

A-6433.
Farmatsõitilise keemia instituut. Juhataja prof. dr. H. Parts.

Kapillaaranalüüsisist.

Hugo Sogenbits.

Magister pharmaciae astme omandamiseks esitatud töö.

Tartu.

K. Mattiesen'i trükk.

1928.



Farmatsöitilise keemia instituut. Juhataja prof. dr. H. Parts.

Kapillaaranalüüsist.

Hugo Sogenbits.

Magister pharmaciae astme omandamiseks esitatud töö.

Tartu.

K. Mattiesen'i trükk.

1928.

Französischer Sprachunterricht. Lesebuch nach Dr. H. H. H. H.

Kapitularien



4386

Äratrükk ajakirjast „Eesti Rohuteadlane“ № 8—11, 1928. a.

A_ 6433.

Magister diplomae nomine universitatis Tartuensis

Tartu
K. H. H. H.
1928

Eessõna.

Kapillaaranalüüs kui niisugune on tuntud juba üle poolesaja aasta. Farmaatsias kasutatakse teda galeeniliste preparaatide, eriti tinktuuride ja ekstraktide väärtusmääramisel umbes 30 aastat. Hiljem on ta tarvitusele võetud väga mitmel alal mitmesuguste ainete väärtuskatsumisel. Vaatamata sellele, et ta mainitud aja jooksul on saanud paljude kiitvate otsuste osaliseks, pole ta siiski teed leidnud praktilise farmatsöidi juure, ja ei nimeta teda ka ühegi riigi allopaatiline farmakopöa.

Selle töö ülesandeks on dirigakülgselt tutvuda kapillaaranalüüsiga kirjanduses leiduvate andmete ja oma katsete varal, selgitada, milliseid võimalusi pakub ta farmaatsiale üldse ja ära märkida tema väärtust ja puuduseid.

Üldosa.

Kapillaarsus, kapillariteedinähtused ja vane-
mad uurimused sel alal.

Kapillaaranalüüsi, kui füüsikaal-analüütilise meetodi nimetus tuletub kapillaarsusest ja on sellega kõige lähemas ühenduses. Kapillaarsuse nimetuse all on tuntud nähtus, et vedelikku asetatud ülipeenid torud, n. n. kapillaartorud, tõstavad vedeliku, milles nad märguvad, tuntuvalt kõrgemale välisnivoost [1, lk. 188].

Et vedelikud kapillaartorudes mitmesugusele kõrgusele tõusevad, oli tuttav juba Leonardo da Vinci'le (1452—1519) [2, lk. 36]. Sellegi päale vaatamata olid kapillariteedinähtused Blaise Pascal'ile (1623—1662) veel täiesti tundmata, sest oma töös „Traité de l'équilibre des liquides“ toonitab ta kindlalt, et homogeenised vedelikud viibivad ühendatud torudes ikka tasakaalus, vaatamata torude läbimõõdule [3, lk. 1]. Tõeliseks kapillariteedinähtuste avastajaks ja esimeseks kirjeldajaks peetakse Pisa ülikooli matemaatika professorit Nicolo Aggiunti't (1600—1679).

Alles XVII sajandi keskel alati kapillariteedinähtuste ligemat uurimist, ja esijoones tegutses sel alal 1655 aastast päale Giovanni Alfonso Borelli (1608—1679), kes oli 1657 a. asutatud „Academia del Cimento“ (Katsete akadeemia) liige, ja kindlaks tegi, et vedelikude tõusu kapillaartorudes ei põhjusta mitte õhurõhumine. Oma töös „De vi repercussionis et motionibus naturalibus a gravitate pendentibus“ kirjeldab ta kapillariteedinähtusi põhjalikult ja ütleb, et vedelikud, eriti vesi, tõusevad märgades

torudes kiiremlt ja kõrgemale, kui kuivades torudes; edasi, et vedelik ka siis torusse püsima jääb, kui see vedelikust välja tõsta ja vedeliku kõrgus torus samaseks jääb, kui oli toru asetsemisel vedelikus.

Borelli leidis ka, et vedeliku tõusukõrgus oleneb toru läbimõõdust, millist olenevust võib avaldada järgmiselt: $h : h' = d' : d$, s. t. tõusukõrgused (h, h') suhtuvad vastuproportsionaalselt torude läbimõõtudele (d, d'). Nii tõuseb vesi kapillaartorus, mille läbimõõt

0,1 mm — 300 mm

1,0 mm — 30 mm

2,0 mm — 15 mm kõrgemale välisnivoost [4, lk. 140]

Tähendab, vee tõusukõrguste abil võib ligikaudu kindlaks määrata kapillaaride jämedust, niikaugelt, kui nende läbimõõt mitte palju suurem ei ole, kui 0,1 mm. Simon'i järele pole nende kapillaaride juures, mille läbimõõt suurem, kui 1 mm, Borelli seadus enam täiel määral maksev, ja kui toru jämedus ulatub üle 2 mm, kaob üldse kapillariteedi mõju.

Frankenheim'i järele on 1 mm läbimõõduga kapillaarides tõus millimeetrites

	mol. kaal	erikaal	keemispunkt	tõusukõrgus
vesi	18,02	1	100°	30,70
vävelhape . . .	98,09	1,83—1,84	338°	20,12
etüülalkohol . . .	46,05	0,796—0,797	78—79°	12,40
etüüleeter	74,08	0,720	35°	10,80

Võrdse läbimõõduga torude juures näitab vesi ikka suuremat tõusu, võrreldes teiste vedelikkudega. Üaltpoolt tabelist võib näha, et tõusukõrguse ja vedelakujulise keemilise ühendi molekulaarhituse vahel mitte kindlat sidet ei ole. Küll võib aga märgata tähelepanuväärilist sidet vedeliku tõusukõrguse ja tema erikaalu ning keemispunkti vahel. Nimelt suureneb ja väheneb tõusukõrgus koos erikaalu ja keemispunktiga. Vesi omab aga ka selles suhtes eriseisukoha teiste vedelikkude seas.

Tähtsaid uurimisi kapillariteedi alal toimetasi veel Robert Normann (1580), William Gilbert (1540—1603), Isaac Voss (1618—1689), Brook Taylor (1685—1731), Alexis Claude Clairault (1713—1765) ja teised; uuemal ajal Laplace (1805), Gay-Lussac (1808), Gauss (1830), Frankenheim (1835) ja palju teisi, keda kõiki siin nimetada viiks pikale.

Esimese teoreetilise seletuse kapillariteedinähtustele andsid Laplace (Théorie de l'action capillaire, Paris 1806) ja Gauss (Principalia generalia theoriae figurae fluidorum in statu aequilibrii, Göttingen 1830). Nad võtsid kapillariteeti nende molekulaarjõudude järelalusena, mis vaid pisimail kaugustel külgetõm-

bavalt mõjudes esile pääsevad ühelt poolt vedeliku moleeklite vahel, teiselt poolt vedeliku ja kapillaaride seinte vahel.

Mendelejevi uurimised (1860) näitasid, et teatud erinevusele keemilises koosseisus ei vasta mitte samane kapillaartõusukõrguste erinevus. Edasi näitas orgaaniliste vedelikkude uurimisel Musculus [5, lk. 922], et mitmesugused orgaanilised ained lahuste teatud kontsentratsiooni piires esile kutsuvad väga suure kapillaartõusu alanemise, ja jagas selles suhtes kõik ained kahte liiki: kapillaaraktiivseiks ja kapillaarinaktiivseiks. Kooskõlas hilisemate avaldustega [6, lk. 132] kuuluvad esimeste hulka alkoholid, aldehüüdid, ketoonid, eetrid ja estrid, rasvhapped, sapp jne. Kapillaarinaktiivsed aga on ained ja ühendid mitme hüdroksiüli ja amiidiorühmaga, mitmesugused suhkrud, valgud, kummi, soolad.

Traube [3, lk. 6] uuris kapillariteedinähtusi ühenduses ainete konstitutsiooni ja molekulaarkaaluga, ja leidis, et ei leelised ega anorgaanilised või orgaanilised happed ja soolad ei muuda tunduvalt kapillaartõusukõrgust isegi väga kontsentritud vesilahustes. Ta leidis, et, võrreldes puhta vee tõusukõrgusega, 20—40% kaaliumleelise, ammoniaagi, salpeeterhappe, soolhappe, väävel- ja vosvorhappe lahused ei alandanud seda üle 7 mm. Ka 40% viinakivi- ja sidrunhappe lahused mõjusid tõusu alaneamiseks vaid 5,6 mm võrra, samuti oblikhappe, leutsiin, naatriumatsetaat, Seignetti sool, kusiaine ja roosuhkur.

Kapillaaranalüüsi juures on tähtsusega eriti järgmised Traube väited: a) teatud aine lahuse kapillaartõusukõrgus alaneb kontsentratsiooni suurenemisel; b) tõusukõrguste vahed suurenevad ja vähenevad, kujutades kurvi ühe maksimum-täpiga; c) homoloogsesse ritta kuuluvate ainete tõusukõrgused alanevad molekulaarkaaluga suurenedes; d) isomeersed ained, olgugi ühesuguse konstitutsiooniga, ei näita võrdse kontsentratsiooniga lahustes mitte alati võrdseid tõusukõrgusi.

