. vislielākā aptumšojuma vietas. Šīs vietas katrai absorbējošai videi konstantas un apzīmējamās ar viļņu garumu jeb frekvenci. Absorbējošas vides spektrs raksturojas ar maksimumu skaitu, vietu un relatīvo lielumu, kas lielā skaitā pētījumu novērtēti pilnīgi subjektīvi un bieži nesakrīt ar kvantitatīvās mērīšanas datiem, kuŗus izteic absorpcijas liknes  $A = \varphi(\lambda)$ .

Subjektīvi novērojamā spektra atšķirība no fotometriski novērotā ir pilnīgi normāla parādība un izriet no acs fizioloģiskām īpašībām. Fiziskā un „fizioloģiskā“ spektra attiecības sīki iztirzā F. W e i g e r t's<sup>12)</sup>. To starpībai cēlons meklējams vispirms nevienādā acs jūtībā pret dažāda viļņu garuma stariem. Šī jūtība katram novērotājam savāda, un svārstās plašās robežās no normālās līdz daltonismam un pilnīgam krāsu aklumam. Normālo jūtību var noteikt tikai statistiskā ceļā uz liela novērojumu skaita pamata. Ja apzīmēsim spektra gaismas avota enerģijas sadalījumu ar  $E_\lambda$ , acs jūtību ar  $J_\lambda$  un caur absorbējošo vidi izgājušās gaismas intensitāti ar  $I_\lambda$ , tad gaišums katrā atsevišķā spektra vietā  $G_\lambda$  izteiksies  $G_\lambda = E_\lambda \cdot J_\lambda \cdot I_\lambda$

Vienai un tai pašai acij  $J_\lambda$  mainās plašās robežās un sasniedz maksimumu pie apm.  $\lambda = 555 \mu\mu$ . Ja pieņemsim  $J_{555} = 1$ , tad  $J_{400}$  ir tikai 0,04 un  $J_{760} = 0,006$ . 5. tabulā sniegti vidējie rezultāti, kas iegūti, pārbaudot 245 personu acu jūtību<sup>13)</sup>. Acs selektīvās jūtības ietekme uz fizioloģisko spektru izpaužas apmēram tā, it kā pētījamam absorbentam būtu piemaisītas vielas, kas intensīvi absorbē sarkanajā un violetajā galā; tas radikāli maina absorpcijas likni, kā tas redzams no pievestiem piemēriem (tab. 6, 7, 8).

5. tabula.

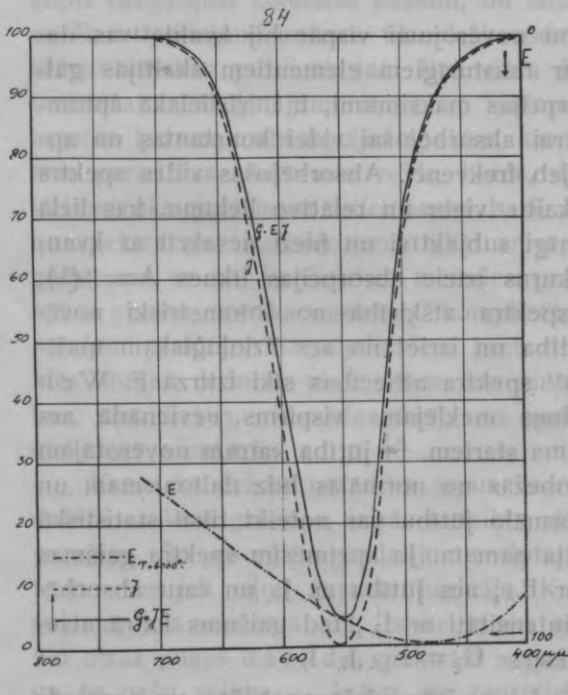
	$\lambda$	$E_\lambda$	$J_\lambda$ *)	$G_\lambda = E_\lambda \cdot J_\lambda$
	720	71,27	0,11	0,075
	10	72,82	0,21	0,153
	700	74,37	0,41	0,305
	90	75,97	0,82	9,623
	80	77,57	1,70	1,318
	70	79,11	3,20	2,531
	60	80,65	6,10	4,919
	50	82,24	10,70	8,780
	40	83,83	17,50	14,63
	30	85,35	26,50	22,61
	20	86,86	38,10	33,09
	10	88,28	50,30	44,41
	600	86,69	63,10	56,57
	90	91,06	75,70	68,93
	80	92,43	87,00	80,41
	70	93,60	95,20	89,10
	60	94,77	99,50	94,30
	50	95,82	99,50	95,37
	40	96,87	95,40	92,32
	30	97,68	86,20	84,28
	20	98,49	71,00	69,93
	10	99,00	50,30	47,73
	500	99,51	32,30	32,15
	90	99,76	20,80	20,75
	80	100,00	13,90	13,90
	70	99,66	9,10	9,076
	60	99,33	6,00	5,961
	50	98,63	3,80	3,749
	40	97,92	2,30	2,252
	30	96,58	1,16	1,120
	20	95,23	0,40	0,381
	10	93,28	0,12	0,112
	400	91,33	0,04	0,037

$E_\lambda$  — saules gaismas enerģijas sadalījums spektrā.

$J_\lambda$  — acs jutība atkarībā no  $\lambda$ .

$G_\lambda$  — gaismas sajūta:  $G_\lambda = E_\lambda \cdot J_\lambda$

$E_{480} = 100$ ;  $J_{553} = 100$ .

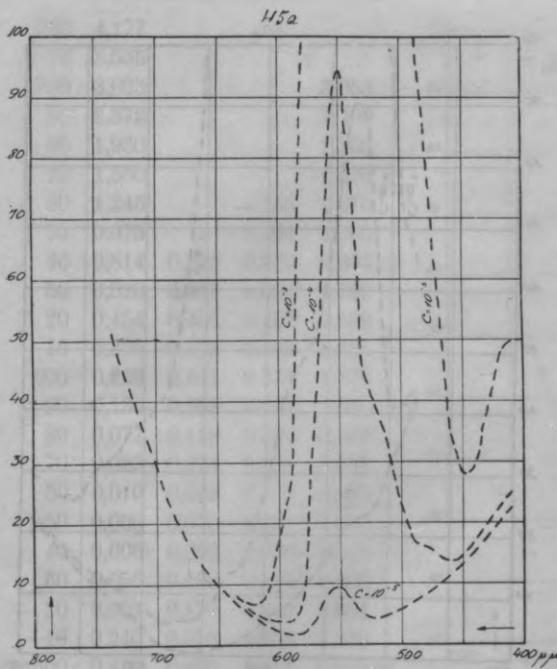


\*) Gibson's u. Tyndall's, Sc. Pap. Bur. of Stand. 19, 131 (1923).



## 6. tabula.

Rodamīna B fizioloģiskais spektrs.



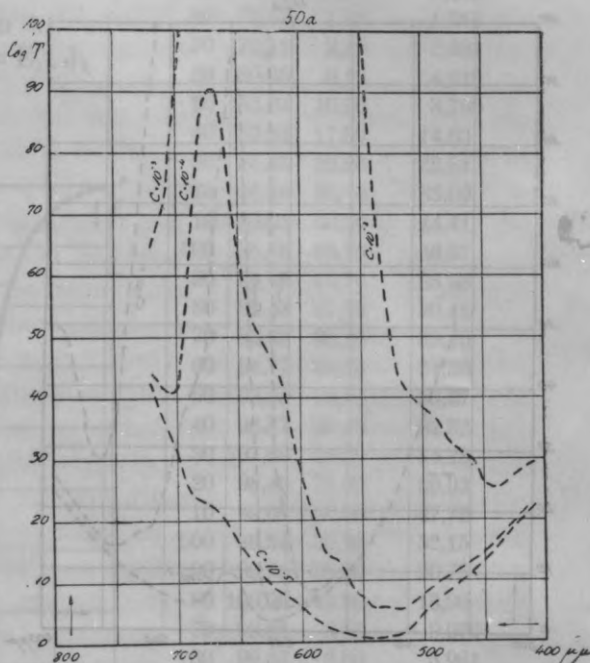
$\lambda$	$\log \frac{L_{550}}{L_{\lambda}}$	$c$		
		$10^{-5}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$
720	4,177			
10	3,550			
700	3,003			
90	2,375			
80	1,930			
70	1,550			
60	1,245			
50	0,975			
40	0,814			
30	0,620	0,621	0,627	0,690
20	0,454	0,456	0,474	0,654
10	0,325	0,331	0,385	0,925
600	0,226	0,242	0,386	1,826
90	0,130	0,156	0,390	2,730
80	0,077	0,177	1,077	10,077
70	0,025	0,395	3,705	
60	0,010	0,830	8,310	
50	0,000	0,945	9,450	
40	0,006	0,706	7,006	
30	0,050	0,491	4,460	
20	0,091	0,437	3,897	
10	0,240	0,520	3,320	
500	0,426	0,606	2,406	
90	0,610	0,710	1,710	10,610
80	0,796	0,871	1,621	8,296
70	0,960	1,007	1,477	5,660
60	1,123	1,147	1,363	3,523
50	1,320	1,335	1,466	2,780
40	1,529	1,544	1,675	2,989
30	1,767	1,788	1,977	3,867
20	2,006	2,034	2,281	4,756
10	2,220	2,248	2,500	5,020
400	2,434			

Absorpcija izteikta ar relatīvā aptumšojuma logaritmu, pie kam saules gaismas gaišums pie  $\lambda_{550}$  pieņemts par vienību.

## 7. tabula.

## Metilenzilās fizioloģiskais spektrs.

$\lambda$	$\log \frac{L_{550}}{L_{\lambda}}$	$c=10^{-5}$	$c=10^{-4}$	$c=10^{-3}$
720	4,177	4,200	4,407	6,447
10	3,550	3,586	3,164	7,150
700	3,033	3,094	4,153	9,173
90	2,375	2,487	6,275	13,375
80	1,930	2,320	8,630	
70	1,550	2,220	9,050	
60	1,245	1,995	7,845	
50	0,975	1,635	6,345	
40	0,814	1,351	5,374	
30	0,620	1,076	4,920	
20	0,454	0,884	4,525	
10	0,325	0,732	3,765	
600	0,226	0,570	2,876	
90	0,130	0,395	2,030	
80	0,077	0,267	1,477	
70	0,025	0,165	1,325	
60	0,010	0,140	0,992	13,025
50	0,000	0,098	0,742	9,820
40	0,006	0,080	0,553	7,426
30	0,050	0,105	0,597	5,520
20	0,091	0,134	0,521	4,391
10	0,240	0,278	0,620	4,040
500	0,426	0,461	0,771	3,876
90	0,610	0,641	0,917	3,680
80	0,796	0,821	1,046	3,296
70	0,960	0,982	1,180	3,160
60	1,123	1,142	1,313	3,023
50	1,320	1,339	1,450	2,620
40	1,529	1,542	1,644	2,520
30	1,767	1,798	1,357	2,667
20	2,006	2,014	2,086	2,806
10	2,220	2,227	2,318	2,920
400	2,434			



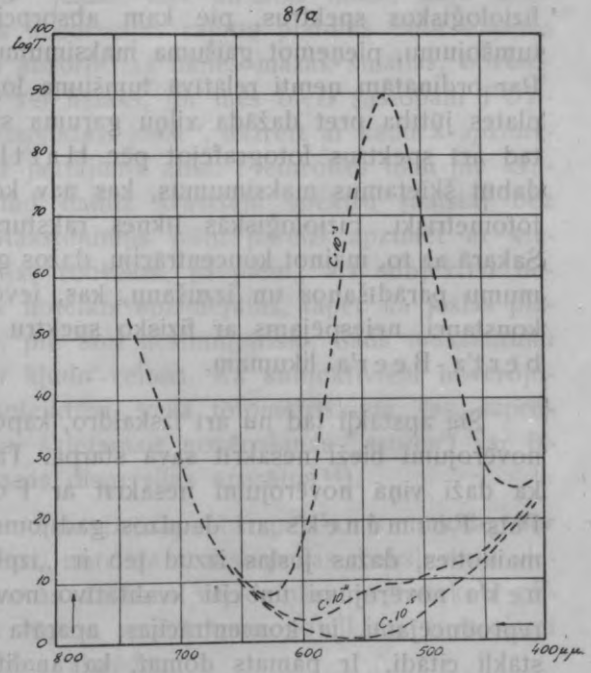
Absorpcija izteikta ar relatīvu apmērojumu logaritmu, pie kam saules gaismas caursims pie  $\lambda_{550}$  pieņemts par vienību.

8. tabula.

Alizarīnrubinola R fizioloģiskais spektrs.

$$\lambda \log \frac{L_{550}}{L_{\lambda}}$$

720	4,177		
10	3,555		
700	3,033		3,053
90	2,375		2,400
80	1,930		1,955
70	1,550		1,575
60	1,245		1,270
50	0,975	1,248	1,030
40	0,814	0,815	0,823
30	0,620	0,622	0,636
20	0,454	0,458	0,493
10	0,325	0,333	0,405
600	0,226	0,241	0,371
90	0,130	0,152	0,355
80	0,077	0,116	0,467
70	0,025	0,078	0,558
60	0,010	0,079	0,703
50	0,000	0,079	0,790
40	0,006	0,092	0,863
30	0,050	0,140	0,945
20	0,091	0,177	0,948
10	0,240	0,316	0,998
500	0,426	0,490	1,081
90	0,610	0,664	1,153
80	0,796	0,839	1,224
70	0,960	0,993	1,289
60	1,123	1,146	1,353
50	1,320	1,336	1,480
40	1,529	1,540	1,640
30	1,767	1,775	1,846
20	2,006	2,011	2,058
10	2,220	2,224	2,261
400	2,434		2,630



Ir arī vēl otrs iemesls, kas bieži fizioloģiskajā spektrā dod šķietamus maksimumus, kuņus nevar konstatēt fotometriski, proti kontrasta sajūta, kas rodas, ja absorpcijas liknē ir lūzumi. Sevišķi mazas dispersijas spektrālaparātos šādi šķietami maksimumi bieži novērojami. Uz to arī aizrāda Weigert's atzīmētā darba, kur viņš arī dod metodi, kā konstruēt fizioloģisko spektru, izejot no fotometriski uzņemtā fiziskā. 6., 7. un 8. tabulā sniegti piemēri, kas illūstrē šādus fizioloģiskos spektrus, pie kam absorpcija izteikta ar relatīvo aptumšojumu, pieņemot gaišuma maksimumu pie  $\lambda = 550 \mu\mu$  līdzīgu 1. Par ordinātām ņemti relatīvā tumšuma logaritmi. Tā kā fotografiskās plates jūtība pret dažāda viļņu garuma stariem svārstās stiprā mērā, tad arī spektrus fotografējot pēc Hartley'a-Baly'a metodes, var dabūt šķietamus maksimumus, kas nav konstatējami izpētījot spektru fotometriski. Fizioloģiskās liknes raksturs mainās ar koncentrāciju. Sakarā ar to, mainot koncentrāciju, dažos gadījumos var novērot maksimumu parādīšanos un izzušanu, kas, ievērojot absorpcijas parādības konstanci, neiespējams ar fizisko spektru tādā vidē, kas seko Lambert'a-Beer'a likumam.

Šie apstākļi tad nu arī izskaidro, kāpēc kvalitatīvie dažādu autoru novērojumi bieži nesakrīt savā starpā. Tā Fierz-David's aizrāda, ka daži viņa novērojumi nesakrīt ar Formānek'a novērojumiem. Pats Formānek's arī daudzos gadījumos atzīmē, ka koncentrācijai mainoties, dažas joslas izzūd jeb ir „izplūdušas“. Tā tad Formānek'a novērojumi un citi kvalitatīvo novērojumu rezultāti bieži nav reproducējami, ja koncentrācijas, aparāta dispersijas, acs jūtības apstākļi citādi. Ir pamats domāt, ka analitiskajā praktikā novērojumu nepilnīgā sakrišana atgadās diezgan bieži, bet tai par iemeslu novērotājs pieņem nevienādu aparātu iestādīšanu, pētījamo objektu dažādību jeb citas kļūdas; un tās bieži varbūt nemaz nav pielaistas, bet nesakrišanas iemesli slēpjas pašā metodē. Tā kā šāda nesakrišana ir tik maza, ka praktiski nespēle lielu lomu, tad arī tai līdz šim nav piegriezta pietiekoša vērība. Koncentrācijas apstākļi zināmā mērā tiek ieturēti vienādi, ja ievēro Formānek'a aizrādījumu, ka novērošanai jāizvēlas tāda koncentrācija un kārtas biezums, pie kuņiem vēl josla tikai skaidri saredzama.

Eksperimentālo datu pārskatā tad nu arī atrodam veselu rindu gadījumu, kur maksimumu skaits un vieta citādi, nekā Formānek'a tabulās. Tā fotometriskie pētījumi rāda daudzās malachitzaļas rindas

krāsvielās maksimumu spektra violetajā daļā, kas subjektīvi nav novērojami.

Sakarā ar noteiktību, ar kādu Formānek's un citi autori uzdod absorpcijas joslu stāvokli spektrā, atzīmējot tās  $\bar{\lambda}$ . V jeb pat to daļas, jāatzīmē, ka fotometriskie pētījumi lielā daļā gadījumu runā pretim tam, ka maksimālā absorpcija ir tik šaura josla. Starp izpētītām krāsvielām, kas dod „visasākās“ joslas, nav atrastas tādas, kuŗu fotometriski noteiktais vienādas absorpcijas rajona platums būtu mazāks par  $1 \mu\mu$ . Krāsvielām, kuŗu absorpcijas līknes mazāk smailas, novērojama absorpcijas platums vēl lielāks, un mēs bieži sastopam Formānek'a tabulās atzīmi: „izplūdusi josla“, dažreiz ar kādu  $\lambda$  apzīmējumu, dažreiz bez tā jeb ar jautājuma zīmi. Pieturoties tikai pie kvalitatīvās novērošanas, tā tad daudz krāsvielu spektru jāatstāj bez pietiekoša raksturojuma. Maksimumus būtu pareizi apzīmēt ar vienādas maksimālās absorpcijas robežām, jo piem., arī subjektīvi novērojama joslas vidus nav noteikts apzīmējums, tāpēc ka joslas platums aug ar koncentrāciju, pie tam nesimetriski. Šāds maksimumu vietas novērtējums ir bieži kļūdu cēlons. Ka subjektīviem novērojumiem varētu būt lielāka noteiktība, nekā fotometriskiem, tas, saprotams, neiespējams, kaut gan šķietamais novērošanas „asums“ var izlikties lielāks, it sevišķi mazas dispersijas aparātos<sup>14</sup>).

No teiktā redzams, ka kvalitatīva spektru pētīšanas metode, kur spekstrus raksturo ar subjektīvi noteiktām absorpcijas maksimumu vietām spektrā ir pat kvalitatīvās analīzes vajadzībām nepietiekoši pilnīga, un ar tās palīdzību iegūto novērojumu noteiktība ievērojami mazāka, nekā tabulās parasti aizrāda.

Fotometriski atrastiem absorpcijas maksimumiem ir pilnīgas noteiktības raksturs. Noteiktība jo lielāka, jo precīzāka gaismas mērīšanas metode. Tā atrastie maksimumi reproducējami, un izsmeļošs spektra raksturojums ir visa absorpcijas konstantes līkne. Šādu līkņu sakrīšana neapšaubāmi nozīmē pētījamo krāsvielu identitāti. Ja nu ņem vēl vērā, ka absorpcijas konstantes līkne dod iespēju noteikt arī pētījamās krāsvielas koncentrāciju, tā tad dod tās kvantitatīvo raksturojumu, tad ir pilnīgi skaidras fotometriskas spektru novērošanas metodes priekšrocības, salīdzinot ar subjektīvām.

Jāpiezīmē, ka kvalitatīvai krāsvielu salīdzināšanai nebūt nav jāzin pārbaudāmā šķīduma koncentrācija, jo ja grafiski attēlo  $\log \epsilon$  kā  $\lambda$  funkciju dažādām koncentrācijām, tad dabūjam paralēlas „tipiskas



krāsu liknes“ Weigert'a apzīmējumā<sup>15)</sup>, kas atšķiras tikai ar ordinātu augstumu, bet

$$\log \epsilon_{\lambda,c} - \log \epsilon_{\lambda,c_1} = \text{const.}$$

Tā tad, ja pavirzot šādu likni vertikālā virzienā, dabūjam sakrišanu, tad tas nozīmē arī pilnīgu spektru sakrišanu, resp. krāsvielu identitāti.

Meklejojot sakaru starp spektru un krāsvielas struktūru no vienas puses un spektru un krāsu no otras puses, neviļus uzmanība vēršas uz maksimālās absorpcijas lielumu, citiem vārdiem, uz maksimumā absorbētās enerģijas daudzumu.

Tā izteikta eksperimentālo datu rezultātos ar molekulāras absorpcijas konstantes maksimāliem lielumiem  $\epsilon_{\text{max}}$ , kas ir zināma viļņu garuma  $\lambda_{\text{max}}$  absorbētas enerģijas mērs. Iedziļināšanās jautājumā, kāds ir šīs enerģijas absorpcijas mehānisms molekulā, iziet no šī pētījuma robežām. Kā sakopotais materiāls, tā arī metodes noteiktība ir pārāk mazi, lai uz to pamata varētu ķerties pie šādu jautājumu iztīrīšanas, it sevišķi, ja ņem vērā, ka izpētīta tikai redzamā, t. i. ļoti niecīga spektra daļa. Gan var paredzēt, ka sistematiska, visa pieejamā spektra izpētīšana, pārejot no vienas vielas uz otru ar pakāpenisku, pēc iespējas vienkāršu būvelementu ieviešanu molekulā, varētu dot vērtīgus materiālus šo organiskai ķīmijai tik svarīgo jautājumu atrisināšanai. Šādā virzienā it sevišķi auglīgi V. Henri un viņa skolas<sup>16)</sup> pētījumi, bet līdz šim bijis jāprobežojas tikai ar vienkāršākiem organiskiem savienojumiem. Cik lielas rodas grūtības, pārejot uz tik sarežģītiem savienojumiem kā krāsvielām, ir viegli saprotams, ja ņem vērā, ka to molekulas ir vairāku desmitu atomu sistēmas, kuŗu rotācija, oscilācija un elektronu enerģijas līmeņu maiņa dod summāro absorpcijas efektu. No šā modernās atomfizikas viedokļa zināma viļņu garuma enerģijas absorpcija uzskatāma kā salikta parādība, kuŗā var piedalīties vairāki atomi un to grupas molekulā. Lai varētu spriest par aktīvo elektronu skaitu, būtu jāsaliek absorpcijas liknes elementos, no kuŗiem tās summējas. Šīs elementārās liknes tad izteiktu atsevišķas absorpcijas joslas, kas dotu dziļāku ieskatu absorpcijas mehānismā. Šī darba eksperimentālajā daļā minētie dati var noderēt tikai dažu empīrisku secinājumu pamatošanai un še tuvāk apskatāmi tikai sakarā ar vielas krāsu.

Struktūras ietekme uz maksimālās absorpcijas lielumu izpaužas visupirms tajā apstākli, ka to iespaido piederība pie vienas jeb otras

ķīmiskās krāsvielu grupas, pie kam par klasifikācijas pamatu ņemta chrōmoforu teorija. Vislielākos  $\epsilon_{\max}$  atrodam trifenilmetāna grupā, pie kam malachitajās rindā tie svārstās starp 67300—110000, fuksīna rindā starp 44200—102000, pironīnu — 71100—101000 un rodaminu — 94500—100000. Chinonimīnu grupā  $\epsilon_{\max}$  mazāki; ja atskaita metilēnzilo ar  $\epsilon_{\max} = 75000$ , tad citām tie atrodas starp 13000—50100. Šajā grupā vismazākie tie ir oksazīniem — 13000—38000, plašākās robežās svārstās tiazīniem 19500—75000 un samērā maz mainās azīniem — 34500—43000. Pārejot uz azokrāsvielām, redzam, ka maksimālā absorpcija visā visumā mazāka, monoazokrāsvielu gadījumā nepārsniedzama 40800; bet to lielākai daļai tā ir starp 17700—29900. Disazokrāsvielām tā diezgan pastāvīga un lielākai daļai atrodas starp 39500—50700, un tikai vienā no izpētītiem paraugiem tā sasniedz 72000. Vēl mazāka tā ir skābām antrachinona krāsvielām — 4200—14700. No indigoidām krāsvielām izpētīta tikai indigodisulfoskābe ar  $\epsilon_{\max} = 40700$ , kas ir tuvu azīniem un disazokrāsvielām. Lai gan vienā un tai pašā grupā atrodam pārstāvjus ar diezgan lielu  $\epsilon_{\max}$  starpību, tad tomēr neapšaubāma maksimālās absorpcijas konstantes atkarība no chrōmoforās grupas, jo piem., nevienas monoazokrāsvielas  $\epsilon_{\max}$  nesasniedz pat zemāko trifenilmetāna krāsvielu absorpciju un savukārt neviena antrachinona krāsvielas pat mazāko azokrāsvielu absorpciju.

No otras puses, eksperimentālie dati rāda, ka atsevišķās grupās  $\epsilon_{\max}$  mainās plašās robežās, atkarībā no katras atsevišķās krāsvielas struktūras, pie kam svārstību robežas dažās grupās ļoti plašas, kā piem. tiazīnu rindā, citās — šaurākas, kā rodaminu, azīnu rindās. Saprotais, ka visiem secinājumiem, kas attiecas uz spektra atkarību no krāsvielu individuālās struktūras ir tikai iepriekšējo novērojumu, bet nekādā ziņā ne plaši pamatotu likumību nozīme; tādiem konstatējumiem vajadzīgi eksperimentālie dati daudz lielākā mērā. Chrōmoforās grupas ietekme izvirzās jau daudz noteiktāki, pie kam jau tagad var piezīmēt, ka chrōmoforus var sadalīt divās grupās: tādos, kuņu absorpcija maz atkarīga no substituentu dabas (trifenilmetāna rinda, azokrāsvielas) un tādos, kuņu  $\epsilon_{\max}$  stipri mainās atkarībā no substituentiem un to stāvokļa (chinonimīni, antrachinona derivāti).

Maksimālās absorpcijas lieluma ietekme uz krāsu ir acīm redzama, bet šis lielums nebūt nav krāsas intensitātes mērs, tāpat kā maksimuma stāvoklis nebūt nav nokrāsas (Farbton) mērs. Gaismas krāsas intensitāte tāpat kā nokrāsa atkarājas no visa tās spektrālā sastāva. No otras puses, maksimālās absorpcijas iespāids pie-

aug, absorpcijai citos spektra rajonos samazinoties. Tā tad šauru absorpcijas joslu gadījumā maksimālās absorpcijas ietekme lielāka, nekā platu joslu gadījumā. Tāpēc, apskatot spektra sakaru ar krāsu, jāņem vērā kā joslas intensitāte, tā platums. A priori var tikai paredzēt, ka maksimālās acs jūtības rajonā maksimālās absorpcijas relatīvais iespaids būs lielāks, nekā abos spektra galos.

Attiecoties uz joslas platumu, visupirms jāvienojas, ko par to saukt. Dažas spektru pētīšanas metodes pieņem par joslas platumu atstatumu starp absorpcijas sākumu un beigām. Bet šīs robežas krāsvielu spektru gadījumā nebūt nav matematisks linijas; pāreja no absorpcijas maksimuma līdz minimumam ir nepārtraukta likne. Nosaukt par joslas platumu robežu atstatumu maksimālās absorpcijas rajonā, kur absorpcija vienāda, arī nebūtu lietderīgi, jo šī atstatuma robežas grūti pareizi noteikt, un, otrkārt, tam krāsvielām, kuŗām absorpcija lēni krit, jāņem vērā vēl diezgan plaši rajoni maksimuma tuvumā. Kādas noteiktas koncentrācijas un kārtas biezuma gadījumā par joslas robežām varētu pieņemt punktus, kuŗos absorpcija praktiski pilnīga, piem. 99% jeb 99,9% no ieejošās gaismas. Tas būtu diezgan noteikts definējums un bez tam atbilstu apmēram subjektīvi novērtējamām joslas robežām. Pie noteiktas vienādas koncentrācijas un kārtas biezuma varētu dažādas krāsvielas salīdzināt. Bet tā kā absorpcija, kā redzējam, kvantitatīvi svārstās ļoti plašās robežās, tad grūti izvēlēties tādu koncentrāciju un kārtas biezumu, pie kuŗiem visas krāsvielas būtu ērti salīdzināmas. Bez tam izdevīgāki atrast tādu joslas platumu mēru, kas būtu neatkarīgs no  $c$  un  $d$ . Par tādu var pieņemt atstatumu starp diviem  $\epsilon$ -liknes punktiem ar vienādām ordinātām. Faktiski tas gan nav joslas platums, bet lielums, no kuŗa atkarīgs joslas platums.

Iztirzājot eksperimentālos datus par joslas platumu, pieņemts:

- 1) atstatums starp  $\epsilon$ -liknes punktiem ( $l_2$ ) ar vienādām ordinātām  $\frac{\epsilon_{\max}}{2}$
- un 2) atstatums starp  $\epsilon$ -liknes punktiem ( $l_{10}$ ) ar ordinātām  $\frac{\epsilon_{\max}}{10}$  Šāda absorpcijas platumu apzīmēšana pilnīgi kondicionālā un pieņemta tikai vienkāršības dēļ. Noteiktāku absorpcijas platumam atbilstošu lielumu var sastādīt, ņemot par pamatu  $\epsilon$ -liknes laukumu  $\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \epsilon d\lambda$  un dalot

to uz maksimālo ordinātu  $\epsilon_{\max}$ ,

$$I = \frac{\int \epsilon d\lambda}{\epsilon_{\max}}$$

Ņemot vērā, ka  $\epsilon$ -likne no taisnlīniju figūram vistuvāk stāv trīsstūrim, saprotams, ka  $I$  un  $I_2$  mainās apmēram paralēli.

Ja salīdzinām absorpcijas platumu ar struktūru, tad diezgan noteikti izpaužas chrōmoforu ietekme. Trifenilmetāna rindā atrodam visšaurāko absorpciju, pie tam vismazākā tā rodamiem un eozīniem, tad malachitzaļās rindai, kuŗai seko triaminoderivāti. Absorpcijas platums stipri svārstās chinonimīnu grupā, diezgan konstants azokrāsvielām, pie kam disazokrāsvielām lielāks nekā monoazokrāsvielām. Samērā plaša absorpcija ir antrachinona derivātiem.

Ka absorpcijas platums atstāj iespaidu arī uz krāsu, tas viegli saprotams. Jo platāka absorpcijas josla, jo vairāk vide absorbē gaismas, jo mazāks krāsas gaišums, kas, kā redzesim, ir viens no krāsu noteicošiem faktoriem. No otras puses, ja plašs spektra rajons absorbēts, tad pārpalikusē gaisma spektrāli tirāka. Ja absorpcija šādā gadījumā ir vienā spektra malā, tad dabūjam homogenu, monochrōmatiskai gaismai tuvu krāsu. Ja josla spektra vidējā daļā, tad caurejošā gaisma var sastāvēt no komplementārām krāsām un pamata nokrāsa būs pa daļai atšķaidīta ar baltu gaismu, tā tad krāsas pilnums (Sättigung) būs mazāks.

Attēlojot grafiski absorpcijas spektru, ņemot par abscisām  $\lambda$  un ordinātām absorbētas gaismas daļu  $A$ , dabūjam likni, kas izsmēlot izteic caur kārtas biezumu  $d$ (cm) pie koncentrācijas  $c$  (moli/litrā) caurejošās gaismas (noteikta avota) krāsu kā nokrāsas, tā pilnuma un gaišuma ziņā (tris Helmholtz'a krāsas koordinātas). Laukums  $\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} A d\lambda$ , kuŗu aptveŗ šī likne un abscisu ass, ir absorbētas enerģijas mērs, kas īpatnējs katrai absorbējošai videi. Šis laukums vienas un tās pašas krāsvielās gadījumā atkarīgs no  $c$  un  $d$ . Nu var sastādīt citu tam atbilstošu lielumu, proti laukumu  $S = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \epsilon d\lambda$ , kuŗu aptveŗ  $\epsilon$ -likne un abscisu ass. Šis lielums neatkarīgs no  $c$  un  $d$  un izdevīgāks dažādu krāsveielu salīdzināšanai. Jo lielāks būs joslas platums un absorbētas gaismas daudzums, jo lielāks būs  $S$ . Attiecīgie skaitļi atrasti, grafiski integrējot  $\int \epsilon d\lambda$  ar Simpson'a formulu vispār redzamajam spektram



(starp 800—400  $\mu\mu$ ), konkrēti tajās robežās, kur beidzas vēl praktiski izmērījama absorpcija.

Chrōmoforās grupas ietekme uz S izpaužas tādā ziņā, ka trifēnilmetāna krāsvielu rindā S caurmērā vislielākais, pironīniem un rodaminīniem tas ievērojami mazāks, chinonimīniem svārstīgs, tuvāks pironīniem; monoazokrāsvielām vēl mazāks nekā pironīniem. Disazokrāsvielām S lielāks nekā monoazokrāsvielām un tuvojas trifēnilmetāna rindai. Antrachinonkrāsvielām S vismazākie. Indigodisulfoskābei S samērs liels, apmēram kā trifēnilmetāna krāsvielām.

Laukums  $\int \epsilon d\lambda$ , kas katrai krāsvielai īpatnējs, ir absorbējošās vielas absorpcijas spējas izteiksme. Tieša pāreja no šī lieluma uz krāsu tomēr neiespējama, jo krāsa atkarīga no  $\epsilon d$  un gaismas avota un bez tam no jau minētiem fizioloģiskiem faktoriem. Bet tā kā  $\int \epsilon d\lambda$  augot, aug arī  $\int A_{\epsilon} d\lambda$ , t. i. absorbētās gaismas daudzums, tad vispār var teikt, ka krāsvielām ar lielu  $\int \epsilon d\lambda$  piemīt liela krāsošanas spēja. Šis secinājums ir, saprotams, ļoti vispārējās dabas; tas labi sakrīt ar praktiskiem novērojumiem krāsošanas technikā.

Praktiskā ziņā liela nozīme ir krāsas spilgtumam. Empīriski novērojumi rāda, ka ar dažām krāsvielām var sasniegt spilgtus krāsojumus, ar citām blāvus un „neskaidrus“. Šis krāsojuma īpašības var būt tikai gaismas spektrālā sadalījuma funkcija. Pirmie novērojumi šajā ziņā pieder A. Scheurer'am<sup>17</sup>). Noteiktāki par šo sakarību izsakās Luther's<sup>18</sup>), pieņemdam, ka liels krāsas spilgtums piemīt krāsvielām ar „stāvām“ absorpcijas liknēm. Šādu krāsvielu nokrāsa savukārt maz mainās ar koncentrāciju un kārtas biežumu. Jau nācā laikā jautājumu par krāsu spilgtumu (Leuchtkraft) sīki iztīrī S. Röscher's<sup>19</sup>), kas atrod, ka vislielākais spilgtums (ar vienādu nokrāsu un pilnumu) piemīt krāsām, kuņu spektru ordinātas ir vai nu 1 (100% absorpcijas) jeb 0, un kuņu spektros ne vairāk kā divi lēcieni no 0 uz 1. Tas būtu robežu gadījums spektriem ar „stāvām“ absorpcijas liknēm. Eksperimentālie dati ir saskaņā ar šo formulējumu. Visstāvākās liknes ir trifēnilmetāna krāsvielām, it īpaši pironīniem un rodaminīniem, kas arī, kā zināms, dod visspilgtākos krāsojumus.

### Spektrs un krāsa.

Lai gan kvantitatīvi noteikts spektrs kā  $f(\lambda)$  izsmēlot noteicamajās vides krāsu, tomēr ar šī spektra palīdzību nevar tieši radīt aci attiecīgo krāsas sajūtu.  $\epsilon$ -likne jeb A-likne izteic bezgalīgu krāsu

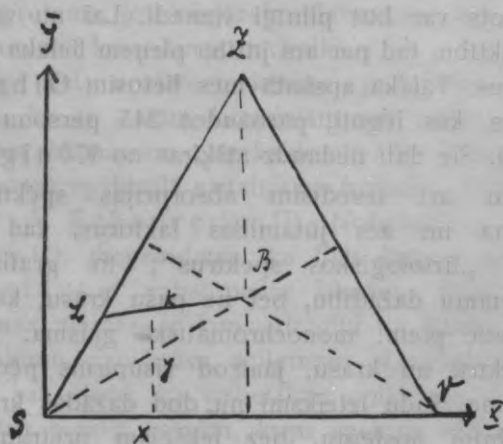


dažādību, kas kā elementi ar šo likni noteiktā attiecībā ieiet zināmā gaismā. Pati fizioloģiskā sajūta pilnīgi homogēna un sajūtama, kā vienādība, kā viena noteikta krāsā. Šī sajūta nu atkarīga no  $f(\lambda)$ , gaismas avota un acs īpatnībām. Tā tad runājot par krāsu, jāieved bez fiziskiem faktoriem arī fizioloģiskie. Tā kā ar aprakstīto metodi fotometriski noteiktā  $f(\lambda)$  neatkarīga no gaismas avota, tad šī funkcija lietojama visu gaismas avotu gadījumos. Lai krāsas būtu salīdzināmas, tad tās jāapskata viena gaismas avota apgaismojumā. Turpmāk par tādu pieņemsim saules gaismu, kuŗu savukārt pieņemsim par absolūti melna ķermeņa izstarojumu pie  $6000^{\circ}$  C. Enerģijas sadalījumu šīs gaismas spektrā var tā tad aprēķināt, piem., pēc Planck'a formulas. Novērotāja loma pie tam pilnīgi individuāla un izpaužas acs dažādā jūtībā pret zināma viļņu garuma stariem. Šī jūtība nu svārstās plašās robežās un, stingri ņemot, vienādu acu šajā ziņā nav, — un tā tad nav arī vienādu krāsu, kā fizioloģisku sajūtu, lai gan  $f(\lambda)$  un gaismas avots var būt pilnīgi vienādi. Lai nu varētu ienest arī šē zināmu noteiktību, tad par acs jūtību pieņem lielāka mērījumu skaita vidējos rezultātus. Tālākā apskatā mēs lietosim Gibson'a un Tyndall'a<sup>13)</sup> datus, kas iegūti, pārbaudot 245 personu acu jūtību (9. tab. — J rinda). Šie dati nedaudz atšķiras no König'a<sup>21)</sup> datiem.

Bet ja nu arī ievēdīsim absorpcijas spektros šos enerģijas sadalījuma un acs jūtības faktorus, tad dabūsim tikai jau atzīmētos „fizioloģiskos spektrus“; to grafiskie attēlojumi tomēr izteic zināmu dažādību, bet ne pašu krāsu, kā homogēnu sajūtu, kādu izsauc piem. monochromātiskā gaisma. Lai rastu sakarību starp spektru un krāsu, jāatrod visupirms pēdējai kaut kāda noteikta izteiksme. Šādu izteiksmi nu dod dažādās krāsu teorijas, no kuŗām par pilnīgi noslēgtu, bez iekšējām pretrunām, uzskatāma Young'a - Maxwell'a - Helmholtz'a<sup>22)</sup> trīskrāsu teorija, kas jaunākā laikā sakarā ar Wi. Ostwald'a teorijas kritiku<sup>23)</sup> vairākkārt pārbaudīta un, varētu teikt, nostiprināta. Šīs teorijas pamata postulāts ir tas, ka katru krāsu var salikt trīs tādās pamata krāsās, no kuŗām nevienu nevar dabūt sajaucot divas citas. Bet sajaucot savā starpā šīs trīs pamata krāsas noteiktās attiecībās, var dabūt kuŗu katru krāsu. Pamata krāsas tā tad uzskatāmas par dotās krāsas koordinātām, un ar tām izteiktā krāsa izpaužas kā trīsdimensionāla parādība, kas pilnīgi raksturota pēc Helmholtz'a ar nokrāsu (Farbton), pilnumu (Sättigung) un gaišumu (Helligkeit). Nokrāsa mērījama, salīdzinot ar reproducējamu un pastāvīgu paraugu, piem. saules jeb cita gaismas

avota noteikta viļņu garuma (monochrōmatisko) gaismu. Sajaucot spektrālo monochrōmatisko gaismu ar baltu gaismu, dabūjam krāsu rindu, kas, būdamas vienādas nokrāsas, savā starpā atšķiņas ar krāsas pilnumu: jo vairāk piejaukts baltās krāsas, jo mazāks krāsas pilnums, jo baltāka krāsa. Starp reālajām krāsām tā tad vislielākais pilnums ir spektra krāsām.

Attiecības starp krāsas elementiem iespējams izteikt grafiski ar tā saucamā krāsu trīsstūra palīdzību. Šādu diagrammu sauc par krāsu tabulu un to var sastādīt ar Newton'a noteikuma palīdzību, kas skan šā: ja izvēlamies trīs krāsas, no kurām nevienu nevar dabūt, sajaucot divas citas, un tās novietojam trīs dažādos punktos plāksnē, kas nav uz vienas taisnes, un šiem punktiem pieliekam svarus, proporcionālus atsevišķo gaismu intensitātei, tad šīs sistēmas smaguma centrs izteic jauktā gaismu, kuras intensitāte ir komponentu summa. Ja, piem.,



par pamata krāsām pieņemsim sarkano (s), zaļo (z) un violeto (v), pieņemsim arī, ka to intensitātes attiecības ir 1:1:1 un novietosim tās trīs vienādmalu trīsstūra stūros, tad jauktā krāsa būs trīsstūra centrā B ar intensitāti 3. Katrai krāsai atbilst šajā plāksnē noteikts punkts, pie kam izvēloties piemērotas pamata krāsas, var sasniegt, ka visas reālās krāsas atrodas trīsstūra iekšpusē. Tā kā par gaismas avotu un baltu gaismu mēs pieņemam saules gaismu, tad ir ērti izvēlēties pamata krāsas s, z, v tādas, ka lai saules gaisma atrastos trīsstūra centrā. Tas sasniedzams tā, ka par krāsu koordinātām pieņemam pamata krāsas, kādās salikta saules gaisma, piem. Gibson'a

un Tyndall'a tabulā, kurā dotas attiecības starp  $s$ ,  $z$  un  $v$  katra viļņu gaŗuma krāsai saules spektrā. Ja šīs attiecības pārnesam taisnleņķa koordinātu sistēmā, pieņemot par abscisu asi  $\lambda$  un ordinātu — intensitāti, tad dabūjam trīs liknes (10. tab., zīm.), pie kam šo likņu laukumi  $\int s d\lambda$ ,  $\int z d\lambda$  un  $\int v d\lambda$  izteic visu sarkanās, zaļās un violetās pamata krāsu saturu saules gaismā. Ja izvēlesimies tādas vienības, ka lai  $\int s d\lambda = \int z d\lambda = \int v d\lambda = 1$ , tad, novietojot attiecīgos lielumus trīsstūra stūrīs, dabūsim balto gaismu centrā un visas reālās krāsas trīsstūra iekšpusē. Lai nedabūtu negatīvas koordinātas, pamata krāsas jāizvēlas nēreālas, kas citādi nekādas neērtības nerada.

Ja nu mums ir kaut kāda konkrēta krāsa, un mēs gribam atrast tās vietu šai krāsu sistēmā, tad mums jānoteic tās pamata krāsu saturs. To var izmērit kā ar dažādām aptuvenām metodēm, tā pilnīgi noteikti, nosakot tās spektru. Ja tad nu šai spektrā katra viļņu gaŗuma gaismas intensitāti  $I_\lambda$  kā  $\varphi(\lambda)$  saliksīm pamata krāsās un tad šīs pamata krāsas integrēsim vispār redzamajam spektram, tad dabūsim katras pamata krāsas saturu dotajā krāsā\*):

$$S = \int I_\lambda s_\lambda d\lambda; \quad Z = \int I_\lambda z_\lambda d\lambda; \quad V = \int I_\lambda v_\lambda d\lambda$$

Praktiski šos lielumus dabūsim, pareizinoš pēc absorpcijas pārpalikušo gaismu, kā ieejošas gaismas ( $=1$ ) daļu  $I_\lambda$  uz attiecīgas pamata krāsas koeficientu ( $s_\lambda, z_\lambda, v_\lambda$ ) vispār redzamajam spektram; isāki izteicot: pareizinoš  $I_\lambda$ -likni uz saules gaismas pamata krāsu liknēm, un grafiski integrējoš attiecīgās jaunās liknes. Tā dabūjam dotās krāsas koordinātas, kas izteic attiecību, kādā ir šo krāsu apzīmētāja punkta atstatumi no trīsstūra malām.