Kirchhoff sidus Laplace-Gaussi kapillaarjõudude hüpoteesi oma uurimistega ja väljendus nõnda: kui kaks erisugust keha ühel tasapinnal üksteisega kokku puutuvad, siis tekitavad nad selle juures jõude, mille potentsiaal võrdub kokkupuutumispinna suurusele, korrutatud mõlema aine loomust oleneva konstandiga. Need jõud on kapillaarjõud.

Nagu igapäevane kogemus õpetab, esinevad samad kapillariteedinähtused, mis üksikus kapillaartorus, ka kõigis sarnastes liht- või liitainelistes kehades, millede mass koosneb kas ainult üksteisele kuhjunud lahtistest, enam-vähem teralistest osakestest, nagu liiv ja ränihiib; või sarnaste osakeste tihedamal liitumisel tekkinud kehades, nagu suhkur, paas, liivakivi, savi; või jälle, mis kujutavad enesest kas paralleelselt, ristirästi või koetaoliselt läbi põimunud peenikeste kiudude kogu, nagu tahid ja koed asbestist, puuvillast, linakiududest, villast, siidist, siis vilt, filterpaber jne. Need on aga kõik need looduslikud või

kunstlikud tooted, mida harilikult urvelisteks nimetatakse, s. t. ained, millede üksikelementide vahel leiduvad tihti alles mikrokoobi all tähelepandavad vaheuumid. Sellega astub aga urvelisus (poorsus) olulise tähtsusega tegurina kapillariteedi saate nähtuste ritta. Ainult urvete kapillaarsed mõõdud ühenduses nende katkestamatu läbiulatavusega kogu urvelise aine massist annavad põhjust kapillariteedinähtuste esinemiseks ka urvelistes ainetes. Nende tihti mikroskoopilistest mõtudest oleneb just eriti ebaharilik kapillaarjõudude mõjulepääsmine, nagu see esineb taimeriigis, kus vedelikud ja taimemahlad tõusevad kõrgete puude tippu ja liaanide ning väätkasvude kõige kaugemaise vegetatsioonipunktidesse. Lehmann'i katsed [3, lk. 8] tõestasid, et kapillaarides, mida võib näha alles 300-kordsel linearsuurendusel, vee tõusukõrgus ulatuda võib kuni 30 meetrini.

Esimesed katsed kapillariteedinähtusi praktiliselt kasutada.

Olgugi, et kapillariteedinähtused ju ammu tuntud ja mitmekülgselt uuritud olid, ei viinud need uurimused siiski selle nähtuse praktilise kasutamisele. Alles 1861 aastal esitas Christian Friedrich Schönbein Baseli Loodusuurimise Seltsile esimese töö, mis käsitas kapillariteedinähtusi kasutatuna analüütiliseks otstarbeks, nimelt „Über einige durch die Haarröhrchenanziehung hervorgebrachte Trennungswirkungen“ [7, lk. 881].

Schönbein oli kauemat aega tegutsenud osooni, H_2O_2 , salpeetrisshappe jne. määramisega vabas õhus, tööstusruumes ja mujal, kus ta uuritavasse atmosfääri riputas kas joodkaaliumkloriidi, kvaajaktinktuuri või mõne teise ainega imbutatud filterpaberiribad. Ribade imbutamisel ja nende mürgemisel ei jäänud Schönbeinil tähelepanemata ribadel tekkivad mitmesugused võõd ja see andis tõuke võtta neid nähtusi ligema vaatluse alla. Nii korraldas ta katsed leeliste, hapete, soolade ja värvainetelahustega. Oma katsed tegi Schönbein valge kuivatuspaberiga, mille 24 sm pikad ja 3 sm laiad ribad ta asetaskaalet alumise otsaga umbes 3 mm sügavuselt uuritavasse vedelikku, ja hoidis neid seni sääl, kui vedelik ribad oli tõusnud 3 sm kõrgusele.

Kaks tähtsat tähelepanekut tegi Schönbein otsekohe oma lihtsalt korraldatud katsete varal. Nimelt, 1) et vesi vertikaalselt asetatud filterpaberiribades väheste eranditega alati enam-vähem ette ruttab temas lahustunud aineist, ja 2) et mitmesugused vees lahustunud ained omavad filterpaberis erisugused kapillaartõusukõrgused. Nii, näiteks, kui ta riba, mis oli 3 sm kõrguseni läbi imbutud 10% KOH lahusega, asetaskollasesse kurkumalahusesse, siis värvus vaid alumine 7/10 märke pinnast pruuniks, kuna ülemine 3/10 värvus kollaseks. Samuti punane lakmus värvus ülemise 3/10 punaseks, kuna alumine osa siniseks muutus. Sellest pidi järeldama, et ülemine paberiosa ainult

puhtast veest märgunud oli, ja et paberi kapillaarides oli toimunud vee ja KOH täieline lahutamine. Küllastatud barüütlahusega imbutatud ribal muutus vaid alumine $\frac{3}{10}$ kurkumatinktuuriga pruuniks, ülemine osa jäi kollaseks. Samad tagajärjed näitusid ka siis, kui puhta filterpaberi asemel tarvitada kollast kurkumavõi punast lakmuspaberit: ülemine osa niisutatud ribast ei muutnud oma algvärv. Katsel $1\frac{0}{10}$ väävelhappelahusega — alumine $\frac{8}{10}$ sinise lakmustinktuuriga punane, ülemine osa sinine. $1\frac{0}{10}$ tanniinilahusega — alumine $\frac{3}{10}$ ferri-soolalahusega sinimust, ülemine $\frac{7}{10}$ muutmata. Indigolahus (väävelhappes) — alumine pool sinine, ülemine värvitu. Riba niisutamisel sinise lakmusega alumine $\frac{3}{5}$ punane, ülemine osa sinine, jne.

Nende Schönbeini esimeste katsetega oli alus pandud uue ja omapärase, algul puht füüsikaal-analüütilise meetodile, mis aga juba Schönbeini enese käes, kui ta kapillaarribadele mõjus mitmesuguste keemiliste reaktiividega, muutus füüsikaal-keemiliseks meetodiks, mille tarvitusalal praegusel ajal on väga ja väga laialine.

Selle meetodi suurt tähtsust taipas peagi Friedrich Goppelsroeder, ja avaldas varsti päale Schönbeini esimest ettekannet lühikese uurimuse: „Über ein neues Verfahren Farbstoffe in ihren Gemischen zu erkennen“ [8, lk. 331]. Hiljem ligi poole saja aasta jooksul ilmutas ta hulga pikemaid ja lühemaid töid oma kapillaaranalüütiliste uurimuste tagajärgedest.

Goppelsroederi kapillaaranalüütilise uurimise objektiks olid: värvained, alkaloidid, rasvad ja õlid, petroleum ja teised nahvtasaadused, happed, leelised ja soolad, kolloidmetallid, joogivesi, mineraalveed, õlu, vein, piim, toitained, võrtsid, puuviljamahlad jne.; kusi ja sapp, taimeorganite värvained jne. [3, lk. 46—237]. Kuna ta algul klaaskapillaaridega töötas, loobus ta neist peagi, ja võttis tarvitusele filterpaberi, mis kõigist teisist selletaolisist aineist omab suurima kapillaar-adsorptsioonvõime. Selle kõrval aga kasutas Goppelsroeder võrdlemiseks ka teisi aineid, nagu peitsimata puuvillast, linast ja villast riiet jne. Kapillaar-adsorptsioonvõime järele asetas ta oma katsetel saadud andmeile tugenedes need ained järgmisse ritta (alanevas järjekorras): filterpaber, hiinarohi¹⁾, puuvill, lina, vill, siid, pergamentpaber. Filterpaberit tarvitas ta Schleicher ja Schüll nr. 598, mis valmistatakse analüütiliseks otstarbeks eriti häas ja konstantses kvaliteedis. 2 sm laiused ribad asetas ta kas vabalt õhus rippuvaina või klaaslineaalide vahele paigutatult mõne sm sügavusele vedelikku, toimetades seda klaaskupli all või, paremini veel, klaaskastis. Ta märkis tõusukõrgused ühes minutis ja üldtõusukõrgused. Värvainetega katsetades leidis ta, et suuremalt osalt kõigi värvainete lahustes vesi kapillaarribas värvainest ette ruttab, ja et värvainete suhtes kapillaaranalüüs on väga suure tundlikku-

1) = Chinagras, ramie, — kahe Ost-Indias kasvava nõgeselise, Boehmeria nivea ja B. tenacissima kiud.

sega. Värvainete nõrgad lahused, mis teravaima silmale paistavad täitsa värvita, jätavad kapillaarribale veel selgelt märgatava värvilise vöö või jälje. Nii, näit., tekib fuksiinilahus, mis sisaldab ühes kuupsentimeetris 0,000018 mg fuksiini, kapillaarriba alumisel osal vaevalt, kuid siiski märgatava roosa vöö. Eosiin annab värvingu veel 0,000034 mg 1 sm^3 -is, metüleensinine 0,000000025 mg 1 sm^3 -is. Nagu värvained, nii kontsentreeruvad ka teised lahustunud ained kapillaarribas. Kapillaaranalüüsi toimetades alkaloidide lahustega, leidis Goppelsroeder, et vesilahused, mis sisaldavad 1:1600000 strühniinkloorhüdraati, või 1:1300000 strühniinnitraati, väävelhappe ja kaaliumbikromaadiga enam reaktsiooni ei anna, kuid see õnnestub samadest lahustest valmistatud kapillaarribadega. Lahjendatud FeCl_3 lahusega tõestas ta ribades morfiini 1:3000000, kontsentritud väävelhappe ja väga lahja rauakloriidiga kodeiini. Samuti ka nartseiini ja stovaiini lahustes 1:5000000. Katsetades homologseisse ridadele kuuluvate ainetega, leidis Goppelsroeder, et enamail juhu- seil molekulaarkaalude suurenemisega kaasas käib kapillaartõusu kõrgenemine.

Goppelsroederi katsete tagajärgi anorgaaniliste soolade, hapete ja värvainetega võiks järgmiselt kokku võtta: KOH vesilahuses, mille kontsentratsioon teatud piirini ulatub, tõusevad nii vesi kui KOH ühekõrgusele. Allapoole sellest piirist jääb KOH veest seda enam maha, mida nõrgem on lahus. Ammoniak tõuseb alati veega ühekõrgusele. Soolhappe ja väävelhappe igas kontsentratsioonis rändavad kapillaarribas kuni kõrgeima tõusupiirini. Orgaanilised värvained enam ehk vähem lahjendud alkohoolses lahuses tõusevad osalt sama kõrgele, kui alkohol, osalt aga jäävad madalamale. Samuti sünnib ka värvide vesilahustega. Siin mängib osa kapillaarribade adsorptsioonvõime. Mida suurem see on teatud värvaine suhtes, seda enam jääb värvaine lahustusainest maha. Soolad vesilahustes tõusevad koos veega kõrgeima tõusupiirini. Võrdse normaalsusega neutraalsoolade lahustest tõuseb joodkaaliumi lahus kõige kõrgemale. Anorgaaniliste soolade juures ei või lagunemist happeks ja aluseks kapillaartõusul tähelepanna, väljaarvatud ammoniumsoolad. Ammoniumnitraadi, -sulfaadi, -kloorhüdraadi, -sulfhüdraadi, -atsetaadi, -oksalaadi, ja -molübdiaadi lahustest valmistatud kapillaarribad muutuvad sinise lakmustinktuuriga niisutamisel punakaslillaks kuni punaseks. (Analoogiliselt ammoniumsooladele lagunevad ka aniliini ja tema homologide soolad.) Argentum colloidal (1% vesilahuses) tõusis koos veega kuni ülemise tõusupiirini. Samuti omavad suure kapillaarrändamisvõime eeterlised ja rasvõlid (milliseid omadusi kasutatakse ka teraapias).

See Goppelsroederi poolt väljatöötatud ja väga mitmekeelsete ainete uurimiseks kasutatud meetod leidis peagi õige laialdast tarvitamist. Nii nimetatakse 1889 aastal kapillaaranalüüsi

juba ammu tarvitusel olevana meetodina vaba väävelhappe töestamiseks veinis [9, lk. 14]. Nimelt koguneb väävelhappe veinist valmistatud kapillaarribas tõusu ülemise piirile, ja tuntakse sääl sellest, et riba kuivamisel kuivatuskapis sel puhul pruuniks muutub.

Tschirch ja Polacco kasutasid kapillaaranalüüsi *Rhamnus cathartica* viljade uurimisel, isoleerides selle abil mainitud viljast kaks kollast värvainet, ramnolutiini ja ramnotsiitriini [10, lk. 656].

Ed. Spaeth kinnitab enese häid tagajärgi saavutanud olevat kapillaaranalüüsi abil kunstliste värvainete avastamisel vorstides ja teistes lihakonservides [11, lk. 886].

A. Goske [12, lk. 242] kasutab kapillaaranalüüsi boorhappe määramiseks lihas, avastades boorhapet 0,01—0,0001%-tes lahustes. Selleks toimetab ta analüüsi kurkumapaberi ribadega, millete suurus 20×2 sm. Vedeliku tõusu ülemisel piiril tekib pisima boorhappehulga sisaldusel uuritavas lahuses lai pruunpunane vöö, mis pääle kuivatamise õhus niisutamisel soodalahusega pruuniks värvub. Kui boorhappe puudub vedelikus, tekib ribal vaid kitsas kollakaspruun vöö, milline ei muutu soodalahusega. Sama meetodi abil leidis Goske ka keedusoolas boorhapet alla 0,01%.

Piorkovsky [23, lk. 574] kasutas kapillaaranalüüsi bioloogiliste reaktsioonide toimetamiseks. Eriti tähtsaks pidas ta seda Abderhaldeni reaktsiooni toimetamisel (rasedusdiagnoos), kuna harilikul kombel toimetatav biuretreaktsioon näitas tihti ebakindlaid tagajärgi. Väga hästi toimub aga reaktsioon, kui valgele filterpaberile üksteise kõrvale tilgutada kolm reaktsioonivedelikku, nimelt uuritav vedelik, CuSO_4 ja NaOH lahus. Kokkupuutumiskohal tekib alati karakteriline violeti piirjoon, kui reaktsioon positiivne on.

Samale printsibile on rajatud Feigl'i poolt väljatöötatud kvalitatiivne tilgaanalüütiline meetod anorgaanilises keemias (*Zeitschrift f. analyt. Chemie*, 1914—1921 etc.), mida hiljem on täiendanud Tananajev (Капельный метод качественного анализа, Ленинград 1926).

Bakterioloogias kasutas kapillaaranalüüsi Friedberger [4, lk. 151], kes tüüfuse ja kolibaktereid sisaldavat emulsiooni 1 sm laiuste ja 10 sm pikkuste filterpaberiribadega analüüsis, ja juba umbes 20 sek. pärast võis kindlaks teha nende eraldumist kõrgemaks „tüüfusvööks“ ja madalamaks „kolivööks“. Võib arvata, et selle nähtuse põhjuseks on filterpaberi suurem adsorptsioonivõime grampositiivsete kolibakterite suhtes.

Kunz-Krause [4, lk. 141] analüüsis tanniini, mis täiesti D. A. B. V nõuetele vastas, ja sai 5% lahusega kapillaarpildi kahe, üksteisest erineva vööga, milliste lähemal uurimisel selgus, et ühe vöö tekitanud aine oli identne gallushappega,

teine aga osutus gallüültannoidiks. Sellega andis kapillaaranalüüs tõenduse selleks, et acidum tannicum ei ole ka oma paremais sortides mitte lihtaine kindla keemilise koosseisuga.

Keemilises tehnoloogias kasutatakse kapillaaranalüüsi ensüümide eraldamiseks üksteisest [27, lk. 88].

P. Heermann nimetab Goppelsroederi meetodit väga tuluks värvide uurimisel, kus tarvis kindlaks teha, kas teatud värv kujutab enesest üht lihtsat või mitme värvi segu [13, lk. 183]. Samas mõttes mainib kapillaaranalüüsi ka Hlopin [14, lk. 42].

Nii leidub veel siin ja sääal lühemaid või pikemaid teateid kapillaaranalüüsi tarvitamisest mitmesuguste ainete uurimisel, milliste mõnede avalduste juure tuleb hiljem veel tagasi pöörduda.

Kapillaaranalüüs farmaatsias.

Kui Hermann Kunz-Krause esines 1897 a. Braunschweigis 69-dal Saksa Loodusuurijate ja Arstide Päeval referaadiga, milles käsitas tinktuuride, vedelate ekstraktide ja dialüsaatide uurimist kapillaaranalüüsi abil, oli sellega alus pandud kapillaaranalüüsi kasutamisele farmaatsias. Oma lihtsuse tõttu, osalt vahest ka tänu uudsusele ja omapärasusele, leidis see meetod peagi hulga veendunud poolehoidjaid. Ei puudunud küll ka need, kes suhtusid kapillaaranalüüsile koos teiste galeeniliste preparaatide proovimismeetoditega skeptiliselt. Nii, näiteks, Beckurts, kes sugugi nii lihtsaks ei pidanud galeeniliste preparaatide, eriti tinktuuride väärtusmääramist, ja ka kapillaaranalüüsist kuigi palju abi ei lootnud selle ülesande rahuldava lahendamisele [15, lk. 633]. Sellevastu aga E. Dieterich soovitas rahvusvahelisel farmatsöotide kongressil Viinis 1898 a. tinktuuride katsuks küllaldastena happekraadi, seebistusravu, erikaalu, kuivjäägi ja alkoholi määramist ning kapillaaranalüüsi. Et nüüd üksteisele vastukäivais väiteis selgust leida, tegi K. Dieterich rea katseid [16, lk. 49], püüdes kindlaks määrata, millised neist konstantidest on kõige vastavamad tinktuuride väärtusmääramiseks, ning millised neist omavad suurima usaldatavuse. Selleks valmistas ta tarvitavatavaid tinktuure, nagu Absinthi, Aloës, Chinae, Gentianae, Strychni, Valerianae jne. paralleelselt hääst ja alaväärtuslistest tooresainest, määrates siis saadud tinktuurides ülalmainitud konstandid. Tehes katseid üldse 12 tinktuuriga, ta leidis, et võis otsustada tinktuuri anormaalsuse üle:

erikaalu	põhjal	4 juhul
kuivjäägi	"	5 "
happekraadi	"	6 "
seebistusravu	"	10 "
kapillaaranalüüsi	"	12 "

Suurimat vahet, ja eranditult kõigi alaväärtusliste tinktuuride juures näitas kapillaaranalüüs. Neid tagajärgi arvesse võttes

võis K. Dieterich kapillaaranalüüsi vaid soovitada tinktuuride väärtusmääramiseks.