Šo punktu vienkārši var atrast, ja pārejam no trīsstūra koordinātām uz parasto taisnleņķa sistēmu. Novietosim trīsstūri SZV uz abscisu ass X, tā kā S sakrīt ar koordinātu sākumu. Ja  $SV=1$ , tad punkta K koordinātas  $x$  un  $y$  un krāsu koordinātas S, Z un V saistās ar vienādojumiem:

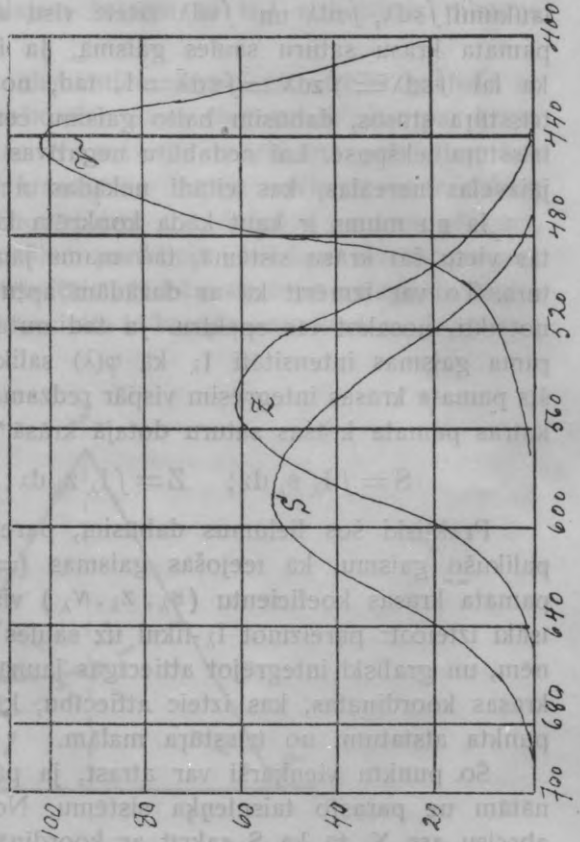
$$x = \frac{\left(\frac{Z}{2} + V\right) \cdot 1}{S + Z + V}; \quad y = \frac{Z\sqrt{3} \cdot 1}{2(S + Z + V)}$$

\*) Sk. piemēru 318. lpp.

9. tabulā.

Pamata krāsu un acs jūtības tabula \*).

$\lambda$	s	z	v	J
760				0,006
740				0,025
720				0,105
700	0,6			0,410
90	1,1			0,82
80	2,2			1,70
70	4,0			4,20
60	6,8			6,10
50	11,8	0,3		10,7
40	19,5	1,0		17,5
30	28,5	2,9		26,5
20	37,5	5,9		38,1
10	46,2	11,3		50,3
600	51,0	19,6	0,1	63,1
90	53,5	29,6	0,2	75,5
80	52,0	41,5	0,4	87,0
70	50,5	51,7	0,7	95,2
60	46,6	57,8	1,1	99,5
50	42,4	61,2	1,8	99,5
40	37,4	60,3	2,9	95,4
30	30,7	57,3	4,3	86,2
20	23,3	51,0	6,1	71,0
10	15,1	39,1	8,7	50,3
500	8,3	26,0	12,3	32,3
90	4,1	16,9	22,0	20,8
80	1,4	12,2	47,3	13,9
70	0,7	8,1	69,7	9,1
60	0,4	3,8	84,2	6,0
50	0,2	1,6	95,0	3,8
40	0,1	0,7	101,9	2,3
30		0,4	91,5	1,16
20			61,4	0,4
10			43,3	0,12
400			25,3	0,04
390			13,0	



$$J_{\lambda} = \alpha s_{\lambda} + \beta z_{\lambda} + \gamma v_{\lambda} **)$$

$$\alpha = 0,835$$

$$\beta = 1,044$$

$$\gamma = 0,0288$$

J = acs jūtība.

\*) Gibson u. Tyndall.

\*\*) Judd. Wien-Harms, Handb. d. Physik XX. 1. T. 108—109.

## 10. tabula.

Pamata krāsu tabula pēc Gibson'a un Tyndall'a pārreķināta,  
lai  $S=Z=V=100$ .

$\lambda$	s	log s	z	log z	v	log v
720						
10						
700	0,1041	1,0176				
90	0,1909	1,2808				
80	0,3818	1,5818				
70	0,6942	1,8415				
60	1,181	0,0719				
50	1,874	0,2728	0,0536	2,7293		
40	3,384	0,5294	0,1787	1,2522		
30	4,945	0,6942	0,5217	1,7146		
20	6,507	0,8134	1,0540	0,0231		
10	8,017	0,9040	2,0190	0,3053		
600	8,678	0,9384	3,5030	0,5445	0,0143	2,1563
90	9,285	0,9678	5,2900	0,7235	0,0287	2,4573
80	9,024	0,9554	7,4150	0,8702	0,0573	2,7584
70	8,764	0,9427	9,2410	0,9657	0,1003	1,0014
60	8,087	0,9078	10,3300	1,0141	0,1577	1,1977
50	7,358	0,8668	10,9400	1,0390	0,2580	1,4116
40	6,491	0,8123	10,7700	1,0325	0,4157	1,6187
30	5,327	0,7265	10,2400	1,0104	0,6163	1,7898
20	4,043	0,6068	9,1160	0,9598	0,8742	1,9416
10	2,620	0,4184	6,9880	0,8444	1,2470	0,0958
500	1,441	0,1585	4,6650	0,6688	1,7630	0,2462
90	0,7115	1,8522	3,0210	0,4801	3,1530	0,4987
80	0,2430	1,3855	2,1810	0,3386	6,7790	0,8312
70	0,1214	1,0845	1,4470	0,1607	0,9880	0,9995
60	0,0694	2,8415	0,6792	1,8320	12,0700	1,0816
50	0,0347	2,5404	0,2860	1,4563	13,6100	1,1340
40	0,0174	2,2394	0,1251	1,0973	14,6100	1,1645
30			0,0715	2,8543	11,8200	1,0727
20					8,8000	0,9445
10					6,2050	0,7928
400					3,6250	0,5594
90					1,8630	0,2702
80					0,9316	1,9692



Tā atrastais punkts krāsu trīsstūrī noteikti apzīmē krāsu, bet, no otras puses, nav uzskatāms par tikai triju izvēlēto pamata krāsu maisījuma rezultātu. Tas dabūjams ar bezgalīgi lielu skaitu krāsu kombināciju, pie kam, ja to sastāda no divām krāsām, tad tām jāizpilda nosacījums, ka tās savienojošai taisnei jāiet caur šo punktu. Ja nu mēs baltās gaismas punktu B savienosim ar K un turpināsim līdz krustojumam ar SV punktā L, tad L un B varam uzskatīt par krāsām, kuŗas sajaucot, rodas K. Bet L ir zināmas nokrāsas pilna krāsa, B baltā gaisma, tā tad K varam uzskatīt par pilnkrāsas L un baltas maisījumu, pie kam pēc Newton'a noteikuma sastāvdaļu daudzums atkarīgs no K atstatuma no L un B. Jo tuvāk K centram, jo baltāka krāsa, jo mazāks krāsas pilnums — P. Krāsas pilnumu tā tad var izteikt kā pilnkrāsas satūra attiecību pret pilnkrāsas un baltas gaismas summu un ērti izteikt %:

$$P = \frac{p}{p+b} \cdot 100.$$

Izejot no krāsu koordinātām, S, Z un V, pilnumu var aplēst šādi. Vienādi daudzumi pamatkrāsu dod baltu gaismu. Ja nu  $S > Z > V$ , t. i. V ir mazākā no koordinātām, tad no visa gaismas satūra maisījumā trīskārtējs mazākās sastāvdaļas daudzums sastāda baltu gaismu, un pilnkrāsas tā tad paliek  $S+Z+V-3V$ . Ņemot % attiecību pret visu gaismu, dabūjam:

$$P = \frac{S+Z+V-3V}{S+Z+V} \cdot 100.$$

Lai dabūtu izsmeļošu krāsu raksturojumu, vēl jāatrod nokrāsas un gaišuma izteiksme.

Ar saules gaismas pamatkrāsu attiecību tabulas palīdzību varam uzmeklēt spektrālo krāsu vietas trīsstūrī. Savienojot atsevišķiem  $\lambda$  atastos punktos, dabūjam līkni (12. zīm.), kas apzīmē visas spektra krāsas, bet taisne, kas savieno redzamā spektra robežu krāsas (sarkano un violeto), atbilst purpura krāsas nokrāsām, kuŗu spektrā nav. Ja nu taisne caur B un dotās krāsas punktu K krusto punktā L spektra krāsu līkni, tad varam K uzskatīt par baltas krāsas un pilnkrāsas (ar nokrāsu  $\lambda$ ) maisījumu. Tā tad nokrāsa tām krāsām, kuŗu savienojums ar centru krusto spektra krāsu līkni, izteicama ar attiecīgu viļņu garumu, kā pilnīgi noteiktu apzīmējumu un reproducējamu lielumu. Ja šī taisne nekrusto spektra krāsu līkni, bet purpura taisni,

tad tās turpinājums uz otru pusi to krusto, un nokrāsas mērs būs  $[\lambda]$ , kas uzskatāma par komplementāru krāsu purpura līnijas krustojuma punktam, jo šis punkts apzīmē krāsu, kas ar pretējo spektra krāsu dod baltu gaismu (komplementārkrāsu definējums). Tā tad nokrāsu iespējams pilnīgi noteikti un reproducējami apzīmēt ar fizikā tik labi pazīstamiem un mērijamiem lielumiem, kā monochromātiska noteikta viļņu garuma gaisma, un nokrāsas apzīmēšanai nav jāieved nekādas konvencionālas, nepastāvīgas un grūti reproducējamās skālas.

Arī gaišumu, trešo krāsas raksturīgo īpašību jeb koordinātu, iespējams izteikt, kā lineāru pamatkrāsu funkciju<sup>24)</sup>

$$g = \alpha s + \beta z + \gamma v$$

pareizinot krāsu koordinātas ar koeficientiem  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , kas atkarīgi no acs jūtības un pēc Judd'a<sup>20)</sup>

$$\alpha = 0,835; \beta = 1,044; \gamma = 0,0288.$$

Pielaižot aprakstīto krāsu sistēmu izpētītām krāsvielām, varam atrast katras krāsvielas krāsas izteiksmi zināmas koncentrācijas šķīdumam un noteiktam kārtas biezumam caurejošā saules gaismā. 1.—4. tabulās uzņemti skaitļi, kas izteic % absorbēto gaismu  $A_{c,\lambda}$  trim koncentrācijām  $c = 10^{-5}$ ,  $10^{-4}$  un  $10^{-3}$  moli/litrā, un  $d = 1$  cm. Ja ieejošā gaisma  $I_0 = 100$ , tad pārpalikusē  $I_\lambda = (100 - A_{c,\lambda})$  %, jeb ja  $I_0 = 1$ , tad  $I_\lambda = 1 - A$  pārpalikusē daļa. Šis pārpalikusēs gaismas summārais efekts izsauc normālā acī noteiktas krāsas sajūtu, kuŗu nav grūti ievietot trīsstūrī, sekojot aprakstītiem noteikumiem, kā tas dažiem konkrētiem gadījumiem parādīts 11. tabulā un grafiski izteikts 12. zīmējumā.

Ši krāsu trīsstūra sastādīšanai Gibson'a un Tyndall'a tabulas pamata krāsu attiecības pārreķinātas tā, lai saules gaismas koordinātas (10. tab.)

$$S = Z = V = 100.$$

Tālāk uz šīs tabulas pamata aprēķinātas spektra krāsu koordinātas ik pa  $10 \mu\mu$  no  $\lambda = 690$  līdz  $\lambda = 400$ . Tā dabūta spektra krāsu līkne (12. zīm.).

No izpētītā krāsvielu skaita pagaidām izvēlētas dažas (11. tab.), kuŗu trim (vienā gadījumā septiņām) koncentrācijām noteikta vieta krāsu trīsstūrī, nokrāsa (savienojot dabūto punktu ar centru un turpinot līdz krustojumam ar spektra krāsu līkni jeb purpura krāsu līkni), krāsas pilnums un gaišums. Savienojot vienas krāsvielas da-

žādu koncentrāciju punktus, dabūjam līkni, kas izteic visas starp robežu koncentrācijām iespējamās krāsas, kādas sasniedzamas ar šīs krāsvielas šķīdumiem caurejošā saules gaismā.

Lielākai skaidrībai pievedīsim konkrētu krāsu koordinātu apļesnes piemēru, izdarot to trim malachitzaļās [1] koncentrācijām  $c = 10^{-5}$ ,  $10^{-4}$  un  $10^{-3}$  moli/litrā. No 1. tab. aprēķinām  $I_{-5}$ ,  $I_{-4}$  un  $I_{-3}$  (%). Pareizinot attiecīga  $\lambda$  gaismas intensitāti uz šā viļņu garuma krāsu koordinātām saules spektrā (10. tab.), dabūjam tādas gaismas krāsu koordinātas, kas izgājusi attiecīgas koncentrācijas malachitzaļā šķīdumam, piem. pie  $c = 10^{-5}$ ;  $I_{600} = 24,43\%$ , saules gaismai  $s_{600} = 8,678$ ;  $z_{600} = 3,503$ ;  $v_{600} = 0,0143$ .

$$\text{Krāsvielas šķīdumam } s'_{600} = \frac{24,43 \cdot 8,678}{100} = 2,119$$

$$z'_{600} = \frac{24,43 \cdot 3,503}{100} = 0,856$$

$$v'_{600} = \frac{24,43 \cdot 0,0143}{100} = 0,003.$$

Tāpat dabūjam šīs koordinātas citiem  $\lambda$  un  $c$  (sk. tab. 319. lp.).

Grafiski integrējot, dabūjam

$$S = \int_{400}^{700} s d\lambda = 49,067; \quad Z = \int_{400}^{700} z d\lambda = 66,700;$$

$$V = \int_{400}^{700} v d\lambda = 84,094.$$

Lai uzmeklētu šīm koordinātām atbilstošo punktu krāsu trīsstūrī (z. 12), aprēķinām tā taisnleņķa sistēmas koordinātas

$$x = \frac{(Z/2+V)l}{S+Z+V}; \quad y = \frac{Z\sqrt{3}l}{2(S+Z+V)}.$$

Ja pieņemsim trīsstūra augstumu  $h = 20$  cm, tad

$$x = \frac{2 \cdot 20(Z/2+V)}{\sqrt{3}(S+Z+V)} = 13,57 \text{ cm.}; \quad y = \frac{Z}{S+Z+V} = 6,676 \text{ cm.}$$

Dabūjam punktu „1“ (tuvāko centram B). Savienojam „1“ ar B un turpinām taisni līdz krustojumam ar spektrālo krāsu līkni. Krustojuma punkts izteic nokrāsu kā viļņu garuma  $485\mu\text{m}$  monohromātisko gaismu.

Krāsas pilnums P aprēķināms šā: mazākā krāsu koordināta ir  $S = 49,066$ , tā tad

$$P = \frac{S+Z+V-3S}{S+Z+V} \cdot 100 = \frac{(49,066+66,700+84,094-3 \cdot 49,066)100}{49,066+66,700+84,094} = 26,46\%$$

Gaišums aprēķināms, pareizinot krāsu koordinātas ar gaišuma koeficientiem (9. tab.). Izteicot to % no baltās gaismas gaišuma, dabūjam

$$G = \frac{\alpha S + \beta Z + \gamma V}{\alpha + \beta + \gamma} = \frac{0,835 \cdot 49,066 + 1,044 \cdot 66,700 + 0,0288 \cdot 84,094}{0,835 + 1,044 + 0,0288} = 59,27\%$$

Malachitzaļā (ūdenī) [1].

	I-5	s	z	v	I-4	s	z	v	I-3	s	z	v
700	99,07	0,103			91,20	0,095			39,81	0,041		
80	93,50	0,365			63,10	0,240			1,00	0,004		
60	80,54	0,950			11,48	0,135						
40	43,63	1,477	0,078		1,12	0,034	0,002					
20	16,07	1,046	0,169		0,01							
600	24,43	2,119	0,856	0,003	0,00							
80	42,17	3,805	3,128	0,019	0,02							
60	57,54	4,654	3,944	0,091	0,04	0,003	0,004					
40	75,33	4,890	8,119	0,313	5,89	0,382	0,435	0,024				
20	87,50	3,537	7,977	0,770	26,30	0,617	1,390	0,133				
500	92,26	1,329	4,303	1,627	44,67	0,644	2,084	0,788				
80	97,05	0,236	2,117	6,680	74,13	0,180	1,616	5,025	0,03			
60	95,50	0,066	0,647	11,530	63,10	0,044	0,429	7,614	5,01	0,053	0,034	0,604
40	81,28	0,014	0,102	11,870	12,58	0,002	0,016	1,837	1,00		0,001	0,146
20	87,10			7,668	28,12			3,503				
400	96,00			3,159	65,00			2,359	1,30			0,054
		49,066	66,700	84,094		4,764	11,934	40,182		0,052	0,036	1,608

11. tabula un 12. zīmējums rāda lielu dažādību krāsas maiņā atkarībā no krāsvielas spektra, kas savukārt atkarīgs no krāsvielas struktūras. Šie piemēri rāda tikai, kā šādā ceļā iespējams uz spektra pamata skaitļos izteikt krāsas elementus katrai krāsvielai. Sistematiska iegūto spektru kolorimetriskā analīze šādā ceļā paredzēta, kā šī darba turpinājums. Pašreiz tikai skaidrs, ka šādā ceļā iespējama krāsu normēšana, kas tik svarīga praktiskā ziņā.

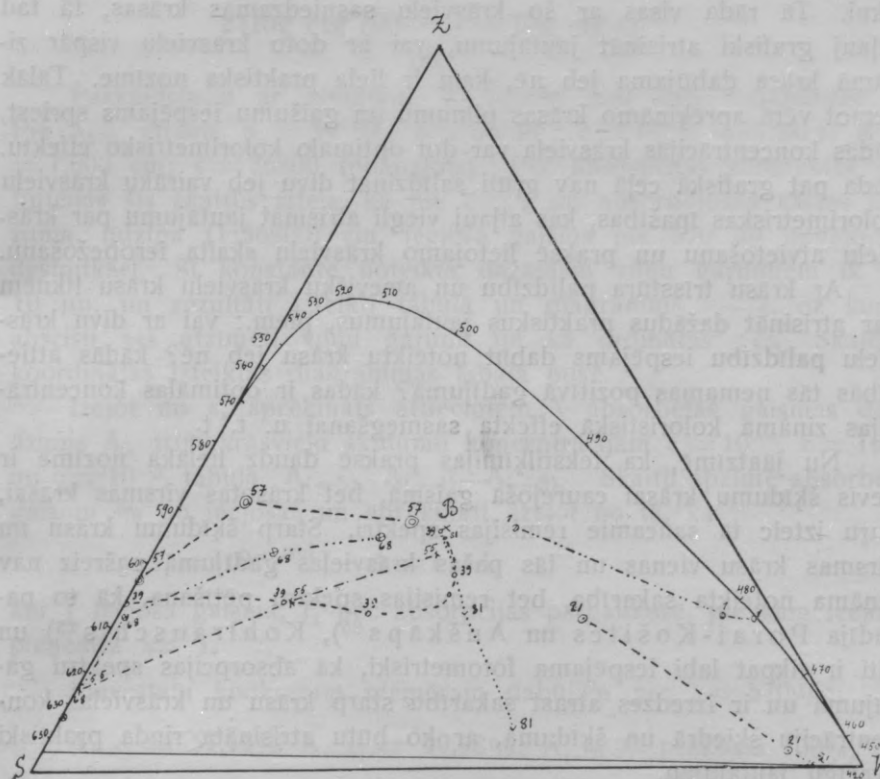
11. tabula. Dažu krāsvielu krāsas koordinātas, aplēstas no spektra.

Nosaukums un Nr.	Koncentr. moli/litrā	S	Z	V	Nokrāsa $n(\mu\mu)$	Gaisūms $g^{(0)}$	Krāsas piliņums $p^{(0)}$	Koordinātas trīsstūrī	
								x <sub>em</sub>	y <sub>em</sub>
Malachitzaļā [1]	10 <sup>-5</sup>	49,07	66,70	84,09	485	59,27	26,46	13,57	6,68
	10 <sup>-4</sup>	4,76	11,93	40,18	476	9,22	75,00	19,24	4,20
	10 <sup>-3</sup>	0,05	0,04	1,61	478	0,07	93,60		
Kristallviolelā [21]	10 <sup>-5</sup>	34,56	31,50	84,93	567*	32,99	37,40	15,40	4,17
	10 <sup>-4</sup>	4,27	1,22	47,95	568	3,26	93,40	20,99	0,46
	10 <sup>-3</sup>	0,34	0,04	5,35	568	0,12	99,70	21,72	0,01
	10 <sup>-6</sup>	94,88	92,60	93,01	637	93,58	1,00	11,48	6,60
	10 <sup>-5</sup>	91,44	85,61	91,56	499	88,31	4,46	11,55	6,37
Floksīns [39]	10 <sup>-5</sup>	76,85	58,36	82,80	506	66,82	23,94	11,81	5,38
	10 <sup>-5</sup>	69,82	44,99	72,23	503	56,27	27,86	11,69	4,81
	10 <sup>-4</sup>	55,53	25,07	34,61	493	48,53	34,72	9,45	4,35
	10 <sup>-4</sup>	51,61	20,88	17,17	629	47,49	55,07	7,11	4,66
	10 <sup>-3</sup>	35,84	10,09	0,17	607	21,07	99,79	2,61	4,80
Safraņīns B [55]	10 <sup>-5</sup>	83,18	68,52	79,67	496	75,10	12,54	11,37	5,93
	10 <sup>-4</sup>	49,97	50,52	17,68	630	33,27	39,55	7,32	4,65
	10 <sup>-3</sup>	17,98	2,35	0,04	623	9,16	99,70	1,58	2,31
Kroceinoranža NEN [57]	10 <sup>-5</sup>	94,81	88,87	75,03	585	90,14	13,64	10,66	6,87
	10 <sup>-4</sup>	76,50	51,99	10,68	588	62,07	77,10	6,09	7,47
	10 <sup>-3</sup>	40,85	14,91	0,10	603	26,03	99,40	3,12	5,34
Kongosarkānā [68]	10 <sup>-5</sup>	78,06	60,56	49,65	601	68,26	20,82	9,80	6,43
	10 <sup>-4</sup>	39,32	11,45	0,59	609	33,58	97,00	2,73	4,29
	10 <sup>-3</sup>	16,91	1,48	0,00	627	7,89	100,00	0,93	0,00
Alizarinrubīnols R [81]	10 <sup>-5</sup>	90,02	86,27	90,17	497	87,99	2,87	11,55	6,47
	10 <sup>-4</sup>	51,34	29,57	57,66	509	39,52	35,98	12,07	4,27
	10 <sup>-3</sup>	14,59	1,28	8,54	515	7,21	84,18	14,41	1,05

\*) [ ] komplementāra krāsa.



## 12. zīmējums.



Krāsu trīsstūris.

1. Malachitzaļā [1]
21. Kristallvioletā [21]
39. Floksins [39]
55. Safranīns [55]
57. Kroceinoranžā [57]
68. Kongosarkanā [68]
81. Alizarīnrubinols [81]

Ja fotometriski noteikts krāsvielas spektrs pie  $c_1$  un  $d_1$ , tad zināma  $\epsilon$ -likne. No tās var dabūt aplēses ceļā A- un I-liknes katram vēlamam  $c$  un  $d$ . Aprēķinot krāsu koordinātas pietiekoši lielam skaitam  $c$  un  $d$  jeb, vienkārši, cd dabūjam trīsstūrī šīs krāsvielas krāsu likni. Tā rāda visas ar šo krāsvielu sasniedzamās krāsas, tā tad atļauj grafiski atrisināt jautājumu, vai ar doto krāsvielu vispār zināmā krāsa dabūjama jeb nē, kam ir liela praktiska nozīme. Tālāk ņemot vērā aprēķināmo krāsas pilnumu un gaišumu iespējams spriest, kādās koncentrācijas krāsviela var dot optimālo kolorimetrisko efektu. Šādā pat grafiskā ceļā nav grūti salīdzināt divu jeb vairāku krāsvielu kolorimetriskas īpašības, kas atļauj viegli atrisināt jautājumu par krāsvielu atvietošanu un praksē lietojamo krāsvielu skaita ierobežošanu.