Willy-Wobbe [17, lk. 384] kinnitas, et kapillaaranalüüsi abil saab kindlaks määrata, kas tinktuur on valmistatud matse-ratsiooni või perkolatsiooni teel, kuna perkolatsioonil valmistatud tinktuur annab kapillaarribal teravamad ja värvirikkamad vööd. Willy-Wobbe kirjeldab tinktuuridest valmistatud kapillaarpilte, ja toob näiteid ka vedelatest ja paksudest ekstraktidest valmistatud kapillaarribadest. Sellega lükkab ta ümber Kunz-Krause väite [18, lk. 733], et vedelatest ekstraktidest võimata võid saada. Nimelt lahjendab Willy-Wobbe vedelad ekstraktid 1+4 vedelikuga, millega need valmistatud, tarviduse korral filtrib ja valmistab siis pildid 12 tunni jooksul 15-20° C juures. Samuti lahustab ta paksud ekstraktid 1+19 lahjendatud alkoholis, filtrib ning toimetab analüüsi.

Kuna ühelt poolt nii mitmed uurijad andsid kiitva otsuse kapillaaranalüüsi kohta, teda soojalt soovitades apteeki ja farmatsöitilisse laboratooriumi, mitmesuguste ainete ja preparaatide väärtuskatsuks, teiselt poolt ka muil aladel, nagu eelpool nägime, tema abil häid tagajärgi oli saavutatud, võib üllatavana paista, et see lihtne ja nii kergesti läbiviidav meetod ometi pole suutnud küllaldaselt levida. Nii pole meil Eestis farmatsöitilisel alal seni kapillaaranalüüsiga üldse tegemist tehtud, väljaarvatud galeenilise farmaatsia loengud ja praktilised tööd Tartu ülikoolis, kuna tegeliku farmatsöidile ta on jäänud seni täitsa tundmatuks. Väljaspool farmaatsiat võiks mainida vaid dr. Lippmaa ettekannet Tartu ülikooli juures olevas Loodusuurijate seltsis 1926 aastal, kus taimevärvide üksteisest eraldamiseks oli kasutatud kapillaaranalüüsi [38, lk. 643]. Sama ütleb Binova ka Vene kohta [20, lk. 13], kus kuni 1927 aastani ühtki tööd ilmunud polnud kapillaaranalüüsi kasutamise kohta praktilises farmaatsias.

Mulle kättesaadavais inglise ja ameerika eriajakirjades polnud mul võimalik leida ühtki märkust kapillaaranalüüsi kohta. Prantsusmaal ilmunud tööd kapillaaranalüüsist on peaaegu kõik saksa autorite tõlked. Nii näib, et kapillaaranalüüs pääasjalikult Saksamaaga on piirdunud, kus ta sai ka oma alguse.

Põhjus aga, miks see meetod pole leidnud teed praktilisse farmaatsiasse, selgub kohe, kui ligemalt vaatleme kapillaaranalüütilisi töötamisviise.

Schönbeini ja Goppelsroederi töötamisviisid on eelpool juba kirjeldatud.

K. Ahlbergi järele [21, lk. 109] toimetatakse analüüsi järgmiselt. Umbes 25 sm pikad ja 3 sm laiad ribad asetatakse läbi õige klaastoru. Toru kinnitatakse horisontaalseisus klamriga statiivi külge. Ribad ots juhitakse umbes 12 sm kõrgesse ja 6 sm laia peekerklaasi ja asetatakse toru nii, et ribad ripuvad

klaasides ühepikkuselt ja peaaegu põhjani. Siis valatakse igasse klaasi ettevaatlikult 25 sm³ tinktuuri. Viimast võib ka vähem võtta, kuid nii, et riba ulatab vedelikku vähemalt 5 mm sügavusele. Katset peab toimetama varjulises, tuuletõmbuse eest kaitsitud kohas. 24 tunni möödumisel võetakse ribad ära ja lastakse õhus vabalt kuivada. Vedelate ekstraktide katsumisel lahjendatakse need nelja osa (mahu järele) menstruumiga, ja kui selle järele tarvidus, filtritakse. Extracta spissa ja sicca lahustatakse 20 osas (kaalu järele) lahjas alkoholis. Välised mõjud, nagu temperatuur jne. võivad küll saadavate piltide väljanägemisele mõjuda, kuid iga tinktuurile karakterlised võõd ilmuvad alati. Indifferentsete tinktuuride uurimisel, kui mitme tinktuuri kapillaarpildid omavad ühesuguse väljanägemise, uuritakse ribasid keemiliselt. — Nii Ahlberg.

P. Bohrisch [22, lk. 615] toimetab kapillaaranalüüsi 20 sm pikkuste ja 2 sm laiade ribadega, laiades katseklaasides, asetades ribad 1 sm sügavusele vedelikku 24 tunniks.

Kunz-Krause [4, lk. 148] toimib järgmiselt: 2 sm laiused ja 20 sm pikkused filterpaberiribad, üks sileda, teine krobeline pinnaga paberist, asetatakse paarikaupa üle umbes 2—3 sm laiuse ja 10 sm pikkuse õhukese lauakese, mis laia küljega üles on horisontaalselt kinnitatud statiivi külge. Hoidudes ribade üksteise külge puutumisest, kinnitatakse nad lauakesele nõõpnõelte või naelakestega ja asetatakse alumise otsaga 0,5—1 sm sügavusele uuritavasse vedelikku, mida on umbes 5 sm. Vedelikku sisaldav nõu peab olema küllalt suur, et kumbki riba klaasi seintega kokku ei puutuks. Seda saab takistada ka nii, et mõlema riba vahele klaasi ülemise servale asetada peenike klaaspulgake. Otstarbekohased nõud on väiksed kristallumiskausid, peekerklaasid või veel parem, kuna neis kokkupuutumine klaasi servaga võimalik vaid ülemisel äärel, päält kitsamad veiniklaasid. Rahuldavate kapillaarpiltide saamiseks on tarvis kinni pidada järgmistest nõuetest: filterpaber peab olema keemiliselt puhas, ja analüüsi tuleb toimetada varjatud, tõmbe- ja tolmuvabas paigas, püsival, võimalikult mitte üle 15°C tõusval temperatuuril. Standardribade valmistamisel soovib Kunz-Krause katset katkestada täpselt 24 tunni möödumisel.

E. Pfau [6, lk. 133] tarvitab droogidest valmistatud väljatõmmete uurimiseks 50 sm³ sisaldusega peekerklaase, asetades ribad 2—5 sm sügavusele vedelikku, mida tarvitab 25—30°. Et saada kõrgemat tõusu ja selgemini erinevaid kapillaarvõid, soovib Pfau toimetada analüüsi klaaskupli all, mida võib kergesti valmistada suurest klaaspudelist.

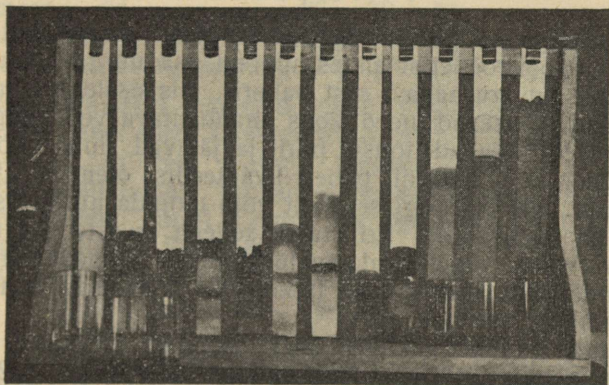
Kui võrrelda neid mitmete autorite andmeid kapillaaranalüüsi toimetamise kohta, paistab silma igasuguse ühtluse puudus töötamisviisides. Igaüks töötab isesuguste ribadega, isesuguste nõudega, kord vabas õhus, kord kupli all, kord

vähema, kord suurema vedelikuhulgaga. Et aga, nagu hiljem näeme, kapillaarribal tekkiv pilt oleneb suurel määral nende tegurite loomust, siis on arusaadav, et juhul, kui analüüsitingsimused pole ühtlustatud, kapillaarpilte ühest ja samast preparaadist võib saada väga mitmesuguseid, ja sellega kaotab ka kapillaaranalüüs, kui põhinev kapillaarpiltide võrdlemisel, oma väärtuse.

Katseline osa.

Üldkatsed kapillaaranalüüsiga igakülgselt tutvumiseks.

Kui analüüsida vedelikku, näiteks mõnda tinktuuri, ja jälgida kapillaarpildi tekkimist algusest päale, siis näeme, kuidas otsekohe päale riba asetamise vedelikku viimane ribas enam-vähem kiirelt tõusma hakkab. Kui teatud aja vältel vedelik on



jõudnud oma loomule vastava tõusupiirini, tekivad järgneva aja jooksul vedelikuga niisutatud ribaosal üks või mitu vastavat vööd. Nende vööde laius ja asetus, samuti üldtõusukõrgus aga olenevad filterpaberi omadustest, nõude suurusest ja vormist, lahustusaine hulgast ja omadustest, temperatuurist, õhu niiskusest ja analüüsi kestvusest.

Oma katseid toimetasin H. Platz'i poolt ette pandud tingimustel [19, lk. 4]. Kapillaarribade laius 2 sm, pikkus 25 sm, valgest, siledast filterpaberist. Nõudeks silindrilised klaaspurgid, kõrgus 5 sm, laius 3 sm. Vedelikku analüüsimiseks 5 sm³. Ribad vedelikku kuni nõude põhjani. Päale 24 tunnilise analüüsikestvuse kuivatasin ribad harilikul temperatuuril, ja päale kuivatamise toimetasin kirjeldamist, mõõtmisi ja reaktsioone. Mõned autorid soovivad riba selle osa äralõikamist, mis oli

asetatud vedelikku [19, lk. 4]. Mina ei pidanud seda kärpimist otstarbekohaseks, sest kergesti lenduvate vedelikkude ja vee juures on vedelik 24 tunni jooksul harilikult täiesti välja auranud, ja viimased vedelikuhulgad võivad jätta kõige alumisele riba äärelle veel mingi vöö, või kristalle, ja tihti absorbib paber just sel osal vedelikus suspensioonina leiduvad ja kolloidained. Sellepärast on kõigi mõõtmiste juures arvesse võetud ka see kapillaarriba osa, mis viibis analüüsi algul vedelikus. Temperatuur katsetel oli 20° C, õhu relatiivne niiskus 50—60%. Analüüsi toimetasin tõmbe- ja tolmuvas ruumis. Kõrvalkaldumised neist tingimustest üksikute katsete juures on vastaval kohal eriti ära tähendatud.

Sia juure lisatud joonis kujutab aparatuuri, mis on nii lihtne, et ei vaja erilist seletust.

Veidi oleks aga tarvis peatuda nende eelpool nimetatud tegurite juures, milledest on leib kapillaarpildi väljanägemine.

Filterpaber.

Et filterpaber peab kõige päält olema keemiliselt puhas, seda on Goppelsroederist alates suurem osa uurijaid ikka rõhutanud. See on arusaadav, sest paberis, mis sisaldab lahustuvaid kõrvalaineid, tõusevad need koos analüüsitava vedelikuga ribas üles, kontsentreeruvad tõusu piiril ja jätavad sinna vöö, harilikult kollaka kuni pruuni, paberi kvaliteedist olenevalt, laiusega kuni 1 mm, mis muidugi segavalt võib mõjuda uuritavast ainest saadava kapillaarpildile. Eriti tuleb sellega arvestada värvita või nõrgalt värviliste vedelikkude analüüsimisel. Tumeda värvinguga vedelikkude, nagu suurema osa tinktuuride ja ekstraktide analüüsimisel ei mängi see aga osa.

Paljud kapillaaranalüüsi alal töötajad tarvitasid paberit Schleicher-Schüll № 598. Hugo Platz, kelle sulest 1922 aastal üksikasjalisemalt kapillaaranalüüsi meetodikat käsitav töö ilmus, soovitas valmislõigatud ribasid 25×2 sm suuruses firmalt Jäckel-Schwuchow, Leipzig [19, lk. 27]. Mainitud firmalt saadud paber aga ei osutunud mitte keemiliselt puhtaks selle sõna tõsisel mõttes. Samuti ei olnud täiesti keemiliselt puhas ka paber Schleicher-Schüll № 598, mille proov mul kasutada oli mainitud firma poolt laialisaadetavast filterpaberisortide kogust. Need mõlemad paberid andsid soolhappega ja selle järele kaalium-ferrotsüaniidiga niisutatult selge reaktsiooni ferri-ioonile, sinise värvituse, oleneva tekkinud berliinisinisest.

Oma töö juures kasutasin paberit, mis omaduselt ei jäänud peaaegu sugugi maha Schleicher-Schüll № 598 ja Platz'i poolt soovitatud paberist, hinna poolest aga oli neist märksa odavam, päle selle muutmatus häduses alati saadaval kohalikult suurärilt. See oli paber firmalt Max Belling, Stettin, sort № 48.

Olulise tähtsusega pole, kas töötada ühe või teise paberiga,

tähtis on vaid, et katseteks tarvitatakse alati üht ja sama paberisorti, sest kapillaarpilte võrrelda on võimalik ainult siis. Parem on tarvitada õhemat paberit, kui paksu, sest õhemal paberil on kapillaarvööd teravamate piirjoontega ja tarviduse korral läbipaistvas valguses vaadeldes selgemini näha. Samal põhjusel on soovitam ka siledam paber.

Paberisordi mõju kapillaartõusule ja -pildile näitab kõige paremini järgmine katse kuue erisuguse paberiga:

1. Sile õhuke, firma Max Belling № 48.
2. " " " Jäckel-Schwuchow.
3. " " " veidi kollakas, firma teadmata.
4. " paks " "
5. Mustriline, õhuke, " "
6. " paks, " "

Paber №	1	2	3	4	5	6
Vee tõus 2 t. jooksul	149	193	164	144	161	169 mm
90% alk. tõus 2 " "	63	76	66	60	64	73
Tinct. amara, 24 " "	77	76	71	—	—	69
Temperatuur vee ja alkoholi juures	21° C, õhu niiskus 74%					
Tinct. amara juures normaalne, s. o. 20° C ja 55%						

Katse tagajärjed näitavad suurt tõusukõrguste kõikumist, olenevat iga paberisordi eriomadustest, milline kõikumine vee juures 193—144=49 mm ulatab. Alkoholi juures on vastavalt tema üldse madalamale tõusule different 16 mm, Tinct. amara uures veel vähem, ainult 8 mm. Kui aga võrdleme Tinct. amara kapillaarpilte, näeme järgmist:

- Paber № 1. Üleval 24 mm kollakaspruun, läbipaistvas valguses helekollane vöö, järgneb 3 mm rohekaskollane vöö, siis 10 mm määratud tumeroheline; järgnev riba osa allapoole helenevalt kollakasroheline.
- " № 2. 25 mm nagu eelmisel, selle all 2 mm rohekaskollane vöö, siis 20 mm tumekollakasroheline, järgnev osa allapoole helenevalt kollakasroheline.
- " № 3. 25 mm nagu eelmisel, järgneb 5 mm rohekaskollane vöö, 2,5 mm hästi tumeroheline vöö, allapoole ühtlaselt kollakasroheline.
- Paber № 6. 25 mm nagu eelmisel, alumine osa helekollakasroheline.

Ühesugused värvitoonid ja vööde asetus näitavad, et siin tegemist ühe ja sama tinktuuriga, ja et kapillaarpiltide erinevus on tingitud vaid paberisortidest. Piltide võrdlemisel on näha, et sile paber annab selgemad vööd ja sellega ka selgema üldpildi, kui mustriline või kare paber.

Mitte ainult paberi sordist ei olene saadud tõusude ja vööde asetuse kõikumine, vaid ka ühe ja sama paberisordi üksikute lehtede ja leheosade erinevusest.

Nii näitasid sama paberi (Max Belling № 48) ja sama preparaadiga katsetades analüüsiks tarvitatud à 6 riba 24 t. jook-sul järgmisi tõuse (millimeetrites):

Riba №	Vesi	Bals. Copaivaë 1 gtt : 5 sm ³ 90 % alk.	Tinct. amara.	Extr. Gossypii fl. lahjendatud 1 : 10				Extr. Frangulae fl. lahjendatud 1 : 10			
				veega	45 %	60 %	90 % alk.	veega	45 %	60 %	90 % alk.
1	218	63	79	128	94	89	75	105	76	71	55
2	216	64	77	126	95	93	72	112	77	70	57
3	202	63	76	125	93	92	73	103	78	69	57
4	210	65	80	123	97	86	75	106	77	69	55
5	204	65	77	130	96	86	79	111	77	68	55
6	205	63	79	121	93	89	78	107	79	68	60
Äärmused	{218 202	65 63	80 76	130 121	97 93	93 86	79 72	112 103	79 76	71 68	60 55
Differents	16	2	4	9	4	7	7	9	3	3	5
Keskmine tõus	211	63,8	77,8	125,5	94,7	89,1	75,3	107,5	77,3	69,1	56,5

Võrdluseks võiks tuua Platz'i kümne paralleelse analüüsi andmete kokkuvõtted tema poolt soovitatud paberi kohta [19, lk. 9].