Ar krāsu trīsstūra palīdzību un atsevišķu krāsvielu krāsu liknēm var atrisināt dažādus praktiskus jautājumus, piem.: vai ar divu krāsvielu palīdzību iespējams dabūt noteiktu krāsu jeb nē? kādās attiecībās tās ņemamas pozitīvā gadījumā? kādas ir optimālas koncentrācijas zināma koloristiskā efekta sasniegšanai u. t. t.

Nu jāatzīmē, ka tekstilķīmijas praksē daudz lielāka nozīme ir nevis šķīdumu krāsai caurejošā gaismā, bet krāsotas virsmas krāsai, kuŗu izteic tā saucamie remisijas spektri. Starp šķīdumu krāsu un virsmas krāsu vienas un tās pašas krāsvielas gadījumā pašreiz nav zināma noteikta sakarība, bet remisijas spektru pētīšana, kā to parādīja Porai-Košītes un Auškāps<sup>25)</sup>, Kohlrausch's<sup>23)</sup> un citi ir tikpat labi iespējama fotometriski, kā absorpcijas spektru gadījumā un ir izredzes atrast sakarību starp krāsu un krāsvielas koncentrāciju šķīdumā un šķīdumā, ar ko būtu atrisināta rinda praktiski svarīgu jautājumu.

Katrā ziņā virsmas krāsu iespējams tikpat labi raksturot ar viļņu garumos apzīmētu nokrāsu, krāsas pilnumu un gaišumu, kā krāsainu gaismu un arī virsmas krāsu izteiksmei nav vajadzīgas konvencionālas skālas.

#### Eksperimentālo datu izvērtēšana\*).

Vispārējos vilcienos jau atzīmēts, kādā ceļā iegūti eksperimentālie dati. Katrāi spektra mērīšanai iepriekš izmērīta ar ūdeni pildītas kivetes absorpcija ik pa 10  $\mu\mu$  no 720—410  $\mu\mu$ . Tad kivetē, kuŗas

\*) Eksperimentālo datu kopsavilkums dots tab. A.

iekšējais sienu atstatums  $d$  cm, ieliets krāsveielas šķīdums ar koncentrāciju  $c$  moli/litrā, un atkal ik pa  $10 \mu\mu$  noteikta absorpcija. Ja pie  $\lambda_1$  kivetes absorpcijai atbilst fōtometra iestādījums  $\alpha^\circ$ , un krāsveielas absorpcijai  $\alpha^\circ$ , tad

$$\varepsilon = \frac{2[\log \operatorname{ctg}(90 - \alpha_0) - \log \operatorname{ctg} \alpha]}{cd}$$

Paskaidrosim ar piemēru. 2. tabulā doti dati rodamīnam B. Pie  $\lambda_{570}$  atrasts  $\alpha_0 = 44^\circ 50'$ ,  $\alpha = 56^\circ 40'$ ;  $c = 10^{-5}$  moli/litrā;  $d = 1,003$  cm;  $\varepsilon = 36800$  (noapaļots). Pēc absorpcijas konstantes definīcijas šis skaitlis izteic, ka pie  $c = 1$  un absorbējošās kārtas biezuma, līdzīga ( $1:36800$ ) cm, ieejoša gaisma pie  $570 \mu\mu$  novājināta desmitkārt. Šī konstante noteikta dažādiem viļņu gaļumiem ik pa  $10 \mu\mu$ , un rezultāti izteikti tabulā un diagrammā — 2. uz kuļas abscisu ass atzīmēti viļņu gaļumi un kā ordinātas  $\varepsilon_\lambda$ . Skaitļos koordinātas izteiktas diagrammas labajā pusē.

Izejot no  $\varepsilon$ , aprēķināts attiecīgiem  $\lambda$  absorbētas gaismas daudzums  $A_\lambda$  trim krāsveielu šķīdumu koncentrācijām  $c = 10^{-5}$ ,  $c = 10^{-4}$  un  $c = 10^{-3}$ , tabulā  $A_{(-5)}$ ,  $A_{(-4)}$ ,  $A_{(-3)}$ . Skaitļi apzīmē absorbēto gaismu % no ieejošās un aprēķināti, izejot no tā, ka

$$I_1 = I10^{-\varepsilon cd}; \quad A = 1 - I_1$$

kur  $I$  ieejoša gaisma,  $I_1$  pēc absorpcijas pārpalikusē, pie kam ieejošā pieņemta = 1.

Pievēstam konkrētam piemēram dabūjam pie  $\lambda = 570 \mu\mu$ :

$$A_{(-5)} = 57,15\% \quad A_{(-4)} = 99,98\% \quad A_{(-3)} = \text{praktiski } 100\%,$$

kas tabulā atzīmēts ar attiecīgiem skaitļiem un pēdeļai koncentrācijai ar tukšu vietu. Uz skaitļu pamata diagrammā iezīmētas trīs liknes, kas ilustrē spektra maiņu ar koncentrācijas maiņu. Skaitļi noder krāsas koordinātu aprēķināšanai trīskrāsu sistēmas diagrammā, pie kam katram viļņu gaļumam atbilst skaitļi (% no ieejošās gaismas)

$$I_\lambda = 100 - A_\lambda$$

Konkrēti dabūjam rodamīnam B (2. tab.) pie  $\lambda = 570 \mu\mu$

$$I_{(-5)} = 42,85\% \quad I_{(-4)} = 0,02\% \quad I_{(-3)} = 0,0\%.$$

Pamata krāsu koordinātas  $s$ ,  $z$  un  $v$  koncentrācijai  $c = 10^{-5}$  mol.  $l^{-1}$  pie  $\lambda = 570$  dabūjam, pareizinot  $I_{(-5)}$  uz saules gaismas spektra koordinātām pie  $\lambda = 570$ , t. i., pēc 10. tabulas:

$$s_{570} = 8,764; z_{570} = 9,241; v_{570} = 0,1003.$$

Šis koordinātas jāaprēķina pietiekošam skaitam  $\lambda$ , lai varētu aprēķināt ar grafiskas integrēšanas palīdzību katras pamatkrāsas laukumu, kas konkrēti jau dažiem piemēriem apskatīts teoretiskajā nodaļā.

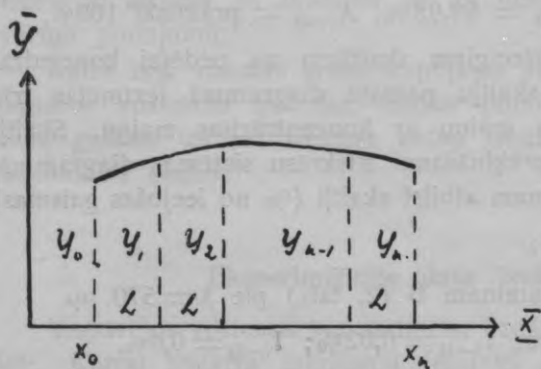
Raksturīgie spektra elementi, kas šajā darbā salīdzināti dažādam krāsvielām, lai noskaidrotu spektra un struktūras sakarus, ir maksimālā absorpcijas konstante  $\epsilon_{\max}$ , kas konkrētajā rodama B [45] \*) gadījumā = 94500; absorpcijas rajona platums  $l_2$ , kas atrasts grafiski izmērojot atstatumu starp  $\epsilon$ -līknes punktiem ar ordinātām  $\frac{\epsilon_{\max}}{2}$ ; apskatāmā piemērā  $l_2 = 26 \mu\mu$ . Analogi atrodams otrs skaitlis  $l_{10}$ , kuŗu dabūjam izmērojot atstatumu starp  $\epsilon$ -līknes punktiem ar ordinātām  $\frac{\epsilon_{\max}}{10}$ . Piemērā [45]  $l_{10} = 113 \mu\mu$ .

Tālāk spektru raksturo viss absorbētās gaismas daudzums, kas tieši atkarīgs no absorpcijas līknes ( $A_c$ -līknes) laukuma. Pedējais atkarīgs no šķīduma koncentrācijas un kārtas biezuma  $cd$ . Absorbētai gaismai atbilstošs skaitlis ir  $\epsilon$ -līknes laukums, kas arī visām krāsvielām noteikts ar grafiskās integrēšanas palīdzību ar Simpson'a formulu.

$$\int_{x_0}^{x_n} y dx = \frac{h}{3} [y_0 + y_n + 4(y_1 + y_3 + y_5 + \dots + y_{n-1}) + 2(y_2 + y_4 + \dots + y_{n-2})],$$

kur  $h$  visi vienādi un  $n$  pārskaitļi. Mūsu gadījumā  $x = \lambda$ ,  $y = \epsilon$ ,  $h = 10 \mu\mu$ . Konkrēti rodamīnam B [45]

$$S = \int_{410}^{700} \epsilon d\lambda = 4568300.$$



\*) Saīsinājumam krāsvielas apzīmētas ar iekavās [] ietvertiem Nr.Nr. 13. tabulā un tabulā A.

Tabulās atzīmēti  $S \cdot 10^{-6}$ , tā tad rodamīnam  $B = 4,5683$ .

Par vidējo absorpcijas platumu pieņemts

$$l = \frac{\int \epsilon d\lambda}{\epsilon_{\max}}$$

$$\text{Rodamīnam B [45]} \quad l = \frac{4568300}{94500} = 48,34 \mu\mu.$$

Visi dati aprēķināti uz molekulārām attiecībām. Lai varētu salīdzināt krāsvielas, kuņu koncentrācija izteikta gr/litrā jeb procentuālā koncentrācijā, vēl tabulā A dota maksimāla absorpcija un  $S$ , attiecinājot tos uz 1 svara vienību, t. i.,

$$\frac{\epsilon_{\max}}{M} \text{ un } \frac{S}{M}, \text{ kur } M \text{ molekulārsvars.}$$

Rodamīnam B

$$\frac{\epsilon_{\max}}{M} = \frac{94500}{479} = 199; \quad \frac{S}{M} = \frac{4568300}{479} = 9530.$$

Tabulās atzīmēti  $\frac{S}{M} \cdot 10^{-2}$ .

#### Joslās platums absorpcijas maksimumā.

Lai noskaidrotu, pie kādas viļņu garumu starpības vēl mērījami mainās absorpcija maksimumā, tā izmērīta vairākām trifenilmetāna krāsvielām, kas dod smailākās absorpcijas līknes, ik pa 1  $\mu\mu$  maksimuma rajonā, pie kam konstatēts, ka ar pielietoto mērīšanas metodi starpība nav vairs novērojama šādās robežās:

Techniskais nosaukums.	c(mol. l <sup>-1</sup> )	d(cm)	$\lambda_1 - \lambda_2$	$\Delta\lambda$
[35] Eozīns	$10^{-5}$	2	516—519	3
Eozīns	$10^{-5}$	1	517—518	1
[40] Eritrozīns N	$10^{-4}$	$10^{-1}$	516—518	2
[42] Bengalijas roze	$10^{-5}$	1	538—539	1
[41] Eritrozīns D	$10^{-5}$	2	526—528	2
[45] Rodamīns B	$10^{-5}$	1	553—554	1
[1] Malachitzaļā	$10^{-5}$	1	614—618	4
[3] Briljantzaļā	$10^{-5}$	1	523—524	1
[34] Uranīns	$10^{-5}$	1	472—478	6



Techniskais nosaukums.	c(mol. l <sup>-1</sup> )	d(cm)	$\lambda_1 - \lambda_2$	$\Delta\lambda$
[5] Setocianīns	10 <sup>-5</sup>	1	610—611	1
[50] Metilēnzilā	10 <sup>-5</sup>	1	665—666	1
[38] Floksīns	10 <sup>-5</sup>	1	528—529	1
[18] Fuksīns	10 <sup>-5</sup>	1	546—548	1
[21] Kristallvioleā	10 <sup>-5</sup>	1	590—591	1.

Tā tad uz fōtometrisko datu pamata nevar absorpcijas maksimuma stāvokli apzīmēt ar lielāku noteiktību, kā 1  $\mu\mu$ .

### $\epsilon_{\max}$ un struktūra.

Trifenilmetāna krāsvielas. Vienā — malachitzaļās — gadījumā izpētīts ūdens un spirta šķīdumi. Starpība maza, ūdens šķīdumā maksimālā absorpcija lielāka. Jautājums par šķīdinātāja lomu tik svarīgs, it sevišķi no praktiskā šķiedrvielu krāsošanas viedokļa, ka tam jāveltī atsevišķi sīki pētījumi; pašreiz iegūto datu ir vairāk jeb mazāk noteiktiem secinājumiem par maz.

Metilgrupas atvietošana auksochrōmajā aminogrupā palielina  $\epsilon_{\max}$ ; tā [3]\*)  $\epsilon_{\max} = 87000$ , [1] = 79400, [5] = 79800 un [6] = 74000.

Viena halogēna atoma ievēšana molekulā  $\epsilon_{\max}$  palielina, kas redzams, salīdzinot [1] ar [4, 5]. Šī ietekme it sevišķi manāma, ja molekulā ir sulfogrupas un Cl atoms o-stāvoklī pret centrālo C, kā redzams no [13] un [14]. Divi Cl atomi padara  $\epsilon_{\max}$  mazāku [6].

Ja auksochrōmajā aminogrupā abi H-atomi atvietoti ar alkil- jeb arilgrupām, tad  $\epsilon_{\max}$  lielāks, kā tur, kur tikai viens H atvietots [5, 6, 11].

Uz  $\epsilon_{\max}$  liels iespaids sulfogrupas stāvoklim pret centrālo C. Tā [16] ar sulfogrupu p-stāvoklī  $\epsilon_{\max}$  daudz mazāks, kā [15] ar sulfogrupu o-stāvoklī. Lieli  $\epsilon_{\max}$  arī [12, 9, 10, 17]. Ka [11] tas mazāks, varētu izskaidrot ar otrējām aminogrupām.

Nitrogrupa, kā redzams no [7] stipri ietekmē  $\epsilon_{\max}$ .

Benzilgrupa aminogrupā pamazina  $\epsilon_{\max}$ , kas redzams no [12] un [9], [17] un [10].

\*) Lai izvairītos no gaŗo nosaukumu atkāŗtošanas, šajā nodajā krāsvielas apzīmētas ar tabulas A Nr.

Kā redzams no [9] un [10] hidroksilgrupai nav tik liela iespaids, kā  $-\text{CH}_3$ . Ņemot to vērā, jādomā [8] lielais  $\epsilon_{\text{max}}$  salīdzinot ar [7] izskaidrojams ar naftalīna gredzena ietekmi.

Triaminotrifēnilmetāna rindā visupirms konstatējams, ka  $\epsilon_{\text{max}}$  nesasniedz iepriekšējās rindas augstākos apmēros. Še liela nozīme tam apstāklim, vai aminogrupas ir pirmējās, otrējās jeb trešējās; pēdējā gadījumā  $\epsilon_{\text{max}}$  vislielākais [21, 28, 24]. Pat viena otrēja grupa (trešējās vietā) manāmi pamazina  $\epsilon_{\text{max}}$ , kā redzams no [20] un [21]. Vismazākie  $\epsilon_{\text{max}}$  otrējo aminogrupu gadījumos: [25, 30, 32, 33]. Tāpat kā diamīnotrifēnilmetāna rindā, etilgrupas ietekme stiprāka, kā metilgrupas: [28] un [29].

Naftilgrupa auksochrēmā pamazina  $\epsilon_{\text{max}}$  [23, 30]. Naftilgrupa pie centrālā C neatšķiras no fenilgrupas: [22] un [20].

Pironīnu rindā izpētīta galvenā kārtā halogēna ietekme. Še var konstatēt, ka pirmo halogēnu atomu ieviešana fluoresceinā ievērojami palielina  $\epsilon_{\text{max}}$ : [34] un [40], kamēr liels skaits šādu substituentu to relatīvi maina mazāk, pat dažos gadījumos pazeminot  $\epsilon_{\text{max}}$ . Tā divu Cl pārākums [38], salīdzinot ar [35], mazliet pamazina  $\epsilon_{\text{max}}$ , kas pie 4 Cl [39] atkal pieaug un pat pārsniedz [35]. Tomēr šī ietekme atkarīgas arī no halogēnu dabas; tā joda derivātu gadījumā vismazākais  $\epsilon_{\text{max}}$  ir tetrajodderivātam [41], vislielākais tetrajoddichlorderivātam [42], un tetrajodtetrachlorderivāts [43] ieņem vidējo stāvokli.

Ļoti liela nozīme ir  $\text{NO}_2$ -radikālam, kā tas redzams no [37] ar vislielāko  $\epsilon_{\text{max}} = 101000$  šai grupā.

Karbonskābes esteri spirta šķīdumā vienā gadījumā [36] dod lielāku  $\epsilon_{\text{max}}$ , kā sāls [35], otrā izpētītā gadījumā [44] mazāku [38]. Ja auksochrēmā grupa pironīnu rindā ir trešējā aminogrupa, tad dabūjam visaugstākos  $\epsilon_{\text{max}}$  [45, 47]; bet otrējās grupas gadījumā  $\epsilon_{\text{max}}$  pat mazāks, kā oksiderivātos: [46].

Chinonimīnu krāsvielu grupa. Atšķiras no iepriekšējās ar samērā mazākiem  $\epsilon_{\text{max}}$ , pie kam no visiem izpētītiem paraugiem tikai metilēnzilā [50] sasniedz 75000, citas caurmērā ar mazākiem  $\epsilon_{\text{max}}$ , kā iepriekšējās grupas zemākie pārstāvji. No otras puses novērojamas daudz lielākas  $\epsilon_{\text{max}}$  svārstības nekā iepriekšējā gadījumā. Tā divi izpētītie oksazīni atšķiras viens no otra tikai ar to, ka [48] karboksilgrupa metilēta, [49] amidēta. Pirmās  $\epsilon_{\text{max}} = 13000$ , otrās  $= 38000$ .

Tiazīnu grupā, kā redzams, lielu lomu spēlē molekulas simetrija: tā simmetriski uzbūvēto [50] un [52]  $\epsilon_{\text{max}}$  ir vislielākie. Nitrogrupas

ievešana molekulā, pretēji iepriekšējas grupas piemēriem [7, 37], ievērojami pamazina  $\epsilon_{\max}$  un stipri nesimetriskā [53] gadījumā  $\epsilon_{\max}$  vismazākais.

Izpētītos azīnos  $\epsilon_{\max}$  svārstās šaurākās robežās, pie kam lielākais  $\epsilon_{\max}$  ir vismazāk aizvietotam safranīnam [54].

Azokrāsvielas. Jāapskata par sevi mono- un disazokrāsvielas. Monoazokrāsvielu  $\epsilon_{\max}$  caurmērā ir mazāks, kā trifenilmetāna rindā un tuvāk chinonimīnu grupai. Apskatīta galvenā kārtā sulfogrupu skaita un stāvokļa ietekme, kas manāmi liela. Lielākā daļā izpētīto pārstāvju jaunas sulfogrupas ievēšana palielina  $\epsilon_{\max}$ , kas redzams no [57] un [58], [61] un [62]. Bez lielākas ietekmes tā ir [65], salīdzinot ar [64], kurās naftalīna radikāli saistās  $\alpha_1$ ,  $\alpha$  vietās. Vispār novērojams, ka naftilgrupu saistišanās  $\alpha$ ,  $\beta$  vietās dod lielākus  $\epsilon_{\max}$  [61, 62, 67], kā  $\alpha_1$ ,  $\alpha$  stāvokli [64, 65, 66].

Lielu iespaidu atstāj  $-\text{NO}_2$  grupas ievēšana molekulā, ko rāda [59] un [63] salīdzināšana. Tāpat lielas pārmaiņas izsauc  $-\text{OH}$  atvietošana ar acetilētu aminogrupu chrōmotropskābē: [59] un [63].

Fenilradikāla apmaiņa ar naftilradikālu chrōmotropskābes derivātos [59] un [61] pazemina  $\epsilon_{\max}$ . Savstarpējais sulfogrupu stāvoklis dažos gadījumos ietekmē  $\epsilon_{\max}$  maz, kā piem. [64] un [66].

Disazokrāsvielu  $\epsilon_{\max}$  lielāki nekā monoazokrāsvielām un, vienu izpētīto gadījumu [75] izņemot, mainās samērā šaurās robežās. [75] ir chrōmotropskābes derivāts ar simmetrisku struktūru. Var sagaidīt, ka šē absorpcijas maksimums būs apmēram divreiz lielāks nekā chrōmotropskābes monoazokrāsvielām. Tas tiešām tā arī izrādās, jo [75]  $\epsilon_{\max} = 72000$ , izpētīto chrōmotropskābes monoazokrāsvielu [59, 60, 61, 62, 63]  $\epsilon_{\max}$  svārstās starp 28000—40800. Analogas attiecības novērojamas, salīdzinot [57] ar [70] un [65] ar [74]. Šajā gadījumā liekas, it kā divām vienādām chrōmoforām grupām  $-\text{N}=\text{N}-$ simmetriski uzbūvētā molekulā būtu additīva ietekme uz  $\epsilon_{\max}$ , jo disazosavienojums absorbē kā monoazokrāsviela, apm. divreiz lielākas koncentrācijas šķīdumā. Disazokrāsvielu gadījumā simmetrijas ietekme izpaužas arī [68] un [71] piemēros, pie kam simmetriskā savienojuma  $\epsilon_{\max}$  lielāks. Simmetrijas nozīmi varētu iztulkot tā, ka divu vienādu chrōmoforo grupu gadījumā, kas abas atrodas gluži vienādos apstākļos, ir divi vienādi „absorpcijas centri“, kas absorbē vienāda  $\lambda$  starus. Ja simmetrija nedaudz traucēta, tad katrs centrs absorbē savā spektra vietā, bet ja asimetrija nav pārāk liela, tad absorpcijas rajoni vēl

samērā tuvu, tomēr summārais efekts mazāks nekā pilnīgas simetrijas gadījumā. [74] relatīvi lielais  $\epsilon_{\max}$  laikam izskaidrojams ar diviem Cl atomiem benzidina radikālā, jo citādi viņai ļoti tuvās [73] (kuņai gan nesimetriska struktūra!)  $\epsilon_{\max}$  nevarētu būt ievērojami mazāks. Arī naftilradikālu saistišanās  $\alpha$ -stāvoklī nevarētu iespaidot absorpcijas maksimumu, jo tas samērā liels arī  $\beta$ -vietā sametinātai [69]. Tālāk, salīdzinot [68] un [69] redzam, ka  $-\text{CH}_3$  radikāls o-stāvoklī pret  $-\text{N}=\text{N}-$  manāmi  $\epsilon_{\max}$  neietekmē. To pašu var teikt par  $-\text{OH}$  aizvietošanu ar  $-\text{NH}_2$  naftilradikālā  $\alpha$ -stāvoklī: [68] un [70].