1. Vesilahus a) äärmised tõusud 228—214
b) differents 14
c) keskmine tõus 221,1
2. 45% alk. sisaldav essents a) 155—134
b) 21
c) 141,7
3. 60% alk. sisaldav essents a) 76—70
b) 6
c) 74
3. 90% alk. sisaldav essents a) 71—67
b) 4
c) 68.

Neil katsetel saadud andmeid võrreldes paistab silma, et mitteühtlasest paberist tingitud tõusukõrguste kõikumus on enam—vähem proportsionaalne üldtõusukõrgusega. Neid, harilikult mõne millimeetrilisi vahesid tuleb silmaspidada kapillaar-piltide võrdlemisel.

Nõud.

H. Platz, põhinedes oma katsetele [19, lk. 4], paneb ette toimetada analüüsi ümmargustes klaasnõudes, millede kõrgus 5 sm, laius 3 sm. Ta kinnitab, et sarnaste mõõtudega nõus, kui tarvitada uuritavat vedelikku 5 sm³, ja vedeliku kohal nõus lei-

dub veel umbes 4,5 sm tühja ruumi, võib saada võrdlemisi teiste meetoditega kõige paremaid kapillaarpilte. Nõude silindrilise vormi tõttu võtavad nad vähe ruumi, ja võib toimetada mitu analüüsi korraga. Sel juhul tulevad ribad ja uuritav materjal varustada järjekorra numbritega, et hoiduda nende segiminekust. Nõud analüüsil tulevad asetada ribade alla nii, et ribad ulatuvad nõu põhjani, ja otse keskel asuvad, ilma et nad puutuks nõu seinte külge, sest kokkupuutumiskohal nõu seinaga vedelik tõuseb kiiremini ja kapillaarpilt saab mitteühtlane. Sellest hoidumiseks tuleb nõud alguses riba all edasi tagasi liigutada, kuni riba asetub otse keskaika. Vedelikku enesesse imedes pikevad ribad veidi ja, ulatudes põhjani, kõverduvad ühele või teisele poole. Eriti võib seda märgata nõrgalt alkohoolsete ja vesilahuste juures. Kuivamisel saavutavad ribad oma algpikkuse jälle.

Kapillaarpildi olenevus analüüsil tarvitatava nõu suurusest ja vormist tuleb sellest, et nõu sees on vedeliku auruvus riba pinnalt väike, ja lahustunud ained tõusevad ribas koos lahustusainega. Kõrgemal nõu ülemisest äärest, kus ribasse imbutunud vedelik puutub kokku välisõhuga, suureneb aurumine märksa, ja raskemini lahustuvad ained alguses, hiljem ka teised, langevad välja, kujutades ribadel karakterlisi võid.

Kui nõu on õige lai ja madal, või kui ta on täidetud vedelikuga ääreni, algab lahustunud ainete väljalangemine otsekohe vedeliku pinna kohal. Kui aga nõu on küllalt kõrge, võib teatud aine vedelikust selle aegamööda kogu riba ulatusel toimuv lendumisel sama aegamööda välja langeda, ning teravalt piiratud vöö jääb üldse tekkimata, kuna aine ühetasaselt on ära jaotatud kogu riba pinnale.

Seda näeme katsel pöörirohu paksust ekstraktist 1+2 70% alkoholiga valmistatud lahusega, kui viimast võtta 3 tilka 5 sm³ 60% alkoholi pääle. Normaalse nõuga analüüsi toimetamisel annab see lahus nõu ääre, s. o. 50 mm kõrgusel 5 mm laiuse vöö, mille ülemine, 3 mm laiune osa pruunika, alumine, 2 mm laiune — pruunikasroheline värviga. Nõu tarvitamisel, mille kõrgus 28 mm, läbimõõt 23 mm, leidub see vöö alt arvates 22—31 millimeetrini, ja on ühtlaselt rohekaspruun. Analüüsides sama lahust nõudes, millede suurus 75×48 ja 85×58 mm, ei teki see vöö üldse enam ja kogu ribapind vedeliku tõusu ulatuses omab ühtlase, vaevalt märgatava roheka helgiga pruunika värvi.

Teiseks katseks oli tarvitusel 5 nõu:

Nõu	1	2	3	4	5
Kõrgus	25	25	50	75	85 mm
Läbimõõt	23	23	30	48	58 „

Nõu 1 täitsin ääreni Tinct. amara'ga, asetades ribad 5 mm sügavusele. Teistes tarvitasin sama tinktuuri 5 sm³, ribad ase-

tasin nõu põhjani. 24 tunni jooksul saadud tagajärjed olid järgmised:

№ 1. Tõus 52 mm. 25 mm punakaspruun vöö, 13 — tume-rohekaspruun, 9 — tumeoliivroheline, alumine osa helerohekas-kollane.

№ 2. Tõus 65 mm. 32 mm punakaspruun, 3 — tume-ohekaspruun, 18 — kollakasroheline, alumine osa rohekaskollane.

№ 3. Tõus 76 mm. 25 mm punakaspruun, 2 — helepruun, 10 tumeoliivroheline, alumine osa allapoole helenev rohekas-kollane.

№ 4. Tõus 80 mm. 25 mm punakaspruun, 10 — rohekas-kollane, 5 — tumeoliivroheline, alumine osa allapoole helenev rohekaskollane.

№ 5. Tõus 82 mm. 32 mm punakaspruun, 15 — rohekas-kollane, 15 — tumeoliivroheliselt pruunikas, alumine osa rohe-kaskollane; all ääre lähedal vedeliku aurumisel nõust tekkinud sademe vöö.

Nii näeme № 1, 2 ja 3 juures rohelist klorofüllist tingitud vööd¹⁾ enam—vähem teravana, kus juures № 1 ja 2 juures ta on kattunud ülemise pruuni vööga, mis selgub riba vaatlemisel läbipaistvas valguses. № 4 ja 5 juures on see vöö aga enam—vähem ühtlaselt laialivalgunud riba alumisel osal.

Selgub neist katseist ka side nõu suuruse ja kapillaar-tõusukõrguse vahel ribas. Mida kõrgem on nõu, seda suurem on ka tõusukõrgus.

№ 1 ja 2 võrreldes näeme, et see ükskõik pole, kuipalju vedelikku nõus leidub. Üks ja sama nõu, selle järele, kas ta täidetud ääreni, või sisaldab ainult 5 sm³ vedelikku, annab hoopis isesuguse kapillaarpildi.

Nõude suuruse vähene kõikumus mõne millimeetri piirides, eriti, kui nõu kõrgus 50 mm muutmatuks jääb, ei avalda pea-aeu märgatavat mõju kapillaarpildile.

Kokkuvõetult tuleb kapillaaranalüüsil tarvitavate nõude suhtes öelda, et alati peab tarvitama ühesuuruseid nõusid, võimalikult vastavaid suurusele 50 × 30 mm, kui kõige otstarbe-kohasemaid saadavate kapillaarpiltide selguse mõttes. Samuti tuleb alati tarvitada ka ühesuurust vedeliku hulka, nimelt 5 sm³.

Juhul, kui uuritavat materjali on olemas vaid õige piiratud hulgal, saab ka vähema kui 5 sm³—ga läbi. Nii võib 2 tilga tinktuuriga 10 × 50 mm suuruses nõus 5 mm laiuse ribaga valmistatud kapillaarpildil juba leida tinktuurile vastavaid karakter-lisi võid, ning 15 tilgaga valmistatud kapillaarpilt vastab igas suhtes normaalse pildile.

1) Tinct. amara valmistamisel tarvitavate lähtainete hulka kuuluvast Herba Centauri'st.

Temperatuur ja õhu niiskus.

Kuna vedeliku aurumiskiirus suurel määral olev on temperatuurist ja õhu niiskusest, siis osutuvad need mõlemad väga tähtsateks teguriteks kapillaaranalüüsi juures.

On õhu temperatuur kõrge, siis on aurumine kiirendatud, kapillaartõusukõrgus ribas selle tõttu madal, ja kapillaarvööd ribal kokku surutud kitsale pinnale.

On õhu niiskussisaldus kõrge, siis on aurumine ribalt raskendatud, tõusukõrgus suurem, ning sellele vastavalt ka vööde asetus ribal teistsugune.

Temperatuuri suhtes lähevad arvamised lahku. Willy-Wobbe [17, lk. 384] soovitas temperatuuri 20° C. Kunz-Krause [4, lk. 150] soovitab võimalikult mitte üle 15° C. Pfau [6, lk. 132] ütleb, et üldiselt on tarvitusele võetud t^o 20° C. Viimase temperatuuri, s. o. 20° C võtsin ma ka oma töodel aluseks, ja toimetasin oma katseid 19—21° C piirides. Väikesed kõikumised, ühe kuni kahe kraadi piirides, ei avalda tähelepanuväärset mõju, nagu selgus sellekohaseil katseil. Ka on raske saavutada täitsa kindlat, pisimagi kõikumuseta temperatuuri kogu 24 tunni jooksul.

Platz oma katsetel töötas 14—17° C piirides [19, lk. 19], samal temperatuuril tema järele ka Binova [20, lk. 16].

Suurema mõjuga kapillaarpildile on õhu niiskussisalduse kõikumus. See kõikumus võib siis, kui õhu niiskussisaldus on suur, toimuda õige lühikese aja vältel õige laiaades piirides, tekitades sellega vedeliku aurumise järsu muutuse tõttu kapillaarribalt viimasel ülearuseid vööid.

Nii teatab Platz [19, lk. 8], et 17° juures on kahe tunni jooksul õhu relatiivne niiskusprotsent olnud 81, 89, 88, 85, 83, 80 ja 79%. Sarnaselt atmosfääris valmistatud kapillaarpilt näitab mitmesuguseid lisavööid, mis puuduvad normaalpildil. Harilikult on üks normaalselt laiem vöö jagunenud mitmeks kitsaks, mis astmeliselt üksteise kohal asuvad.

Rohkema ekstraktisaldavusega preparaadid alluvad vähem temperatuuri ja õhu niiskuse kõikumismõjudele, s. t., neist saadud kapillaarpildidel ei ole pääliskaudsel vaatlemisel anormaalsused nii silmatorkavad. Analüüsil, mil t^o ja õhu relatiivne niiskus olid neljatunniste vahedega, alates analüüsi algusest, 20°—66%; 20°—74%; 19°—78%; 21°—75%; 21°—76%; 22°—74%, andis indiakaneptinktuur (ex extr. 1:20) 63 mm tõusukõrguse juures üsna normaalse pildi, sellevastu aga paakspuukoore vedela ekstrakti (lahjendatud veega 1:10) kapillaarpilt näitas 108 mm tõusu juures ühe normaalselt laia pruuni vöö asemel kuni 20 kitsast pruuni vööd.

Otstarbekohaseim on töötada atmosfääris, mille relatiivne niiskusprotsent on keskmine, umbes 45—55%.

Niiskuse määramiseks õhus on kõige lihtsam tarvitada psükromeetrit, mida ise võib kergesti valmistada kahest täpsest

termomeetrist. Termomeetrid kinnitatakse mõlemad ühe statiivi külge, ja teisele mähitakse ümber elavhõbereservuaari tükike marlit või õhukest riidet, mille ots ulatub termomeetri all olevasse nõusse veega. Vee aurumine toimub seda kiiremini, mida vähem õhus leidub niiskust. Vastavalt on siis ka märja termomeetri kerakese jahtumine seda suurem, mida väiksem on õhu relatiivne niiskus. Kuiva ja märja termomeetri näitamise vahe ongi mõõduks õhu relatiivse niiskusele. Sellekohase psükhromee-ttabeli järele, mis leidub füüsika õperaamatutes [1, lk. 311], leitakse sellest vahest otsekohe õhu relatiivne niiskussisaldus.

Kinnises kastis või klaaskupli all kapillaaranalüüsi toimetades saadakse kõrgemad tõusud suurema niiskusprotsendi tõttu kinnises ruumis, sest analüüsitava vedeliku aurud küllastavad peagi õhu kupli all.

Platz [19, lk. 29], katsetades nelja, mitmesuguse alkoholisaldusega vedelikuga sai järgmised tõusukõrgused:

№	1	2	3	4
Vabas õhus	90	120	65	60
Klaaskastis	125	175	80	75

Minu katsetest mitmesuguste tinktuuridega võiks tuua näiteks Tinct. Cantharidum.

Normaalselt: Tõus 69 mm. Üleval 15 mm rohekashalli joonega piiratud pruunikaskollane vöö, 5 mm nõrgalt kollane, 11 mm pruuniga segatud roheline, 17 mm helesroheline, alumine osa kollakas.

Kupli all: Tõus 192 mm. 11 mm pruunikaskollane, 110 mm kollakas, 20 mm nõrgalt rohekas, alumine osa kollakas.

Tagajärgede võrdlemisel selgub, et ribal liig laiali valgunud vööde tõttu kapillaarpilt on palju kaotanud oma selgusest, ja sellepärast harilikul viisil vabas õhus töötamist eelistada tuleb analüüsimisele kupli all.

Analüüsi kestvus.

Üldiselt on kapillaaranalüüsi kestvusajaks tarvitusel 24 tundi, kui tahetakse saada uuritavast ainest ülevaatlikku kapillaarpilti. Erijuhustel, seda muidugi vastavalt ära tähendades, võib seda aega soovi või tarviduse järele lühendada või pikendada.

Vesilahustega töötades, milledes pole mitte palju sisaldisaineid, ja mis tõusevad ribades kõrgele, saavad nõud juba enne 24 tundi tühjaks, umbes 16—20 tunni jooksul, sest riba laiali pinnalt toimub aurumine energiliselt.

Alkohoolsed ja vesilahused, millede tõusukõrgus olenevalt sisaldisainest on väike, — siia kuuluvad suurem osa tinktuure ja ekstraktide lahuseid, — ei lendu nii kergesti, ja nad jäävad osalt alale analüüsi nõudesse veel päale analüüsi 24-tunnise kestvuse.

Huvitav on jälgida kapillaarpildi kujunemist ribal, katkestades analüüsi teatud vaheaegade järele. Üheks sarnaseks katseks tarvitatud Tinct. amara näitas järgmist.

15 min.: tõus 56 mm. 0,5 mm pruun piirjoon, alumine osa ühtlaselt rohekaskollane.

45 min.: tõus 65 mm. 1 mm tumedamaga piiratud rohekashallikaspruuni, alumine osa rohekaskollane.

2 tundi: tõus 66 mm. 3 mm lai kollakaspruun vöö, 16 mm tumerohekaskollane, 5 mm kollakasroheline, alumine osa tumekollane.

6 tundi: tõus 67 mm. 12 mm tumepruun, 8 mm helepruun, 6 mm kollakasroheline, keskelt tumedam; alumine osa rohekashall, kollaseks üleminev.

Võrdluseks normaalriba 24 tunni jooksul: tõus 76 mm. 25 mm punakaspruun, 2 mm helepruun, 10 mm tumeoliivroheline, alumine osa allapoole helenev rohekaskollane.

Näeme, et vähemalt 6 tunni jooksul kapillaarpilt on üldjoontes juba täiesti väljakujunenud, ja esinevad siin kõik vööd, nagu normaalsel ribal. Näeme vahet ainult vööde värvingu intensiivsuses, ja järgnevail tundidel toimub vaid vööde laiendumine ja küllastumine nende ainehulkade arvel, mida selle aja jooksul alatasa ribasse imbuva vedeliku enesega kaasa toob.

Kapillaarpildi olenevus analüüsitavast ainest.

Nõrgalt alkohoolsed ja vesilahused omavad üldiselt kõige kõrgema tõusu. Tihti, kui temperatuur madal ja õhu niiskussisaldus suur on, ei jatku 25 sm riba pikkusest, vaid tõus läheb üle selle. Kui analüüsitav preparaat sisaldab palju ekstraktiivainete või lima, on tõus väike. Tõusu piiril annavad sarnased preparaadid ühevärilise, enamasti läbipaistva vöö, mille laius vastab vedeliku ekstraktihulgale. Paljude vedelate ekstraktide juures katab see vöö kogu riba pinda kuni alumise ääreni, andes ühtlaselt värvitud pildi. Kui sarnast preparaati veega lahjendada ja siis analüüsida, saadakse pildid, kus juba üksikud vööd nähtavale tulevad.

Nõrgalt alkohoolsete ja vesilahuste kapillaarpiltide ülemise vöö äär ei kujuta enesest mitte täitsa horisontaalset joont, vaid on harilikult keskelt kõrgemale tõusev, korrapäratu piirjoonega. Ülemise vöö alumine äär on harilikult elliptilise väljalõikega, ja värviline vöö laskub mõlemalt riba äärelt allapoole, kuna alumine riba osa ühtlaselt värvitud on.

Alkoholirikad vedelikud annavad huvitavamaid kapillaarpilte mitmevärviliste vöödega (tinktuurid). Alkoholi kiire lendumise tõttu on tõusukõrgused madalad.

Eriti madalad on nad eetri ja kloroformi väljatõmmete juures, kus tõusukõrgus tihti ei ulatu üle 5 sm, s. o. nõu ülemise ääre.

Võrdleval katsel sain ühe tunni jooksul ($t^{\circ} 20^{\circ}$, õhu niisk. 59%) puhaste ainetega järgmised tõusud:

kloroform		58	mm
etüüleeter		60	"
etüülalkohol	90%	64	"
"	60%	90	"
"	45%	114	"
vesi		140	"

Alkoholirikaste preparaatide juures on ülemine vöö enam-vähem lame, äärtelt madalam, ja piirjoon on kas õige või laineline.