Antrachinona krāsvielas. Starp visām izpētītām grupām šai grupai ir vismazākie  $\epsilon_{\max}$ , tā ka tās lielākais  $\epsilon_{\max}$  mazāks par mazāko azokrāsvielu  $\epsilon_{\max}$  un tikai oksazīnu rindā mēs atrodam vienu pārstāvi ar apm. tādu pat maksimālo absorpciju [48].

Auksochrōmās grupas savukārt ietekmē  $\epsilon_{\max}$  šajā grupā ļoti lielā mērā, tā ka  $\epsilon_{\max}$  svārstības lielas. Starp izpētītiem piemēriem vislielākais  $\epsilon_{\max}$  ir krāsvielām ar divām atvietotām  $-\text{NH}_2$  grupām 1,4-stāvoklī, un šo savukārt atvietojošām sulfotolilgrupām lielākais iespaids [78, 77], pie kam sulfogrupas o-stāvoklis pret N labvēlīgāks [78], kā m-stāvoklis [77]. Ja vienas sulfotolilgrupas vietā stājas  $-\text{CH}_3$ ,  $\epsilon_{\max}$  pamazinās. Tāda pat ietekme abu arilgrupu apmaiņai ar garākām alkilgrupām [79].

Vienas karbonilgrupas pārveidošana  $>\text{C}=\text{CH}-$  jeb  $>\text{C}=\text{N}-$  grupās ar jaunu heterociklisku gredzenu slēgšanu izsauc vienādu efektu, saistītu ar  $\epsilon_{\max}$  krišanu [81, 82]. Beidzot vismazākais  $\epsilon_{\max}$  ir krāsvielai [80] ar neatvietotām  $-\text{NH}_2$  un  $-\text{OH}$  auksochrōmajām grupām.

Indigosulfoskābe no indigoidām krāsvielām viena pati izpētīta. Tās  $\epsilon_{\max}$  tuvs disazokrāsvielu absorpcijai.

Absorpcijas rajona platums un krāsvielu struktūra.

Trifenilmetāna grupa. Malachitzaļās rindā absorpcijas platums pie  $\frac{\epsilon_{\max}}{2} = l_2$  svārstās diezgan šaurās robežās starp 45 un 59  $\mu\text{m}$ . To pašu var teikt par joslas platumu pie  $\frac{\epsilon_{\max}}{10} = l_{10}$ , ja atskaita stipri no robežām izejošo [16] ar  $l_{10} = 178 \mu\text{m}$ . Pārējām  $l_{10}$

svārstās starp 115—150 $\mu\mu$ , pie kam jāatzīmē, ka pie  $\frac{\epsilon_{\max}}{10}$  līknes ir stipri slīpas un tāpēc  $I_{10}$  mērīšanas noteiktība mazāka. Ievērojot šādas šauras robežas, mazo piemēru skaitu un to struktūras maiņas „nekontinuitāti“, grūti secināt kaut kādas likumības sakarā ar krāsvielu individuālo struktūru.

Varētu atzīmēt, ka  $-C_2H_5$  auksochrēmā [3] samazina kā  $I_2$ , tā  $I_{10}$  salīdzinot ar  $-CH_3$  [1]. Liels iespaids  $-SO_3H$  stāvoklim: o-stāvokli [15]  $I_2$  un  $I_{10}$  mazāki, kā p-stāvokli [16]. No [13] un [14] redzams, ka Cl o-stāvokli samazina absorpcijas platumu, ja auksochrēmā ir sulfobenzilgrupas un šajā ziņā līdzinās  $-SO_3H$  ietekmei tāda pat stāvokli [15, 9]. Cl krāsvielās ar alkilētiem auksochrēmiem [4,5] šādi neietekmē, bet divu Cl atomu sašaurinoša ietekme redzama, ja [6] salīdzina ar [5]. Krāsvielās ar pilnīgi alkilētām aminogrupām [10] josla šaurāka nekā monoalkilderivātiem [11].

Triamīnu derivātu rindas absorpcijas platums, izņemot [31], lielāks kā diamīnu rindai un svārstās starp  $I_2 = 73 - 120 \mu\mu$  un  $I_{10} = 140 - 230 \mu\mu$ . [31] atšķiras no šīs apakšgrupas citiem izpētītiem piemēriem ar to, ka satur  $-SO_3H$  o-stāvokli. Bet viena piemēra ir par maz, lai secinātu šeit noteiktu likumību, kaut gan iepriekšējā grupā arī  $-SO_3H$  o-stāvokļa ietekme novērota.

Salīdzinot citus šīs grupas piemērus, redzam, ka pilnīgi simetriskai molekulai [19] kā  $I_2$  tā  $I_{10}$  mazāki nekā nepilnīgi simetriskai [18]. Joslas platums pieaug, ja aminogrupas alkilē [21, 20], pie kam nepilnīgas atvietošanas gadījumā [20] josla platāka. Absorpcijas platums  $I_2$  paliek vienāds, ja divas dimetilamīnogrupas nemainās, bet trešā ir vienreiz metilēta [20], fenilēta [22], jeb metilēta un benzilēta [24]. Ja pēdējā krāsvielā benzilradikālu atvieto ar naftilradikālu [23], tad  $I_2$  pieaug un ir vienāds ar trisulfonaftilderivātu [30]. Visplatākās joslas ir krāsvielām ar sulfofenil- un sulfobenzilradikāliem aminogrupās [25, 29, 27].

Pironīniem absorpcijas platums vēl mazāks nekā malachitzaļās rindā. Še tikai fluoresceīna [34]  $I_2$  ir tuvs [1], kamēr visām citām krāsvielām ievērojamāki mazāks, starp 28—48. [37] platā absorpcija izskaidrojama ar divām  $-NO_2$  grupām. Talak lieli  $I_2$  jodeozīniem, pie kam, J atomu skaitam molekulā pieaugot, tie pakāpeniski samazinās, Cl atomu ievēšana molekulā joslu sašaurina [42] vēl vairāk, pie tam četri Cl atomi [43] vairāk nekā divi. Bromeozīniem  $I_2$  ma-



zāki, bet ja vēl molekulā ietil Cl, tad platums atkal pieaug [44, 38, 39]. Kā redzams no [38] un [44], arī no [35] un [36] esteru  $I_2$  mazāks nekā sāļu.

Rodamīnu  $I_2$  ir mazākie starp visām izpētītām krāsvielām, pie kam visšaurākā absorpcija ir o-p-disulfoskabei [47], bet ditolilderivātam [46]  $I_2$  daudz lielāks un tuvojas fuksīna rindas joslas platumam.

Chinonimīni. Caurmērā joslas platums pārsniedz iepriekšējo grupu pārstāvjus un stipri mainās, kā atkarībā no hromofora, tā no individuēlas struktūras. Vislielākās svārstības ir diviem oksazīniem, pie kam karboksilgrupas esterifikācija [48] padara absorpciju daudz platāku, salīdzinot ar amidēšanu [49]. Starp tiazīniem [50] ir visšaurākā josla, [52] ar tikai divām etilgrupām nedaudz platāka; nitrogrupas ieviešana [51], tāpat kā citos novērotos gadījumos, padara absorpciju daudz platāku; nesimetriskai [53] tā visplatākā. Safranīnu absorpcijas platums tuvs vienkāršo fuksīnu joslu platumam un pieaug ar substituentu pavairošanu molekulā [55] un molekulas asimetrijas pieaugšanu [56].

Azokrāsvielas. Šajā grupā absorpcijas platums samērā vienmērīgs un noteikti pieaug, pārejot no monoazokrāsvielām uz disazokrāsvielām. Pirmajam  $I_2$  svārstās starp 83 un  $105\mu\mu$ , kas tuvu fuksīna rindai; disazokrāsvielu  $I_2$  robežas ir 113— $125\mu\mu$ , tā tad, ja atskaita stipri svārstīgos oksazīnus, absorpcija platāka kā citām apskatītām grupām. Starp monoazokrāsvielām benzol-azo-naftalīna derivātu [58, 63, 57, 59, 60]  $I_2$  ir mazāki, kā naftalīn-azo-naftalīna derivātiem. No benzola derivātiem atkal [60] ar  $-NO_2$  grupu tas ir vislielākais. Naftalīna derivātu rindā var atzīmēt, ka salīdzinot [64] ar [65] novērojama  $-SO_3H$  grupas sašaurinošā ietekme. Tas pats novērojams, salīdzinot [61] ar [62].

Starp disazokrāsvielām visplatākā absorpcija ir [71] ar nesimetriskiem  $-OH$  un  $-NH_2$  auksochrōmiem. Salīdzinot [68] ar [69] redzam, ka benzidīna metilēšana o-stāvoklī pret  $-N=N-$  sašaurina  $I_2$ . Ja aminogrupu [69] apmaina ar hidroksilu [70],  $I_2$  pieaug. Absorpcijas sašaurināšanās ar metilēšanu o-stāvoklī novērojama arī, salīdzinot [72] ar [73], pie kam Cl atstāj lielāku ietekmi [74].

Antrachinona krāsvielas. Absorpcijas platums ļoti atkarīgs no auksochrōmiem. Kamēr lielākā daļa izpētīto piemēru tuva iepriekšējai grupai, atsevišķi gadījumi pilnīgi iziet no šīm robežām.

Tādi ir [76] ar  $l_2 = 160 \mu\mu$  un [81] ar  $l_2 = 90 \mu\mu$ . Citām robežas ir 103 — 125  $\mu\mu$ .

[76] samērā lielo absorpcijas platumu varbūt varētu izskaidrot ar lielo auksochrōmu asimetriju, jo, pārejot uz ļoti analogu, bet simmetrisku struktūru [77, 78], novērojam stipru absorpcijas sašaurināšanos. Tā paliek vēl mazāka, ja alkilradikālus aminogrupā [77, 78] atvieto ar arilradikāliem [79]. Vismazākie  $l_2$  ir [82] un [81], kas atšķiras no iepriekšējam ar citādu chrōmoforo karbonilgrupu stāvokli.

Beidzot, vienas izpētītas indigoidās kublu krāsvielas [83] absorpcijas platums ir tuvs monoazokrāsvielu joslu platumam.

Turu par vajadzīgu vēl reiz pasvītrot, ka izteiktās piezīmes par absorpcijas platumu atkarību no krāsvielu struktūras uzskatāmas tikai par „priekšnovērojumiem“ un vērtējamās vairāk kā problēmas, kas savai atrisināšanai prasa nesalīdzināmi vairāk eksperimentālā materiāla nekā pašreiz manā rīcībā, bet ne kā pietiekoši pamatota atbilde uz jautājumu.

$$\text{Struktūra un } \frac{\int \epsilon d\lambda}{\epsilon_{\max}} \quad (I).$$

Salīdzinot no šī viedokļa dažādo chrōmoforo grupu krāsvielas savā starpā, redzam, ka šā definētais absorpcijas platums  $I$  ir vismazākais pironīniem [34—44] no 24,23 līdz 40,32, ja neskaita līdz nitroderivātu [37] ar  $I = 61,18$ . Tiem seko rodamīni [45—47] ar  $I$  no 40,66 — 46,33. Trifenilmetāna grupā malachitzaļās rindā  $I$  svārstās starp 58,0 un 75,1, fuksīna rindā tas vēl lielāks, caurmērā no 55,9 — 106,5. Chinonimīniem  $I$  vēl lielāks no 78,8—165,2. Samērā liels ir arī  $I$  azokrāsvielām no 64,25—137,6, pie kam disazokrāsvielām lielāks, kā monoazokrāsvielām. Beidzot, vislielākos skaitļus mēs dabūjam antrachinona krāsvielu grupā no 100,0 līdz 455,8. Indigodisulfoskābe tuva safranīniem.

Trifenilmetāna grupa. Malachitzaļās rindas galējās vietas ieņem [15] un [16], kas atšķiras ar  $-\text{SO}_3\text{H}$  stāvokli:  $-o$  un  $-p$ . Šīm divām analogā krāsviela [13], kas tiešas sulfogrupas nesatur, tuva  $p$ -derivātam [16]. Ja  $o$ -stāvokli sulfogrupu [15] atvieto ar  $\text{Cl}$ , tad  $I$  nedaudz pieaug. Tetrametilderivātu  $I$  pieaug šādā kārtībā:  $o$ - $p$ -disulfoskābe [9], pamatviela bez  $-\text{SO}_3\text{H}$  grupām [3],  $o$ - $p$ -disulfo- $m$ -hidroksilderivāts [10]. No [9] un [12], tāpat no [10] un [17] redzams, ka etilradikāla atvietošana ar benzilradikālu palielina  $I$ . Dichlōrderivātam [6] absorpcija šaurāka nekā monochlōrderivātiem [5, 4]. Metilderivātu

[4, 7, 8, 26, 1] l lielāks, ka etīlderivātiem [9, 3, 10]. Nitrogrupas ievēšana molekulā [7] samazina l [1].

Fuksīna rindā trimetīlderivātam [19] l lielāks kā monometīlderivātam [18], hekso-N-metīlderivātam [21] lielāks kā aminogrupās nemetīlētām. Ja vienu  $-\text{CH}_3$  atvieto ar benzilradikālu [24] l pieaug. Josla paplašinās arī, ja viena  $-\text{NH}_2$  grupa tikai daļai alkilēta [20] jeb fenilēta [22]. Salīdzinot [23] ar [21] un [24], redzam, ka ģaftilgrupai lielāks iespaids uz l nekā  $-\text{CH}_3$  un  $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$  radikāliem. Trīs sulfonaftilradikāli [30] auksochrōmos paplašina l. No [27] un [28] redzams, ka tieši N pievienoti fenilradikāli padara l lielāku, kā benzilradikāli. Absorpcija paliek plašāka, ja molekulā iet etoksilgrupa [33].

Pironīni. Šajā grupā visšaurākā absorpcija ir tetrabrōmderivātiem [35, 36], pie kam etīlesteram [36] l mazāks nekā sālij [35]. Tiem seko tetrajodtetrachlōrfluoresceīns [43], tālāk tetrabrōmdichlōrderivāti [38,44], tad tetrabrōmtetrachlōrfluoresceīns [39]. Samērā lielāks l ir tetrajoddichlōrderivātam [42], kuram seko tetrajodfluoresceīns [41], aiz tā dijodfluoresceīns [40] un beidzot fluoresceīns [34]. Visplašākā absorpcija savrup stāvošam dinitroderivātam [37].

Rodamīnu [45, 47] l ir tādās pat robežas kā pironīniem, bet [46], kas satur toliļgrupas auksochrōmos, ievērojami lielāks.

Chinonimīni. Visplašākā absorpcija ir oksazīniem, no tiem lielākā [48], domājams, ietekmēta ar skābo grupu koncentrāciju vienā gredzenā. Ja karboksilgrupā  $-\text{CH}_3$  iemaina ar  $-\text{NH}_2$ , l samazinās, bet tomēr paliek samērā liels. Tiazīnu absorpcijas platums apmēram tāds pats, kā oksazīniem. Vislielākais l še [53], kam par iemeslu varētu būt visai nesimmetriskā struktūra, kā arī  $-\text{OH}$  grupu koncentrācija vienā gredzenā, jeb abi šie apstākļi kopā. Šai krāsvielai absorpcijas platuma ziņā seko [51], kur lielā l cēlons bez šaubām meklējams  $-\text{NO}_2$  grupā, kas redzams, ja to salīdzina ar [50]. No [52] ar [50] redzam, ka nepilnīga aminogrupu alkilēšana paplašina absorpciju.

Safranīnu rindā izpetītās krāsvielas absorbē samērā vienādi, pie kam salīdzinot [55] ar [54], redzam, ka divu metilgrupu ievēšana -o stāvokli pret auksochrōmiem ievērojami samazina l.

Azokrāsvielas. Še l samērā konstants, monoazokrāsvielām caurmērā nedaudz mazāks, kā disazokrāsvielām. Atsevišķo pārstāvju struktūras ietekme monoazokrāsvielu rindā izpaužas visupirms ar to, ka benzol-azo-naftalīnderivātiem [58, 57, 63, 59, 60] absorpcija šauē

rāka kā naftalīn-azo-naftalīna derivātiem [66, 65, 67, 62, 64, 61]. Pirmajā grupā savukārt azogrupa  $\alpha$ -stāvoklī [58, 57] dod šaurāku absorpciju, kā  $\beta$ -stāvoklī (63, 59, 60). Salīdzinot [58] ar [57], redzams, ka  $-\text{SO}_3\text{H}$  grupa peri-stāvoklī pret azogrupu padara l mazāku. Ja  $\beta$ -derivātu rindā chromotropskābē vienu hidroksilgrupu iemaina ar acetilamino-grupu [63], tad absorpcija šaurāka, kā citādi līdzīgā chromotropskābes derivātā [59]. Savā ziņā duļņas acis, ka  $-\text{NO}_2$  [60] maz maina absorpcijas platumu, salīdzinot ar [59], lai gan jāņem vērā tās lielā ietekme uz  $\epsilon_{\text{max}}$ . Naftalīn-azo-naftalīnu  $\alpha$ -,  $\alpha$ -derivāti [66, 65] arī absorbē šaurāki, kā  $\alpha$ -,  $\beta$ -derivāti, izņēmums [64], kas atšķiras no iepriekšējam ar  $-\text{SO}_3\text{H}$  grupas trūkumu p-stāvoklī pret azogrupu. Absorpciju sašaurinošā šīs grupas ietekme novērojama arī, ja salīdzina [62] un [61]. Ja salīdzina [66] ar [65], tad redzams, ka  $-\text{SO}_3\text{H}$  peristāvoklī pret azogrupu atkal samazina l. Visplašāki absorbē chromotropskābes derivāts ar vienu pilnīgi neatvietotu naftilradikālu.

Starp izpētītām disazokrāsvielām aminoderivāti [74, 68, 73, 69, 72] absorbē šaurāk kā amino-oksiderivāti [71], dioksiderivāti [70] un tetraoksiderivāti [75]. Pēdējai ir visplašākā absorpcija. Pie amīnoderivātiem, kā redzams, liela ietekme substituentiem difenilradikālā. Ja atvietotāju nav, absorpcija  $\alpha$ -derivātu rindā plašāka, ko rāda [72], [73] un [74]. Bet  $\beta$ -derivātiem ietekme pretēja, kā redzams no [68] un [69].

Antrachinona krāsvielas. Absorpcija plaša, atvietotāju ietekme liela. Mazākie l tiem pārstāvjiem [81], [82], kuŗos viena chromoforā karbonilgrupa pārnests heterocikliskā gredzenā. Tālāk seko diaminoantrachinons ar gaŗākiem alkilradikāliem [79]. Diamino-dioksiderivāta absorpcija vēl plašāka. No [76] un [77,78] redzams, ka sulfotilradikāls, atvietodams  $-\text{CH}_3$  [76], ievērojami paplašina absorpciju, bet  $-\text{SO}_3\text{H}$  grupas o- jeb m-stāvoklis pret N ir šajā ziņā bez nozīmes.

Indigodisulfoskābes l apmēram tāds, kā fuksīniem.

$\int \epsilon d\lambda$  un struktūra.

Trifenilmetāna krāsvielas. Malachitzaļas rindā  $S = \int \epsilon d\lambda$  svārstās starp 5,014 un 7,327. Salīdzinot savā starpā atsevišķus pārstāvjus, redzam, ka viena Cl atoma ievēšana molekulā [4] palielina S [1], bet 2 atomi samazina [6]. No [16] un [13] redzams, ka  $-\text{SO}_3\text{H}$  p-stāvoklī samazina S, bet o-stāvoklī [15] palielina. Tāda pat ietekme Cl atomam p-sulfobenzilderivātos [14]. Hidroksils m-stāvoklī palielina



lina S, kas redzams no [12] un [17], kā arī no [9] un [10].  $-\text{NO}_2$  grupa arī šē ietekmē ar S palielināšanu [7]. Vislielāko S dod naftilradikāls pie centrālā C [8].

Fuksīna rindā S caurmērā lielāks, bet svārstās plašākās robežās, starp 5,590 un 8,364. Mazākie S ir krāsvielām ar  $-\text{NH}_2$  grupām un nepilnīgi alkilētiem jeb arilētiem pārstāvjiem [25, 19, 33, 18, 30]. Pilnīga H atvietošana  $-\text{NH}_2$  grupās dod lielāku S [21], pie kam pentametilbenzilderivātam [24] tas lielāks kā heksametilderivātam. S pieaug, ja metilgrupas [21] atvieto ar p-sulfofenilgrupām [27] un vēl vairāk p-sulfobenzilgrupu gadījumā [29]. Heksametilderivāta S savukārt lielāks kā pentametilderivātam [22].

Pironīnu S ir ievērojami mazāks nekā iepriekšējām krāsvielām un svārstās starp 2,423 un 4,032, ja neskaita [37], kuŗa lielais S izskaidrojams ar divu  $-\text{NO}_2$  ietekmi. Šajā grupā fluoresceīnam [34] vismazākais S. Tetrajodderivātam [41] S mazāks kā dijodderivātam [40], tetrajodtetrachlōrderivātam [43] mazāks kā tetrajoddichlōrderivātam [42]. Esteriem [36] mazāks kā sāļij [35], tāpat [44] un [38]. Tetrabrōmderivātam [35] mazāks kā tetrabrōmdichlōrderivātam [38] un tam savukārt mazāks kā tetrabrōmtetrachlōrderivātam.

Rodamīniem S svārstās starp 4,066 un 4,633, tā tad caurmērā lielāks kā pironīniem, bet mazāks kā malachitzaļās un fuksīna rindās.

Chinonimīni. Šajā grupā novērojamas diezgan lielas svārstības. Tā oksazīniem [48] un [49] S līdzinās 2,147 un 4,615; tiazīniem no 2,808—5,995. Visvienādaķie S safranīniem 3,053—3,930.

Azokrāsvielas. Šē atkal novērojama noteikta robeža starp monoazokrāsvielām un disazokrāsvielām. Pirmo S ir caurmērā zemāks nekā iepriekšējās grupās un svārstās starp 1,4999 un 3,708; disazokrāsvielu gadījumā lielākai daļai piemēru S ir tuvu trifenilmetāna rindai un vienā gadījumā [75], pat to pārsniedz, šē  $S=9,537$ , kas ir lielākais no visiem novērotiem skaitļiem. Pārejām disazokrāsvielām S ir starp 4,518 un 6,328.

Apskatot monoazokrāsvielas, var atzīmēt, ka azogrupas  $\alpha$ -stāvoklis naftilradikālā, kas satur auksochrōmās grupas, dod mazāku S [57, 58, 66, 65, 64] nekā  $\beta$ -stāvoklis [59, 61, 67, 62, 63, 60]. No  $\alpha$ -derivātiem mazāks S benzola derivātiem [57, 58] nekā naftalīna derivātiem. Sulfo-grupa p-stāvokli [58] palielina S [57]. Salīdzinot [65] ar [66], redzam, tādu pat  $-\text{SO}_3\text{H}$  iespaidu m-stāvokli. No [59] un [61] redzams, ka naftalīna radikāls palielina S. Piemērs [60] rāda  $-\text{NO}_2$  lielo iespaidu.



Disazokrāsvielu rindā arī naftalīna  $\alpha$ -derivātiem [72, 73] ir mazāks S nekā  $\beta$ -derivātiem, lai gan [74] ir izņēmums, ko varbūt varētu izskaidrot ar divu Cl atomu ietekmi.  $\beta$ -derivātu grupā redzam, ka tolidīna [69] derivātam S lielāks nekā benzidīna [68] derivātam. Nesimetriskā [71] S lielāks kā [68]. S sasniedz lielākos apmērus hromotropskābes derivātā [75], pie kam efektu, liekas, vēl pastiprina divas  $-OCH_3$  grupas, kuŗu ietekme novērojama arī [70].

Antrachinona krāsvielas. Šajā grupā S ir caurmērā vismazākais, bet svārstās relatīvi plašās robežās starp 0,564 un 2,287. Vismazākais S ir [80] ar visvienkāršākiem neatvietotiem auksochrōmiem. Tam par iemeslu varētu būt vispār vājā karbonilgrupu ietekme uz absorpciju, kas pieaug tikai, ievēdot molekulā „spēcīgas“ auksochrōmās grupas. [80] un [81], kuŗās viena auksochrōmā grupa pāriet heterocikliskā gredzenā, S lielāks. Tālāk redzam pakāpenisku S pieaugšanu, ja pakāpeniski aminosgrupas atvietojam ar metil- un sulfotolilradikāliem [76], diviem sulfoalkilradikāliem [79], diviem sulfotolilradikāliem [77, 78].

Indigodisulfoskābes S ir apmēram, kā pironīniem.

Tabulas A divās beidzamās slejās sakopoti skaitļi, kuŗus dabūjam, izdalot maksimālo absorpcijas konstanti un  $\epsilon$ -liknes laukumu uz attiecīgas krāsvielas molekulārsvaru. Šie skaitļi raksturo dažādu krāsvielu absorpciju, kas attiecināta uz vienādām svāra vienībām. Vislielākā absorpcija novērojama trifēnilmetāna grupā, mazāka un stipri svārstīga chinonimīniem, vēl mazāka azokrāsvielām un vismazākā antrachinona krāsvielām. No lielākas jeb mazākas absorpcijas savukārt atkarājas lielāka jeb mazāka krāsošanas spēja. Kā zināms, no praktiskiem novērojumiem, trifēnilmetāna krāsvielas tiešām no visām „izdevīgākas“.

## 13. tabula.

Molekulārās absorpcijas konstantes ( $\epsilon_\lambda$ ).

$\lambda$	1.	2.	3.	4.	5.	6.
720	80	90	100	100	196	120
10	190	190	140	340	220	170
700	400	420	240	390	294	230
90	800	880	690	1160	430	345
80	2000	2300	1930	4690	890	790
70	4000	5600	5000	10780	2100	1830
60	9400	12000	17600	20800	4500	4100
50	19500	24400	34500	43000	10300	9270
40	36000	42600	54900	68900	21600	19800
30	60400	67100	80200	85200	45000	41500
20	79400	77900	87000	76400	72000	66800
10	75400	68100	69000	58100	79800	74000
600	61200	50400	51900	45400	69800	60600
90	47200	35400	40300	36900	52800	43800
80	37600	28500	31500	31000	41000	38000
70	30400	22300	25700	24300	33700	31300
60	24000	16700	18300	17800	27400	25260
50	16400	11400	11600	13200	21000	19400
40	12300	7500	7600	10000	15400	14800
30	8500	5100	5300	6700	11400	10500
20	5800	3100	2400	4800	8400	7700
10	4500	1800	1700	3300	6200	5900
500	3500	1200	1200	2300	4300	4200
90	1820	800	920	1530	3300	3160
80	1300	650	740	1130	2400	2340
70	1100	900	890	830	1700	1700
60	2000	2100	1400	740	1300	1220
50	6000	6300	3300	1200	1100	930
40	9000	12000	6000	3100	1300	1180
30	7300	15000	6700	6230	3000	2650
20	6000	13000	4600	8000	5800	5100
10	4000	12000	3300	6800	6700	6050
405	2100	7000	1500	3800	5000	3200

	7.	8.	9.	10.	11.	12.
$\lambda$						
720	200	300	340	350	150	680
10	450	600	640	600	200	1200
700	1060	1300	1700	1400	250	2500
90	2030	2900	3700	2800	400	5100
80	6400	8000	10600	8600	900	11900
70	12500	18000	24400	21200	2000	24900
60	25000	36300	50000	44100	4200	46800
50	48000	67400	85300	80700	10000	76500
40	77000	97460	110000	110000	21500	102000
30	99000	103500	100600	107000	47600	100000
20	92000	82900	73000	80700	74200	71000
10	71000	60900	54100	57400	80000	56200
600	55000	47200	44800	47200	65900	45500
90	45600	41700	38300	40000	50300	36500
80	38700	35100	30000	32400	41700	27800
70	30300	25000	20400	22500	35100	19000
60	22000	18000	14100	16200	27100	13600
50	15500	13000	10000	11400	22400	9400
40	11800	9800	7000	8700	16200	7200
30	8800	6800	4800	5500	11600	4500
20	6000	4900	3100	3700	9300	2400
10	4500	4000	1930	2300	7200	1700
500	2500	3400	1300	1700	5550	1000
90	1600	3700	980	1100	4200	700
80	1000	4500	700	1100	3500	530
70	900	5200	540	750	2800	400
60	900	6000	600	700	2200	400
50	1000	6400	740	700	1820	550
40	3000	6000	1480	1300	1500	1400
30	6800	5800	4200	3700	1800	4500
20	10700	5500	9400	9500	3100	9500
10	11100	5500	10500	11500	6000	10800
405	9100		7500	9000	7500	8300

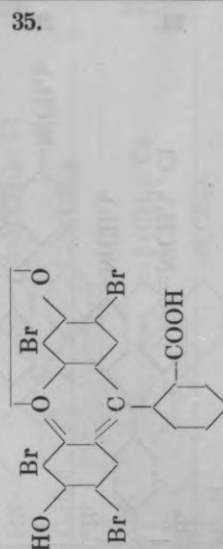
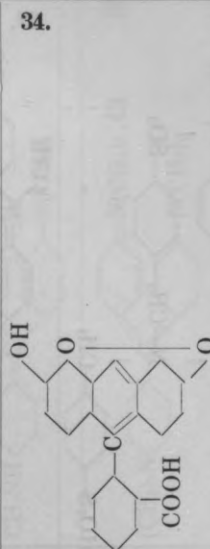
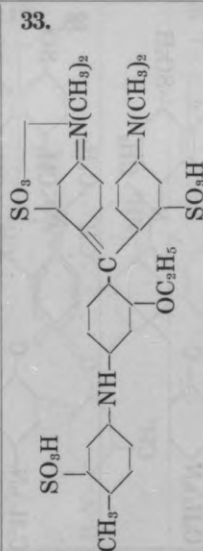
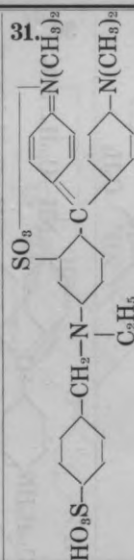
$\lambda$	13.	14.	15.	16.	17.
720	310	540	100	590	600
10	310	980	280	980	960
700	680	2130	640	2000	2100
90	1250	4400	1130	3800	4400
80	3640	9300	3700	8200	12000
70	7400	20000	8600	15500	23000
60	13700	38000	18200	27100	41900
50	25400	66600	42000	43400	74200
40	44100	95000	77500	59700	104500
30	68400	102000	105400	67300	105400
20	79400	80300	93000	57600	80700
10	74400	59000	66400	44100	58400
600	61100	45600	50000	34300	46100
90	46600	38400	36100	28000	38400
80	35500	28500	29500	21600	28700
70	26400	19000	21300	15000	20000
60	15500	13000	14100	10000	13400
50	12100	8600	9400	6900	9000
40	8300	5600	6500	4900	7000
30	5400	3500	4300	3300	4200
20	3290	2300	2800	2000	2800
10	2120	1300	1800	1200	2000
500	1300	890	1200	900	1300
90	850	600	880	800	1000
80	950	450	660	800	960
70	1480	450	490	1100	860
60	4120	640	380	3000	660
50	6680	2100	380	6000	960
40	13500	5100	690	9900	1700
30	14900	8970	2600	12000	4500
20	12600	11000	7000	11700	9700
10	7950	9290	10000	8300	10600
405	6300	6730	7200	6400	9600

$\lambda$	18.	19.	20.	21.	22.	23.
720				50	30	300
10			100	55	1700	430
700	15	3	200	100	2800	740
90	25	5	300	200	4400	1880
80	35	28	450	550	7500	2540
70	50	43	760	1250	11800	4300
60	60	68	1200	1500	17600	6810
50	90	106	2300	3200	27700	9000
40	110	190	4500	6500	41300	13200
30	200	360	9100	16000	64100	21000
20	470	700	18500	20400	73500	30200
10	930	1300	35900	65000	73500	43000
600	2000	2700	55800	93400	67200	52500
90	5000	5600	70000	102000	61300	59000
80	11800	14000	74200	90100	56900	57000
70	26800	29500	69400	78000	50900	49600
60	48300	51600	63500	71600	45700	47400
50	70000	70000	59600	67000	37300	45000
40	74000	71300	56000	63000	30300	41500
30	62000	59300	51100	52400	23400	35800
20	51000	48300	42400	39700	17300	28300
10	43000	41000	33600	27700	12800	21200
500	40000	37400	26500	18300	9200	13800
90	37000	34900	21000	16000	6700	9500
80	34000	31600	16000	10400	4600	7000
70	29000	27000	11200	6800	3300	4600
60	22500	21100	7700	4050	2500	2900
50	17600	16400	5500	3000	1700	2100
40	12800	12000	3500	1700	1200	1500
30	9800	8200	2300	900	1300	1230
20	7300	5400	1400	700	2000	1230
10	4500	3400	1300	450	3400	1230
405		2200				

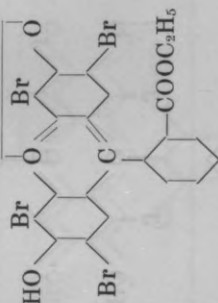


$\lambda$	24.	26.	27.	28.	30.
720	200	740	245	50	5800
10	250	980	390	50	7300
700	300	1600	590	100	8700
90	425	2750	1200	100	10000
80	600	6100	2500	250	11850
70	1000	12600	4800	690	14300
60	2200	26000	8500	1630	16700
50	4000	48600	12500	3500	20000
40	7000	73600	20800	6870	23800
30	13200	85300	34700	12500	29200
20	26100	72200	52800	20000	35100
10	50600	56400	66600	30000	41600
600	73100	43200	72200	39300	48100
90	87300	37900	70600	45600	52300
80	83700	31000	66600	51300	55600
70	73500	23020	65700	62800	51600
60	68000	16000	63700	77400	46200
50	66100	12200	60900	90100	38200
40	62200	9200	54300	91900	30800
30	53500	7200	45100	76700	22500
20	40700	5400	35000	52500	15600
10	30300	4000	25000	33700	10000
500	23000	3400	18200	20300	7300
90	15800	2900	12200	12000	5300
80	11200	2600	8200	7000	4500
70	6500	2500	5200	4600	3700
60	5500	2500	3300	2500	3400
50	3600	2800	2500	2000	3400
40	2400	3400	1900	1600	3300
30	1800	5500	1500	1500	3400
20	1300	8700	1500	1600	3400
10	900	9500	1700	1900	
405		8000	1900		

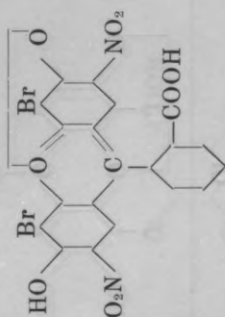
$\lambda$	31.	33.	34.	35.
720	200	300		
10	300	300		
700	350	400		
90	550	900		
80	1200	1900		
70	2400	3700		
60	4700	7000		
50	10000	13200		
40	20400	25000		
30	41400	40900		
20	70000	51800		
10	79900	51600		
600	70300	47100		10
90	54700	42000		30
80	44700	37300		100
70	39000	33300	10	350
60	34700	31100	20	1200
50	29800	31000	35	3500
40	26600	31000	100	9100
30	23600	29500	400	41300
20	20000	26300	2300	87500
10	15200	22500	12800	77000
500	14600	18900	25000	47000
90	11600	15000	42900	32000
80	9600	11400	42900	27000
70	7300	8400	33400	17000
60	4500	5300	27500	9100
50	4200	3700	23400	5800
40	3200	3200	14000	3200
30	2300	3000	10000	2200
20	2100	3000	6000	1970
10	2600	3000	3000	1920
405	3100			



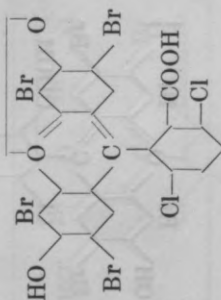
36.



37.



38.

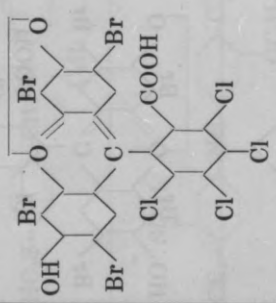
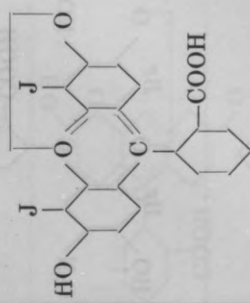
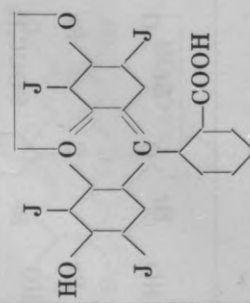
 $\lambda$ 

720  
10  
700  
90  
80  
70  
60  
50  
40  
30  
20  
10  
600  
90  
80  
70  
60  
50  
40  
30  
20  
10  
500  
90  
80  
70  
60  
50  
40  
30  
20  
10  
405

30  
170  
1000  
6500  
32000  
85200  
89100  
45300  
27700  
27500  
19500  
10000  
6000  
3900  
2200  
1500  
1400  
1400  
1450  
1300

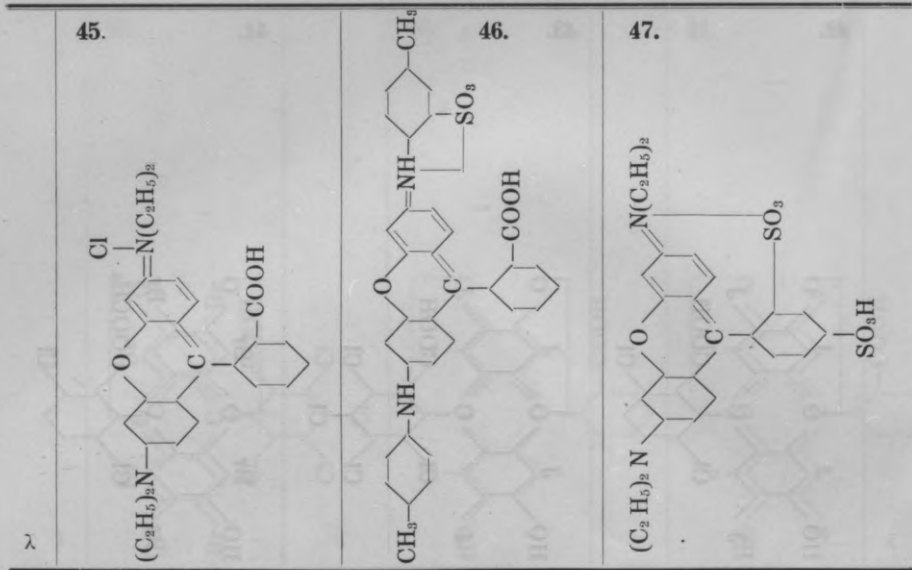
25  
30  
45  
55  
60  
80  
100  
140  
230  
420  
790  
1200  
2600  
5500  
10400  
21000  
38900  
70400  
101000  
95000  
67700  
52100  
43750  
30000  
19000  
15000  
11500  
9900  
9900  
10200  
9900

10  
20  
20  
30  
30  
40  
50  
60  
70  
90  
130  
300  
900  
3500  
19000  
56500  
85200  
68000  
41900  
32500  
26600  
16700  
10000  
6400  
4000  
2700  
2200  
2200  
2200

$\lambda$	39.	40.	41.
			
720			
10			
700			
90			
80	18		15
70	28		20
60	30		25
50	30		30
40	40		30
30	40		40
20	50		60
10	63	8	70
600	93	13	100
90	160	20	200
80	500	40	400
70	2020	130	1000
60	10000	500	2800
50	45000	2300	9500
40	89100	9900	28000
30	78500	22300	62500
20	47000	40000	72000
10	34100	70400	20000
500	31400	71100	51000
90	22500	46400	33000
80	13000	32400	26100
70	9000	24400	19200
60	5600	16500	11500
50	3700	9400	7000
40	2900	5400	5000
30	2500	3800	3400
20	2300	2500	2700
10	2200	2100	2400
405	2000	2100	2100
			1800

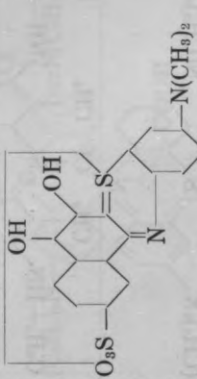
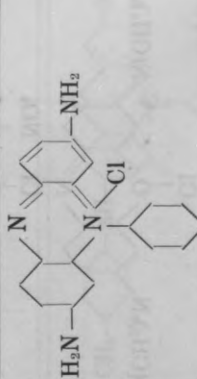
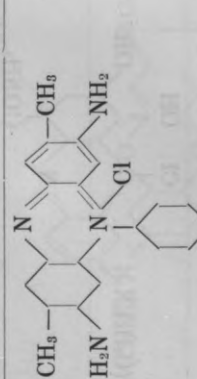
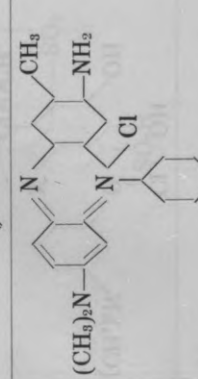
$\lambda$	42.	43.	44.
720	10		10
10	10		10
700	13		15
90	18	10	20
80	23	13	25
70	30	15	30
60	35	15	30
50	40	20	40
40	55	50	50
30	63	50	60
20	70	55	70
10	104	180	100
600	180	350	200
90	400	500	400
80	1500	2400	1800
70	4700	11000	6000
60	24500	42300	15200
50	61900	79500	43000
40	85400	68400	80700
30	68400	40000	83900
20	43400	28200	46300
10	34000	26000	28700
500	26300	18500	26000
90	17000	11000	17000
80	10600	7000	9900
70	6700	5300	5500
60	5600	3300	3700
50	3000	2700	2000
40	2200	2400	1400
30	1900	2100	1400
20	1900	1900	1350
10	1400	1700	1350
405			





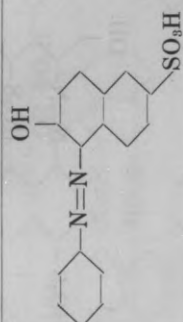
<p>λ</p>	<p>720 10 700 90 80 70 60 50 40 30 20 10 600 90 80 70 60 50 40 30 20 10 500 90 80 70 60 50 40 30 20 10 405</p>	<p>70 200 600 1600 2600 10000 36800 82000 94500 70000 44100 34600 28000 18000 10000 7500 4700 2400 1460 1460 2100 2750 2800</p>	<p>220 250 300 400 550 800 1150 1520 2000 2900 4150 6200 9700 15000 24000 35800 42500 51200 48900 43100 34200 25000 18000 12000 8800 6200 4500 4000 3900 3700 3200 2000 1000</p>	<p>5 15 35 60 240 730 1700 2300 10000 41000 91000 91000 59000 38500 34000 28000 16000 9000 7000 4400 2500 1200 900 1000 1500 1200 700</p>
----------	--	---	--	---

	48.	49.	50.	51.	52.
λ					
720	1200	3000	2300	1110	1000
10	1900	4400	3600	1870	1500
700	2800	6500	6140	5600	2200
90	3700	10000	11200	6900	3000
80	6000	18000	39000	16000	4500
70	8000	25000	67000	27900	8400
60	10000	32000	75000	38500	10000
50	12000	36000	66000	40500	22000
40	12800	38000	53700	39400	41300
30	13000	34600	45600	37350	50100
20	12600	32500	43000	35700	46700
10	11700	30000	40700	35700	41500
600	11400	28000	34400	32200	39300
90	10800	24000	26500	29100	41800
80	10200	20000	19000	23000	37400
70	9900	18000	14000	18000	27700
60	9400	16000	13000	15000	19800
50	9000	14000	9820	12000	17000
40	8750	12000	7420	8700	13000
30	8100	11000	5470	6900	9000
20	7500	10000	4300	5950	7500
10	6800	9000	3800	5200	5200
600	6400	8000	3450	4920	5000
90	5700	7000	3070	4650	4400
80	4900	6000	2500	4900	3600
70	4100	5000	2200	5310	3200
60	3200	4000	1900	5970	3000
50	2600	3000	1300	7240	2500
40	2000	2500	1000	7800	2000
30	1400	1800	900	6450	1500
20	960	1300	800	5100	1200
10	850	1100	700	3900	1000
405	850		600	3100	

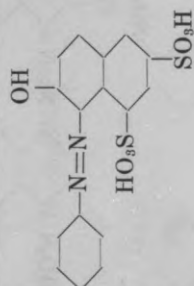
	53.	54.	55.	56.
$\lambda$				
720	2900			20
10	3700			25
700	4400			40
90	5800		5	60
80	7000		15	80
70	8000		20	110
60	9000		30	180
50	11000	30	30	280
40	13000	50	60	500
30	14500	70	80	900
20	16500	130	140	1700
10	17000	210	300	2900
600	19000	300	500	5300
90	19500	500	800	10000
80	19000	1200	1300	16500
70	18000	2500	2300	24000
60	16000	5000	3800	31000
50	14000	13000	7500	34500
40	11800	25300	14600	34100
30	9200	37900	24000	34100
20	8000	43000	34000	30900
10	6500	43000	39000	26600
500	6800	39000	38000	21900
90	5000	33500	33000	17000
80	4400	27000	27000	13500
70	3800	21000	23000	11800
60	3700	15100	17000	9000
50	3200	10200	13000	7200
40	2800	7000	9500	5700
30	2700	4500	7000	4400
20	2900	3000	4900	3100
10	3000	2500	3400	1500
405		1400	2000	1600

$\lambda$	57.	58.	59.	60.	61.
720			23	38	96
10			25	43	125
700			25	45	160
90			30	55	190
80			35	70	280
70			50	91	400
60			63	114	600
50			86	144	800
40			114	191	1200
30			143	232	1600
20			192	350	2800
10			260	490	5400
600	200		380	630	9700
90	240		670	1200	14200
80	300	15	1400	2700	20000
70	500	45	2860	6300	23500
60	1000	120	9000	14500	25900
50	1300	340	18000	25700	27300
40	2900	870	25800	33400	28000
30	6000	2690	28400	39300	27000
20	11300	7500	29300	40400	23000
10	15000	16600	29900	40800	22000
500	16500	20900	28800	37400	18500
90	17700	22000	24700	32800	15000
80	17000	22100	20600	27500	12000
70	15000	21800	16200	21700	9300
60	13000	18400	12000	15500	6400
50	10000	15100	8000	10300	4900
40	8500	13000	5000	7100	4000
30	6300	9700	3600	5200	3500
20	5500	7800	2800	4500	3300
10	3300	7400	2800	4200	3000
405				3500	2400

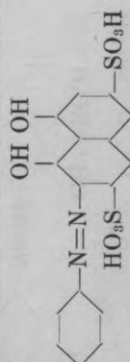
57.



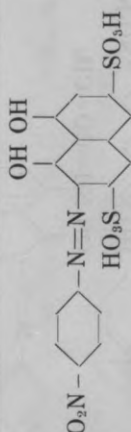
58.



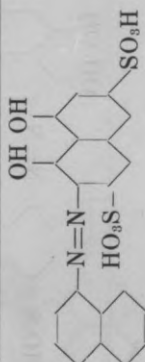
59.



60.



61.



	62.	63.	64.	65.	66.
$\lambda$					
720	28		20	18	
10	40		25	18	
700	45		30	20	
90	58	12	35	23	
80	80	15	55	38	8
70	100	20	78	66	10
60	140	27	110	89	10
50	190	32	170	138	10
40	290	40	200	205	15
30	540	55	300	320	23
20	1200	97	600	540	53
10	2900	167	1300	900	114
600	6600	338	2500	1250	260
90	12800	730	4400	2200	480
80	20200	1400	7600	5100	1500
70	25500	3700	11600	9400	3600
60	28800	9900	15000	12600	7000
50	30400	23300	18600	17000	11700
40	31700	34700	20800	19400	16000
30	31000	38900	22300	21700	21000
20	28700	36400	22900	22700	22200
10	25400	36200	21400	21800	24000
500	21600	35000	19800	19700	23700
90	17600	30000	17500	17000	22000
80	14000	24500	15000	14500	19200
70	10600	20400	11900	11900	15500
60	7600	14700	9100	8900	12700
50	5600	8500	7000	7100	9340
40	3800	6500	6000	6300	8000
30	3500	5400	5400	5500	6600
20	3500	4600	4500	4600	5700
10	3200	3750	3500	4000	3800
405	2200	2600	2600	2600	2700



$\lambda$	67.	68.	69.	70.	71.
720					
10					
700					
90					
80	8	15	200	4400	2000
70	10	20	220	7000	2400
60	13	25	250	9500	2800
50	30	38	250	12800	3400
40	45	53	300	16600	4900
30	100	100	420	20000	5600
20	250	240	580	24000	7000
10	620	650	1000	27000	9500
600	1580	1600	1900	30000	12000
90	3900	3200	3700	34000	15000
80	8570	6000	6900	39000	18300
70	14600	9810	11600	43000	22300
60	20800	14800	17500	46000	27000
50	25000	21600	24500	46000	30600
40	27800	28200	31000	42600	33800
30	29700	35000	36000	38200	38500
20	30600	40800	41000	33000	40500
10	29300	44500	46000	27600	45000
500	26000	46800	47000	18400	91600
90	22500	45000	46500	14900	38400
80	19800	42000	43300	12100	34600
70	15000	37200	38500	10000	30400
60	11200	33000	35000	8000	26300
50	9008	29000	28400	6900	22800
40	7300	24800	25000	6900	18600
30	5600	21700	21700	7460	16700
20	4500	19000	16800	7680	14600
10	3200	16000	10000	7600	13000
405	2700	12800		7600	9230

$\lambda$	72.	73.	74.	75.
720	35		20	3700
10	35		20	4100
700	40	15	23	5800
90	45	17	25	7300
80	50	25	30	11900
70	55	33	38	18000
60	60	38	53	27000
50	75	53	73	37000
40	86	75	117	50800
30	120	120	240	61200
20	200	240	500	68500
10	390	450	1050	71000
600	820	900	2200	72000
90	1800	2000	4800	70000
80	3800	4200	10200	67000
70	6900	8500	14500	61000
60	12200	14600	23500	54000
50	17800	22000	33300	47000
40	23200	29400	43000	40500
30	28100	35200	48000	34300
20	33400	40100	50700	28200
10	37800	44000	50000	22500
500	39500	44300	46800	18000
90	39500	43400	43400	15500
80	38500	40800	38300	12900
70	35800	38500	34500	10700
60	33600	34400	29000	9000
50	20200	30000	24000	7200
40	24800	24600	20100	7200
30	21000	20000	15000	8300
20	16000	15000	12000	8500
10	12000	10500	9500	8500
405	9500			8200

	76.	77.	78.	79.
λ				
720	500	600	1000	200
10	900	1300	1900	300
700	1500	2200	3400	450
90	2800	3700	4900	800
80	4800	6100	7900	1400
70	7200	8400	10000	2000
60	9200	10500	12700	3000
50	10500	11800	14000	5000
40	10800	12500	14700	7700
30	10600	12000	14400	10400
20	10300	11500	14000	10500
10	10600	12000	14000	9300
600	10300	11500	14000	9100
90	9400	11000	13000	9900
80	8000	9500	11000	10400
70	6900	8000	9000	8900
60	5800	7000	7500	7100
50	4900	6000	6400	6200
40	4000	4900	5300	5400
30	3000	3900	4100	4300
20	2300	3100	3300	3100
10	1700	2500	2600	2500
500	1400	2100	2300	2000
90	900	1800	2000	1500
80	700	1900	2200	1100
70	600	2100	2500	820
60	700	2900	3400	600
50	1200	4000	4840	450
40	1600	5100	6400	380
30	2300	6300	7700	380
20	2900	7300	8700	500
10	2900	7200	8300	650
405		6700	7200	600

	80.	81.	82.	83.
$\lambda$				
720	160		30	600
10	230		35	750
700	300	20	40	1100
90	400	25	45	1600
80	700	25	70	3000
70	1000	25	90	5100
60	1400	25	130	8300
50	1900	55	200	13100
40	2700	90	370	20000
30	3400	162	710	30000
20	3700	385	1400	37900
10	3800	800	2900	40700
600	3900	1450	4900	37700
90	4000	2230	7100	37000
80	4200	3900	7400	32000
70	4100	5330	6900	28000
60	3500	6925	7400	22800
50	3200	7900	8200	16000
40	2800	8570	7900	12000
30	2300	8950	6700	9100
20	1900	8570	5700	6900
10	1600	7580	5100	5100
500	1200	6550	4100	4200
90	900	5425	3000	3600
80	760	4275	2600	3300
70	600	3290	1900	3200
60	550	2300	1400	3200
50	500	1600	1000	3000
40	400	1110	600	2900
30	390	785	450	2700
20	330	520	380	2200
10	300	410	340	2100
405		300		1800

Tabula A.

Nr.	Nosaukums	M	$\lambda_{\max}^*)$	$\epsilon_{\max}$	S.10 <sup>-6</sup>	l	l <sub>2</sub>	l <sub>10</sub>	$\frac{\epsilon_{\max}}{M}$	$\frac{S}{M} \cdot 10^{-2}$
1.	Malachitgrün crist. [A] Š <sub>VII</sub> 754	364	616,9	79400	5,772	72,7	55	135	216	157
2.	Malachitgrün spirta	364	621,0	77900	5,415	69,5	50	128	214	149
3.	Brillantgrün krist. extra [M] Š <sub>VII</sub> 760	421	623,0	87000	5,748	66,0	53	120	232	136
4.	Neusolidgrün 3B rein [G] Š <sub>VI</sub> 496	399	630,8	85200	5,9158	69,4	58	141	200	138
5.	Setocyanin pur [G] Š <sub>VII</sub> 762	427	612,3	79800	5,521	69,2	55	135	187	129
6.	Firnblau [J] Š <sub>VII</sub> 761	434	612,3	74000	5,014	67,7	51	135	171	115
7.	Türkisblau G [By] Š <sub>VII</sub> 757	424	630,4	99000	7,056	70,6	55	138	234	167
8.	Wollgrün S [G] Š <sub>VI</sub> 566	431	634,1	103500	7,327	70,8	50	135	244	170
9.	Xylenblau VS konz. [S] Š <sub>VII</sub> 769	558	638,7	110000	7,123	64,8	48	120	197	128
10.	Patentblau V [M] Š <sub>VI</sub> 543	582	658,0	110000	7,294	66,3	53	128	196	130
11.	Cyanol extra [C] Š <sub>VI</sub> 546	532	615,2	80000	5,572	69,7	55	138	150	105
12.	Xylenblau AS [S] Š <sub>VII</sub> 771	682	638,0	102000	6,927	67,9	53	130	149	101
13.	Neusäuregrün 3BX [By] Š <sub>VII</sub> 764	668	618,3	79400	5,950	74,9	59	145	119	89
14.	Patentgrün AGL [M] Š <sub>VII</sub> 767	703	635,4	102000	6,774	66,4	50	135	145	97
15.	Erioglaucin A pur [G] Š <sub>VII</sub> 770	720	629,8	105400	6,114	58,0	45	115	146	85
16.	Lichtgrün SF gelbl. [B] Š <sub>VII</sub> 765	720	633,5	67300	5,053	75,1	58	178	94	70
17.	Patentblau A [M] Š <sub>VI</sub> 545	684	636,4	105400	7,041	66,8	52	128	154	103
18.	Fuchsin [M] Š <sub>VII</sub> 780	338	546,5 487,5	74000	6,081	82,19	75	165	222	181
19.	Neufuchsin O [M] Š <sub>VII</sub> 782	366	550,9 490,2	71300	5,916	83,00	73	158	195	162
20.	Methylviolett B pur [G] Š <sub>VII</sub> 783	394	587,0 535,0	74200	7,446	100,3	93	178	189	190
21.	Kristallviolett [M] Š <sub>VII</sub> 785	408	591,0 540,5	102000	8,619	844,9	83	155	250	212
22.	Victoriablau B [J] Š <sub>VII</sub> 559	506	519,2 567,0	73500	7,601	103,4	93	188	146	149

\*) Literatūras dati.



Nr. Nosaukums	M	$\lambda_{\max}$	$\varepsilon_{\max}$	S.10 <sup>-6</sup>	I	I <sub>2</sub>	I <sub>10</sub>	$\frac{\varepsilon_{\max}}{M}$	$\frac{S}{M} \cdot 10^{-2}$
23. Victoriablau 4R [M] Š <sub>VII</sub> 793	520	593,5 538,5	59000	6,141	106,5	98	185	114	118
24. Methylviolett 6B chem. rein [M] Š <sub>VII</sub> 786	484	591,0 540,5	87300	8,152	93,4	93	163	181	169
26. Echtgrün extra bläulich [By] Š <sub>VII</sub> 797	683	529,5 580,7	85300	6,127	71,8	65	150	126	90
27. Säureviolett 7B [B] Š <sub>VI</sub> 534	683	607,5 544,5	72200	8,102	113,5	108	186	106	120
28. Säureviolett 6B [t. M.] Š <sub>VI</sub> 530	740	599,7 543,0	91900	7,509	81,7	73	140	124	102
30. Brillantdianilblau 6G [M] Š <sub>VI</sub> 541	905	583,8 539,5	55600	6,138	110,4	98	230	62	68
31. Echtsäureviolett 10B [By] Š <sub>VI</sub> 528	597	618,5	79900	6,500	81,3	58	180	134	100
33. Säureviolett 6BN [B] Š <sub>VI</sub> 548	813	618,3	51800	6,007	116,0	120	200	64	74
34. Fluorezcein Š <sub>VI</sub> 585	332		42900	2,423	56,47	54	105	129	73
35. Eosin extra wasserlöslich [M] Š <sub>VI</sub> 587	648	516,3 483,5	87500	3,683	42,1	30	81	135	57
36. Eosin spritlöslich [M] Š <sub>VI</sub> 589	676	538,0 499,2	89100	3,625	40,7	28	78	132	54
37. Eosin BN [B] Š <sub>VI</sub> 590	580	519,9 485,7	101000	6,118	65,8	48	150	175	106
38. Phloxin [M] Š <sub>VI</sub> 593	717	535,7 497,2	85200	3,825	44,9	33	90	119	42
39. Phloxin [M] Š <sub>VI</sub> 596	786	539,5 500,8	89100	4,032	45,3	33	90	113	51
40. Erythrosin extra gelb. N [M] Š <sub>VI</sub> 591	584	512,5 479,5	71100	3,635	51,1	40	98	120	63
41. Erythrosin D [C] Š <sub>VI</sub> 592	836	526,0 490,5	72000	3,412	47,4	35	90	86	41
42. Rose bengale [B] Š <sub>VI</sub> 595	905	544,7 505,6	85400	4,016	47,0	34	90	91	44
43. Rose bengale 5BG [JG] Š <sub>VI</sub> 596	974	551,2 510	79500	3,559	44,8	30	90	82	37
44. Cyanosin I spirtl. [M] Š <sub>VI</sub> 594	731		83900	3,780	45,1	32	90	115	52
45. Rhodamin B [B] Š <sub>VI</sub> 573	479	555,0 517,0	94500	4,568	48,34	26	113	197	95
46. Violamin B [M] Š <sub>VI</sub> 580	590	547,5	51200	4,066	79,4	70	153	86	69
47. Xylenrot B konz. [S] Š <sub>VI</sub> 579	558	566,5 525,4	100000	4,633	46,33	23	88	179	89

Nr.	N o s a u k u m s	M	$\lambda_{\max}$	$\varepsilon_{\max}$	S.10 <sup>-6</sup>	I	I <sub>2</sub>	I <sub>10</sub>	$\frac{\varepsilon_{\max}}{M}$	$\frac{S}{M} \cdot 10^{-2}$
48.	Prune pure [S]		650,7							
	Š <sub>VI</sub> 636	351	594,8	13000	2,147	165,2	177	300	38	61
49.	Coelestinblau B [S]		654,5							
	Š <sub>VI</sub> 641	364	600,2	38000	4,615	121,5	103	258	105	127
50.	Methylenblau [M]		667,5							
	Š <sub>VI</sub> 659	352	608,4	75000	5,995	79,9	75	150	169	170
51.	Methylengrün G extra [S]		660,0							
	Š <sub>VI</sub> 660	365	607,2	40500	4,901	123,8	103	283	111	108
52.	Neumethylenblau [C]		636,4							
	Š <sub>VI</sub> 663	348	588,0	50100	4,712	94,1	80	163	144	136
53.	Indochromin T [S]									
	Š <sub>VI</sub> 667	402	581,0	19500	2,808	144,0	123	275	48	70
54.	Fenosafuranins [M]		525,0							
	F. D. 321	323	494,0	43000	3,930	91,39	63	125	133	122
55.	Safranin superfein dopp. B. [S]		539,0							
	Š <sub>VI</sub> 679	351	503,2	34000	3,053	78,79	71	148	111	87
56.	Clematin [G]		555,2							
	Š <sub>VI</sub> 683	365	516,2	34500	3,155	91,45	78	175	94	87
57.	Orangé Crocécine NEN [CN]		515,8							
	Š <sub>VII</sub> 36	328	482,8	17700	1,499	84,59	85	150	54	46
58.	Orange GG [C]		504,5							
	Š <sub>VII</sub> 37	408	474,0	22100	1,827	64,25	83	140	54	35
59.	Chromotrop 2R [M]		542,2							
	Š <sub>VII</sub> 44	424	503,2	29900	2,706	90,5	85	150	70	64
60.	Chromotrop 2B [M]		541,5							
	Š <sub>VII</sub> 67	469	504,5	40800	3,708	90,9	88	170	87	79
61.	Chromotrop 10B [M]		584,0							
	Š <sub>VII</sub> 124	474	538,5	28000	3,144	112,3	105	205	59	66
62.	Chromotrop 8B [M]		577,0							
	Š <sub>VII</sub> 216	554	537,0	31700	3,360	106,0	102	200	57	61
63.	Amidonaphtolrot G [M]		540,3							
	Š <sub>VII</sub> 40	465	502,0	38900	3,375	86,6	83	168	84	73
64.	Bordeaux B extra [A]									
	Š <sub>VII</sub> 123	458	520	22900	2,480	107,8	103	193	50	54
65.	Echtrot D [Gr.-E]									
	Š <sub>VII</sub> 212	538	525	22700	2,330	100,3	95	188	42	43
66.	Neucoccin [A]									
	Š <sub>VII</sub> 213	538	500	24000	2,326	97,0	93	168	45	43
67.	Brillantbordeaux S [A]									
	Š <sub>VII</sub> 119	488		30600	3,154	103,1	98	185	67	69
68.	Baumwollrot 4B (Gr.-E)									
	Š <sub>VII</sub> 360	652	497	46800	5,131	109,6	113	185	72	79
69.	Benzopurpurin 4B [By]									
	Š <sub>VII</sub> 363	680		47000	5,309	112,9	115	183	69	79

Nr.	Nosaukums	M	$\lambda_{\max}$	$\varepsilon_{\max}$	$S \cdot 10^{-6}$	$l_1$	$l_2$	$l_{10}$	$\frac{\varepsilon_{\max}}{M}$	$\frac{S}{M} \cdot 10^{-2}$		
70.	Benzoazurin G [By] § <sub>VI</sub> 497	714	569	46000	6,328	137,6	123	250	64	89		
71.	Baumwollcorinth G [Gr.E] § <sub>VII</sub> 365	653		42700	5,808	136,0	125	250	67	89		
72.	Benzopurpurin B [Gr.E] § <sub>VI</sub> 365	680		39500	4,518	114,4	120	183	58	66		
73.	Brillantcongo R [A] § <sub>VII</sub> 452	760	497	44300	4,982	112,5	113	183	58	65		
74.	Acetopurpurin 8B [A] § <sub>VII</sub> 425	881		50700	5,497	108,4	103	188	58	62		
75.	Dianilblau G [M] § <sub>VII</sub> 504		632,0	906	588,5	72000	9,537	132,5	118	240	79	105
			664,1									
			609,9									
76.	Alizarinastrol B [By] § <sub>VI</sub> 856	422	564,0	10800	1,476	136,7	160	213	26	35		
77.	Alizarindirektgrün G [M] § <sub>VI</sub> 865	578		12500	1,941	155,3	125	300	22	34		
			650,7									
78.	Alizarincyaningrün G extra [By] § <sub>VI</sub> 865	578	596	532,2	14700	2,287	155,8	125	300	25	40	
79.	Alizarinuranol R [By] F. D. 519	551		10400	1,253	119,3	113	200	19	23		
80.	Alizarinsaphirol SE [By] § <sub>VI</sub> 858	350	618,0	568,0	4200	0,564	134,3	125	225	12	16	
81.	Alizarinrubinol R [By] F. D. 624	445		8950	0,8907	100,0	90	180	20	20		
82.	Alizaringeranol B [By] F. D. 626	447		8200	0,8884	108,3	103	180	18	20		
83.	Indigosulfoskåbe	422	616,8	40700	3,972	79,32	84	180	96	94		

## Kopsavilkums.

1. Kvantitatīvi izpētīti 79 organisko krāsvielu ūdens šķīdumu absorpcijas spektri redzamajā spektra daļā no 720—410  $\mu\text{m}$ . Pētišanas rezultāti izteikti tabulās ar molekulāro absorpcijas konstanti  $\varepsilon = f(\lambda)$ .

2. Noskaidrotas kvantitatīvās spektru pētišanas metodes priekšrocības, salīdzinot to ar kvalitatīvo no analitiskā un kolorimetriskā viendokļa, pie kam konstatēts, ka kvantitatīvā metode dod:

- a) no koncentrācijas, novērotāja un aparāta neatkarīgas absorpcijas līknes ar konstantiem maksimumiem;
- b) iespēju ar reģistrētu spektru palīdzību kvantitatīvi noteikt krāsvielas;
- c) iespēju kvalitatīvi identificēt krāsvielas ar lielu noteiktību, izlietojot „krāsu līknes“ ar  $\log \varepsilon$  kā ordinātām;
- d) izskaidrojumu pretruņam pret dažādu autoru datiem, kas krāsvielu spektrus raksturojuši ar subjektīvi novērotiem absorpcijas maksimumiem;
- e) izsmelošu kolorimetrisko krāsas raksturojumu.

3. Konstatēts, ka Lambert'a - Beer'a likums piemērojams vājas koncentrācijas krāsvielu šķīdumiem ( $10^{-3}$ — $10^{-5}$  moli/litrā) arī neliela daudzuma bezkrāsainu minerālsāļu klātbūtnē, līdz 50% no krāsvielas svara.

4. Novērojumi par spektra atkarību no krāsvielu struktūras papildināti ar jauniem datiem, pie kam konstatēts, ka

- a) maksimālā absorpcijas konstante  $\varepsilon_{\text{max}}$  atkarājas kā no chrōmofora dabas, kas spēlē galveno lomu, tā arī no auksochrōmu un citu substituentu dabas un to stāvokļa pret chrōmoforu, pie kam dažās krāsvielu grupās chrōmofora lomu substituenti ietekmē lielākā, citās mazākā mērā.
- b) Analoga sakarība novērojama arī attiecībā uz absorpcijas rajona plašumu un absorbētās gaismas daudzumu.
- 5) Young'a - Maxwell'a - Helmholtz'a trijkrāsu sistēmā iespējams uz kvantitatīva absorpcijas spektra pamata dot likni, kas kvantitatīvi izteic visas ar noteiktu krāsvielu ūdens šķīdumā sasniedzamās

krāsas, pie kam katram līknes punktam atbilst viļņu gaņumos apzīmēta nokrāsa, kvantitatīvi izteikts krāsas pilnums un gaišums. Tas dod iespēju sastādīt objektīvas krāsu normas bez konvencionālu krāsu skālu palīdzības un atrisināt dažādus praktiskus jautājumus.

Šī darba izvešana Ķīmiskās šķiedrvielu tehnoloģijas laboratorijā bij iespējama tikai pateicoties tam, ka Ķīmijas fakultāte atvēlēja manā rīcībā lielāku summu no speciāliem līdzekļiem spektrālaparāta iegādei. Izsaku fakultātei par to sirsnīgu pateicību.

Turu arī par patīkamu pienākumu izteikt pateicību A. Dombrovskas jaunkundzei par dažām laipni izdarītām mikroanalizēm, asistentam F. Kronberga kungam par palīdzību krāsvielu tīrīšanā un analizē, kā arī stud. chem. J. Hochberga kungam par fotografiskiem uzņēmumiem ar vairākkārtēju palīdzību aparātu pagatavošanā.

Iesniegts fakultātei 1930. g. 14. maijā.

#### Literatūra.

- 1) Vecākā literatūrā minēta: H. Kayser — Handbuch der Spectroskopie, III, Leipzig 1905; lpp. 149—195. Jaunākās literatūras pilnīgākie uzskaitījumi: Landolt—Börnstein — Physikalisch-chemische Tabellen, V Aufl., lp. 902, un I. Ergänzungsband, lp. 462.
- 2) Literatūras uzskaitījumi par krāsu teorijām — vecākām: H. Helmholtz, Handbuch der physiolog. Optik, Leipzig 1867, lpp. 267, 270—272, 307—309; jaunākām: P. Kraus, Zt. ang. Chem. 27, 25 (1914) (še arī dažu teoriju iss atreferējums); S. Rösch, Die Kennzeichnung der Farben, Physikal. Zt. 29, 83—91 (1928).
- 3) E. Klahre, Melliands Textilberichte, 1926, 346, 848; A. Ulrich, turpat, 1928, 915; A. O. Krüger, turpat, 1929, 381.
- 4) H. E. Fierz-David: Künstliche organische Farbstoffe, Berlin, 1926, lp. 48.
- 5) S. Rösch, Physik. Zt. 29, 83 (1928). Še pievesta arī cita literatūra.
- 6) Martens u. Grünbaum, Ann. d. Phys. 12, 1004.



- 7) Weigert, Zt. phys. Chem. **101**, 433 (1922); Halban u. Ebert, turpat, **112**, 329 (1924); Halban u. Eisenbrand, turpat, **122**, 327 (1926).
- 8) Salvaterra, Monatshefte, **34**, 258 (1923); Calcott a. English, Industr. a. Engin. chem. 1923.
- 9) Formánek, Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege, Berlin 1908/1927.
- 10) P. Kraus, Zt. ang. Chem. **27**, 25 (1914).
- 11) W. Ostwald: Physikalische Farbenlehre, Leipzig, 1919; Mathetische Farbenlehre, Leipzig 1921; Physiologische Farbenlehre, 1922; Farbkunde, Leipzig, 1923.
- 12) F. Weigert, Ber. Deutsch. chem. Ges. **49**, 1496 (1916).
- 13) Gibson a. Tyndall, Sc. Pap. Bur. of Stand. **19**, 131 (1923). Citets péc A. König, Physiol. Optik, 103 (1929). [Wien-Harms, Handb. d. Experimentalphysik.]
- 14) F. Weigert, l.c.
- 15) F. Weigert, Optische Methoden der Chemie, 181 (1927).
- 16) V. Henri, Journ. de Phys. et le Radium, **3**, 181 (1922); Structure des molécules, Paris, 1924; Etudes de Photochimie, Paris, 1919, u. c.
- 17) A. Scheurer, Bull. Soc. industr. Mulhouse, **61**, 339—346 (1891).
- 18) R. Luther, Zt. f. Elektrochemie, **14**, 452 (1908).
- 19) S. Rösch, Physik. Zt. **29**, 83 (1928).
- 20) Judd, Journ. opt. soc. Amer. **10**, 635; **11**, 130 (1925). Sk. arí Wien-Harms, Handb. d. Experimentalphysik, XX, 108.
- 21) König u. Dieterici, Zt. f. Psychologie und Physiologie der Sinnesorgane, 4. Bd., 1892, lpp. 240—248.
- 22) Young, Phil. Trans. **92**, 12 (1802); Maxwell, turpat, **150**, 57 (1860); Helmholtz, Handb. d. physiol. Optik, Leipzig 1867. (Jaunāki izdevumi man nebij pieejami). König u. Dieterici, l.c.; Exner, Wiener Ber. **129**, 27 (1920); **130**, 355 (1921).
- 23) Kohlrausch, Phys. Zt. **21**, 473 (1920); **22**, 402 (1921); Schaefer, Physik. Zt. **27**, 347 (1926); Schrödinger, Physik. Zt. **26**, 349 (1925); Miescher, Zt. f. Sinnesphysiol. **57**, 46 (1926).
- 24) Exner, l.c.; Schrödinger, Farbenmetrik, Ann. d. Physik, **63**, 397, 427, 481 (1920).
- 25) A. Porai-Košitc's un J. Auškāps, Rev. gen. mat. color, 1911; Zt. f. Farbenindustrie, **10**, 293, 321, 342 (1911).

# Quantitative Untersuchungen über die Absorptionsspektren organischer Farbstoffe

Von *J. Auschkap*

Mitteilung aus dem Textilchemischen Laboratorium der  
Lettländischen Universität zu Riga

Obwohl spektroskopische Studien an organischen Farbstoffen schon seit mehreren Jahrzehnten ausgeführt werden, und auf diesem Gebiet grosses experimentelles Material vorhanden ist, sind bisher die meisten Beobachtungen qualitativer Natur. Der grösste Teil der angewandten Methoden muss als subjektiv bezeichnet werden. Infolgedessen widersprechen sich oft die Daten, besonders diejenigen älterer Forscher. Die Charakterisierung der Spektren durch die Zahl und Lage der Maxima der Absorptionsstreifen genügt oft nicht sogar für qualitative analytische Zwecke und ist durchaus ungenügend, um viele wichtige Fragen der Koloristik lösen zu können. So ist, z. B., die Farbe eines Farbstoffes durchaus nicht durch die Angabe der Lage und sogar der Intensität der Absorptionsmaxima bestimmt, denn die Farbe ist eine Funktion der ganzen Absorptionskurve.

Dass die übliche Charakterisierung der Spektren durch die qualitativ bestimmte Lage der Maxima nicht objektiv ist, hat neulich F. Weigert ausführlich gezeigt. Die Empfindlichkeit des Auges schwankt in weiten Grenzen in verschiedenen Spektralbezirken; man hat auch mit Kontrasterscheinungen zu rechnen. Daher werden oft bei subjektiver Betrachtung einige Maxima dem Auge vorgetäuscht, welche bei quantitativer Untersuchung nicht zu finden sind. Man muss daher „physiologische“ und „physische“ Spektren unterscheiden. Die ersteren sind von der Empfindlichkeit des Auges und von der Apparatur abhängig. Die Tabellen 5—8, S. 300—303, der vorliegenden Arbeit illustrieren diese Verhältnisse.

Als in vollem Masse quantitativ und objektiv kann man nur die photometrische Untersuchung des Spektrums betrachten. Die Resultate einer solchen Messung, durch eine Tabelle oder Kurve ausgedrückt, bilden die vollständigste optische Charakteristik des Farbstoffes, die

nicht nur eine sichere qualitative Identifikation der Farbstoffe, sondern auch eine einfache und genaue quantitative Bestimmung derselben erlaubt. Eine Kurve, welche die Absorption als eine Funktion der Wellenlänge ausdrückt, ermöglicht ausserdem die koloristischen Eigenschaften, z. B. die Farbkraft, die Leuchtkraft, die Reinheit des Farbstoffes zu beurteilen.

Die Frage über die Farbkraft ist bisher noch mangelhaft bearbeitet worden. Vor kurzem haben H. E. Fierz-David und seine Mitarbeiter Untersuchungen über die Farbkraft einiger Farbstoffe durch vergleichende Ausfärbungen unternommen. Systematische Forschung und in Zahlen ausgedrückte Daten fehlen aber noch gänzlich.

Es war daher vom Interesse eine grössere Anzahl von Farbstoffen quantitativ spektrophotometrisch zu untersuchen, um den Zusammenhang zwischen der Konstitution und den koloristischen Eigenschaften genauer festzustellen.

Zweckmässig wäre es, mit der Untersuchung bei den einfachsten Vertretern jeder Farbstoffgruppe einzusetzen, um dann durch stufenweise Einführung von Substituenten in das Molekül allmählich zu komplizierteren Verbindungen überzugehen. Die einfachen Verbindungen sind jedoch praktisch bedeutungslos und als fertige Präparate nicht zu haben. Ihre Absorptionsbanden liegen oft in schwer zu untersuchenden Spektralbezirken. Daher wurde die Untersuchung mit praktisch anwendbaren Farbstoffen angefangen. Die technischen Farbstoffe wurden entweder durch Umkristallisieren bis zu chemisch reinen Präparaten gereinigt, oder der Gehalt an reinem Farbstoff wurde durch Titration mit  $TiCl_3$  bestimmt, und dann wässrige Lösungen von genau bestimmter Konzentration ( $10^{-5}$ — $10^{-3}$  Mol./Liter) angefertigt.

Die Absorption wurde mit einem Spektrophotometer (S. 284) nach König-Martens (Sonderausführung von Schmidt & Haensch, Berlin, — ein Spektroskop nach Kirchhoff-Bunsen mit dem Spektrophotometer nach König-Martens vereinigt) im sichtbaren Spektrum von  $720$ — $410\mu\mu$  gemessen und die Resultate durch die molekulare Absorptionskonstante  $\epsilon=f(\lambda)$  ausgedrückt. Diese Konstanten sind für alle untersuchten Farbstoffe in der Tabelle 13 der vorliegenden Arbeit (S. 337 ff.) angeführt. Auf Grund dieser Daten lassen sich leicht die absorbierten Anteile des einfallenden (oder durchgelassenen) Lichtes berechnen. Einige Beispiele sind in den Tabellen 1—4, S. 292—295, gegeben, wo unter  $A_c$  das 1 cm Schicht-

dicke durchgegangene Licht in % vom einfallenden für die Konzentrationen  $C = 10^{-5} - 10^{-3}$  Mol./Liter angeführt ist.

Die Kurven der Absorptionskonstanten enthalten für jeden Farbstoff charakteristische Elemente: die maximale molekulare Absorptionskonstante  $\epsilon_{\max}$ , die Fläche der Absorptionskurve  $S = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \epsilon d\lambda$  — ein Mass der gesamten Absorptionsfähigkeit, die Absorptionsbreite  $I_2$  und  $I_{10}$ , als welche die Entfernung zweier Punkte der  $\epsilon$ -Kurve mit gleichen Ordinanten  $\epsilon_{\max}/2$  resp.  $\epsilon_{\max}/10$  konditionell angenommen ist und die mittlere Absorptionsbreite  $I = \int \epsilon d\lambda / \epsilon_{\max}$ . Eine Zusammenstellung dieser Grössen ist in der Tabelle A (S. 355 ff.) gegeben, wo ausserdem die Molekulargewichte (M), die aus der Literatur entnommenen Absorptionsmaxima ( $\lambda_{\max}$ ) und die Grössen  $\epsilon_{\max}/M$  und  $S/M$  angeführt sind. Die Numeration der Farbstoffe ist dieselbe, wie in der Tabelle 13.

Die Tab. A zeigt, dass die genannten Grössen sowohl vom Chromophor der entsprechenden Farbstoffgruppe, als auch von den Auxochromen und übrigen Substituenten im Farbstoffmolekül abhängig sind, wobei in einigen Gruppen das Chromophor die Hauptrolle spielt (Triphenylmetan- und Azofarbstoffe), bei anderen die charakteristischen Elemente des Spektrums in grösserem Masse von den Substituenten beeinflusst werden (Chinonimine, Anthrachinonfarbstoffe).

Das vorliegende experimentelle Material ist aber zu klein, um daraus schon jetzt streng begründete Schlüsse über gewisse Gesetzmässigkeiten ziehen zu können.

Eine in der Fachliteratur in der letzten Zeit viel bearbeitete Frage ist das Problem der Farbmessung und Farbnormierung. Diese Frage hat schon früher die Koloristen aus der Praxis sehr beschäftigt und wird nach dem Erscheinen der Farbenlehre Wi. Ostwald's vom neuen besonders lebhaft behandelt. Es gibt, wie bekannt, eine ganze Reihe von Farbenlehren und Farbensystemen, doch keine von ihnen hat bis jetzt die praktischen Forderungen befriedigen können. Die quantitativ ausgedrückten Absorptionsspektren erlauben nun das Young-Maxwell-Helmholtz'sche Farbensystem vorerst auf die Farbstofflösungen anzuwenden und die Farbe des durch eine bestimmte Schichtdicke der Lösung durchgegangenen Lichtes zahlenmässig durch drei Farbkoordinaten (Farbton, Sättigung und Helligkeit) zum Ausdruck zu bringen. Zu diesem Zwecke wird das Dreifarbensystem und das Farbdreieck herangezogen. Der Farbton lässt sich durch die Farbe des monochromatischen Lichtes ent-

sprechender Wellenlänge oder durch die Komplementärfarbe bezeichnen. Die Sättigung wird in % von der entsprechenden Spektralfarbe, die als vollständig gesättigt angenommen wird, ausgedrückt. Auch die Helligkeit lässt sich als lineare Funktion der Grundfarben berechnen.

In der Tabelle 11. und in der Zeichnung 12. sind Beispiele des zahlenmässigen und graphischen Ausdruckes der Farbe einiger der untersuchten Farbstoffe angeführt. Es wurden die Farbkoordinaten für drei Konzentrationen ( $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$  und  $10^{-3}$  Mol./Liter) und die Schichtdicke  $d=1$  cm berechnet. Zu diesem Zwecke bestimmt man für diese Verhältnisse das durchgelassene Licht aus der  $\epsilon$ -Kurve. Man erhält so für jede Konzentration eine Intensitätskurve. Multipliziert man dieselbe mit jeder der Grundempfindungskurven (Tab. 10), so erhält man die Farbkoordinaten  $s$ ,  $z$ ,  $v$  für jede Wellenlänge. Das Integrieren entsprechender Flächen dieser Kurven (in unseren Beispielen — graphisch nach Simpson) ergibt den Gesamtgehalt an jeder Grundfarbe  $S$ ,  $Z$  und  $V$  für jede der drei Konzentrationen. Diese Koordinaten bestimmen sowohl den entsprechenden Punkt im Farbdreieck, als auch den Farbton, die Sättigung und die Helligkeit.

Bestimmt man für eine genügende Reihe von Konzentrationen die entsprechenden Punkte im Farbdreieck und vereinigt man sie miteinander, so erhält man eine Kurve, deren Punkte alle mit dem entsprechenden Farbstoff erreichbaren Farben ausdrücken. Die Punkte im Farbdreieck der Zeichn. 12 sind für 1 cm Schichtdicke und durchgehendes Sonnenlicht (die Strahlung eines absolut schwarzen Körpers bei  $6000^{\circ}$  C) berechnet. Derartige Farbkurven erlauben eine Reihe von praktischen Aufgaben graphisch zu lösen, z. B., die Frage, ist eine genau definierte Farbe überhaupt mit dem entsprechenden Farbstoff oder durch Mischung zweier bestimmter Farbstoffe erreichbar? Welche sind dabei die günstigsten Verhältnisse u. s. w. Selbstverständlich kann man leicht mit Hilfe solcher Farbkurven auch die Farbkraft verschiedener Farbstoffe vergleichen und zahlenmässig ausdrücken.

In der vorliegenden Arbeit ist nur von Spektren der Farbstofflösungen die Rede. In der koloristischen Praxis hat man aber mit Oberflächenfarben zu tun. Wie Porai-Koschitz und Auschka, Kohlrusch u. a. gezeigt haben, lassen sich die Remissionspektren ebenso photometrisch messen. Folglich kann man die Oberflächenfarben auf dieselbe Art, wie oben angedeutet, zahlenmässig aus-



drücken. Das Auffinden eines quantitativen Zusammenhanges zwischen dem Spektrum und der Konzentration des Farbstoffes auf der Faser ist nicht aussichtslos. Das Lösen dieses Problems würde für die koloristische Technik von grossem Nutzen sein.

### Zusammenfassung der Resultate.

1. Es wurden die Absorptionsspektren von 79 organischen Farbstoffen in wässriger Lösung mit dem König-Martens'schen Spektrophotometer im sichtbaren Teil von 720—410  $\mu\mu$  untersucht. Die Resultate der Messung sind in den Tabellen durch die molekulare Absorptionskonstante  $\epsilon = f(\lambda)$  gegeben.

2. Die Überlegenheit der quantitativen Untersuchungsmethode gegenüber der qualitativen wurde sowohl vom analytischen, als auch kolorimetrischen Standpunkte geklärt, indem festgestellt wurde, dass die quantitative Methode folgende Vorzüge besitzt: sie gibt

a) vom Beobachter, von der Konzentration und vom Apparat unabhängige Absorptionskurven mit konstanten Maxima;

b) die Möglichkeit einer quantitativen Farbstoffbestimmung mit Hilfe registrierter Spektren;

c) die Möglichkeit einer qualitativen Farbstoffidentifikation von grosser Genauigkeit durch die Anwendung der typischen „Farbkurven“ mit  $\log \epsilon$  als Ordinate;

d) die Erklärung einer Reihe von Widersprüchen in den Beobachtungen verschiedener Autoren, welche die Spektren der Farbstoffe nur durch subjektiv beobachtete Absorptionsmaxima charakterisiert haben;

e) eine erschöpfende kolorimetrische Charakterisierung der Farbe.

3. Es wurde gefunden, dass das Lambert-Beer'sche Gesetz für schwache Farbstofflösungen auch in Gegenwart kleiner Mengen farbloser Mineralstoffe anwendbar ist.

4. Die Beobachtungen über den Zusammenhang zwischen Spektrum und Struktur der Farbstoffe wurden durch neue Daten ergänzt, wobei sich ergab, dass

a) die maximale Absorptionskonstante  $\epsilon$  sowohl von der Natur des Chromophors, das die Hauptrolle spielt, als auch von der Natur der Auxochrome und anderer Substituenten und deren Stellung zum

Chromophor abhängig ist, wobei in einigen Farbstoffgruppen die Rolle des Chromophors von den Substituenten im grösseren, in anderen dagegen in kleinerem Masse beeinflusst wird;

b) ein analoger Zusammenhang auch zwischen der Struktur einerseits und der Absorptionsbreite und der Menge des absorbierten Lichtes andererseits, besteht.

4. Es ist möglich, auf Grund eines quantitativen Absorptionsspektrums im Young-Maxwell-Helmholtz'schen Dreifarbensystem eine Kurve zu zeichnen, welche quantitativ alle mit einem bestimmten Farbstoff in wässriger Lösung erreichbaren Farben bestimmt, wobei einem jeden Punkt dieser Kurve ein in Wellenlängen angegebener Farbton und eine quantitativ bestimmte Sättigung und Helligkeit entspricht. Dies gibt die Möglichkeit, objektive Farbnormen aufzustellen, ohne konventionelle Farbmuster einführen zu müssen, und erlaubt eine Reihe praktischer Aufgaben zu lösen.

Ich benutze die Gelegenheit, der J. G. Farbenindustrie A. G., der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, den Farbenfabriken vorm. Durand, Huguenin & Co. in Basel, J. R. Geigy in Basel, Sandoz A.-G. Chemische Fabrik in Basel und der Compagnie Nationale des Matières colorantes in Paris, welche mich in liebenswürdiger Weise mit Farbstoffmustern für diese Arbeit unterstützt haben, hier meinen besten Dank zu äussern.

#### Bezeichnungen.

$\lambda$  — Wellenlänge  $\mu\mu$ .

$\epsilon = f(\lambda)$  — die molekulare Absorptionskonstante.

A — das absorbierte Licht in % vom einfallenden.

c — Konzentration der Farbstofflösung  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$  Mol./Liter.

d — die absorbierende Schichtdicke cm.

I — Lichtintensität.

$\epsilon_{\max}$  — die maximale Absorptionskonstante.

$\lambda_{\max}$  — Lage des Absorptionsmaximums.

M — Molekulargewicht.

$S = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \epsilon d\lambda$  — die Fläche der  $\epsilon$ -Kurve.

- E — Energieverteilung.  
 J — Empfindlichkeit des Auges.  
 $I = \int \epsilon d\lambda / \epsilon_{\max}$  — mittlere Absorptionsbreite.  
 $I_2$  — Entfernung zwischen den Punkten der  $\epsilon$ -Kurve mit der Ordinate  $\epsilon_{\max}/2$ .  
 $I_{10}$  — Entfernung zwischen den Punkten der  $\epsilon$ -Kurve mit der Ordinate  $\epsilon_{\max}/10$ .  
 p — Sättigung der Farbe.  
 g — Helligkeit  
 n — Farbton  $\mu\mu$ .  
 s, z,  $\checkmark$  — Verhältniss der roten, grünen und violetten Grundfarben.  
 ]N[ — Nummer des Farbstoffes in den Tabellen A und 13.

### Satura rādītājs.

	Lapp.
Ievads. Agrāko pētījumu mērķi un metodes. Uzdevuma formulējums. Materiāla izvele . . . . .	279—283
Absorpcijas spektra mērīšanas metode. Aparāts. Iestādišana. Mērīšana. Rezultātu izteiksmes veids . . . . .	283—288
Krāsvielu koncentrācijas noteikšana. Materiāla sagatavošana. Kvalitatīvā pārbaudišana. Kvantitatīva analīze . . . . .	288—291
Teorētiskais pārskats. Apzīmējumi . . . . .	296—297
Krāsas jēdziens. Fiziskais un „fizioloģiskais“ spektrs. Absorpcijas joslas platums maksimumā. Raksturīgie spektra elementi un to vispārējais sakars ar struktūru un krāsu . . . . .	296—310
Spektrs un krāsa. Young'a-Maxwell'a-Helmholtz'a krāsu teorija. Krāsas koordinātu aplēse . . . . .	310—322
Experimentālo datu izvērtēšana. Mērīšanas rezultātu aplēse. Joslas platums absorpcijas maksimumā. Maksimālā absorpcija un struktūra. Absorpcijas rajona platums un struktūra. Struktūra un $\int \epsilon d\lambda / \epsilon_{\max}$ . Absorpcijas konstantes līknes laukums un struktūra	322—336
Kopsavilkums . . . . .	359—360
Literatūra . . . . .	360—361
Tabulas. Eksperimentālo datu savilkuma piemēri 1.—4. tab. . . . .	292—295
Sauļes gaismas sajūta 5. tab. . . . .	300
Fizioloģisko spektru piemēri 6.—8. tab. . . . .	301—303
Pamata krāsu un acs jutības tabulas 9.—10. . . . .	314—315
Dažu krāsvielu krāsu koordinātas 11. tab. . . . .	320
Krāsu trīsstūris 12. zīm. . . . .	321
Krāsvielu absorpcijas konstantes 13. tab. . . . .	337—354
Rezultātu kopsavilkums tab. A . . . . .	355—360

LU bibliotēka



220040864

134420

50,-

PLU  
144  
K

**LUR ķīm. I.**

**AUL chem. I.**

**Nr. 11. J. Krustlīsons.** Cietas vielas disociācijas temperatūras atkarība no kristalla grauda lieluma . . . . . 273  
 Die Abhängigkeit der Dissociationstemperatur fester Stoffe von der Grösse der Kristallkörner . . . . . 278

**Nr. 12. J. Auškāps (Auschkap).** Kvantitatīvi pētījumi par organisko krāsvielu absorpcijas spektriem . . . . . 279  
 Quantitative Untersuchungen über die Absorptionsspektren organischer Farbstoffe . . . . . 362