Alkohoolsed vaikude lahused annavad 20—30 mm kõrgusel harilikult ribast tunduvalt paksemad klaasitaoliselt läbipaistvad vööd.

Rasvad ja õlid tõusevad ikka kõrgeima tõusupiirini, andes sääl kitsama või laiema vöö, karakterlise oma läbipaistvuse tõttu.

Keemiliste substantside vesilahuste analüüsil saadakse samuti üksikud vööd, kusjuures kergesti kristalluvate soolade kõrge kontsentratsiooniga lahuste puhul vööd on kattunud kristallidega.

Soolalahuse teatava kontsentratsioonini on kogu riba substantsiga ühetaoliselt läbi imbunud, lahendamisel aga leidub seda vaid tõusupiiril kitsama või laiema vööna, kuna kogu muu ribapind on aimest täiesti vaba. Nii näeme kapillaarribal, mis valmistatud joodkaaliumilahusest 1:1000, riba niisutamisel sublimaadi lahusega vaid ülemisel tõusupiiril ja osalt ka riba külgedel joodelavhõbeda tekkimist, kuna ülejäänud riba jääb värvita.

Väga piltlikult näeme seda ka rodaniidide juures.

Kal. rhodanat. 1:1000. Tõus 182 mm. Riba värvitu. Nõrga rauakloriidi lahusega riba alt äärest alates kordkorralt intensiivsemaks muutuv punane, tõusupiiril tumeveripunane.

" " 1:10000. Tõus 180. Nõrk reaktsioon rauaklooriidiga ilmub alles alt 50-dast mm alates; tõusupiiril veripunane vöö.

Ammon. " 1:1000. Tõus 180. Rauakloriidiga nagu kal. rhod. juures, kuid intensiivsem värvitus, tõusev nõrgenevalt kuni 40 millimeetrini ülespoole tõusupiiri.

" " 1:10000. Tõus 182. Õige nõrk reaktsioon rauakloriidiga algab alt 26-dal mm, omab suurima intensiivsuse tõusupiiril ja kaob umbes 10 mm ülalpool viimast.

Reaktiividega kapillaarribale mõjuda on kõige otstarbekohasem Stohmanni poolt soovitatud viisil [30, lk. 29]. Umbes kapillaarriba laiune filterpaberi riba niisutatakse ühetasaselt reaktiivilahusega ja eemaldatakse üleliigne vedelik kergel surumisel filterpaberi vahel. See veidi niiske riba asetatakse nüüd piki uuritavat riba nii, et ta sellest ühe poole katab ja surutakse klaasplaadi abil mõlemad ribad üksteise vastu. Läbi klaasi on näha, kas surve on küllalt tugev ja kestav olnud. Klaasplaadi

ja reaktiivriba eemaldamisel vaadeldakse uuritavat riba niiskelt ja kuivatatult.

Kahekordne vaatlemine on tähtis sellepärast, et mitmesuguste reaktiividega kapillaarribal saadud värvid tihti kuivamisel muutuvad. Nii, näit., kui eelpool kirjeldatud viisil mõjume Tinct. Strychni kapillaarpildile väävelhappe ja kaaliumbikromaadi lahusega, saame pildi ülemises osas, kus leiduvad alkaaloidid, intensiivselt punase värvi, mis aga mõne aja pärast muutub kollaseks, ja kuivanult kollasel ribal ei leidu punasest jälgegi.

Veel selgemini on keemiliste ainete kontsentreerumine kapillaartõusu piiril näha katsetamisel värviliste ainetega.

Sellekohased katsed näitasid järgmist:

- Niccol. sulfuric. 1:10. Tõus 110 mm. 27 mm heleroheline, paksu kristallide kihiga kaetud; 13 — heledam, kristalle vähem; alumine osa värvitu.
- ” ” 1:100. Tõus 132. 3 — heleroheline, kristallide kihiga kattunud; alumine osa värvitu.
- ” ” 1:1000. Tõus 141. 0,7 — nõrgalt roheline vöö; muu riba osa värvitu.
- ” ” 1:10000. Tõus 150. Tõusupiiril vaevalt kollakas joon, riba täiesti värvitu.
- Acid. picric. 1:100. Tõus 195. Äär 1,5 mm rohekaskollane, tihedalt kristallidega kaetud; alumine osa allapoole vaevalt märgatavalt heledamaks muutuv tumesidrunkollane.
- ” ” 1:1000. Tõus 197. Äär 1,5 mm punakaskollane, peente kristallidega kaetud; alumine osa kordkorralt valkjamiseks muutuv sidrunkollane.
- ” ” 1:10000. Tõus 210. Äär 2 mm punakaskollane, järgmine osa valkjanev sidrunkollane; alumised 47 mm värvita.
- Kal. bichromic. 1:40. Tõus 236. 46 mm kattunud mitteühtlaselt punaste kristallidega, keskmine 100 mm punakaskollane, alumine osa kollane.
- ” ” 1:80. Tõus 223. 21 mm kaetud mitteühtlaselt punaste kristallidega, alumine osa valkjaskollaseks üleminev punakaskollane.
- ” ” 1:1000. Tõus 223. 3 mm punakas, kristallideta vöö, järgmine osa valkjaskollane, allapoole helev; alumised 52 mm värvita.

Et kristalloidide lahuste juures tõusukõrgus ei olene kontsentratsioonist, leidis juba Goppelsroeder, ja hiljem kinnitas seda rohkearvuliste katsete varal Skraup [28, lk. 1067; 29, lk. 353]. Selle reegli alt tuleb aga välja jätta kõrge kontsentratsiooniga lahused, millised üldiselt palju madalamat tõusu näitavad.

Eelpool toodud andmed pikriinhappe ja kaaliumbikromaadi tõusude kohta näitasid tunduvat muutumist, mis olenes kont-

sentratsioonist. Igal ainel on oma kontsentratsioonipiir, millest lahjemais lahustes ta alles allub ülaltoodud reeglile.

Hilisemaid töid sel alal on Stohmann'i poolt avaldatud [24, lk. 535]. Toimetades katseid väga mitmesse rühma kuuluvate kristalloididega, nagu anorgaanilised haloidid, kompleksühendid, orgaanilised happed, fenoolid, sabariidid, amiinid, nitroühendid jne., sai Stohmann alati ühesugused tulemused.

	Kontsentratsioon	Tõus
Ammon. chlorat. (Stohmann)	1:5	166
	1:10	190
	1:100	198
	1:1000	198
	1:10000	198
Cuprum sulfuric. (Stohmann)	1:10	146
	1:100	208
	1:1000	210
	1:10000	210
	1:100000	211
Acid. picric. (Platz)	1:100	133
	1:1000	240
	1:10000	230
	1:100000	230
	1:1000000	230

Kolloidide juures on lugu teisiti.

Fichter'i ja Sahlbom'i uurimiste järele [25, lk. 1088] ei näita positiivsed kolloidid, nagu ferrioksüüd, ferrihüdoksüüd, alumiiniumoksüüd j. t. üldse tõusu, vaid langevad filterpaberi toimel otsekohe tõusu algul lahusest välja. Negatiivsed kolloidid, nagu hõbe, kuld, berliinisinine, arseentrisulfiid j. t. tõusevad koos lahustusainega. Nende tõusukõrgus on olenev lahuse kontsentratsioonist ja seda madalam, mida kõrgem on lahuse kontsentratsioon.

Sellekohaste katsete tulemustest esitan siinkohal järgmised.

- A. Lähtaineks Argent. colloidal, teadmata päritoluga; roheka läikega kristallid; 1% vesilahus tumepruun.
- B. Lähtaineks Collargol Heyden; sinika läikega kristallid; 1% vesilahus tumepunakaspruun.

A. 1:1000 Tõus 196 mm. 1 mm värvitu, 25 — mustpruun, äärtest 76 mm allapoole laskuv 2—3 mm laiuste ribadena; 45 — punakaspruun; allapoole helenev pruun, roosaka varjundiga.

1:10000 Tõus 208 mm. 19 mm värvita, 10 — roosakaspruun, allapoole tumenev; 70 — tumepruun; alumine osa valkjamaks muutuv pruun; alumised 20 mm värvita.

- 1:100000 Tõus 208 mm. 38 — värvita, 90 — vaevalt pruunikas; alumine osa värvita.
- B. 1:1000 Tõus 208 mm. 1,5 mm värvita, 51 — mustpruun, äärest 86 mm allapoole laskuv; keskmine osa tumepruun, allapoole helenev; alumised 50 mm violeti varjundiga.
- 1:10000 Tõus 223 mm. 24 — värvita, 5 — roosakat, pruuniks muutuvat; 54 tumeliivakarva (beige); allapoole 70 heleliivakarva; alumine osa värvita.
- 1:100000 Tõus 218 mm. 30 — värvita, 70 — roosakaspruun; alumine osa värvita.

Huvitav on vahe minu ja Platz'i katsete [19, lk. 15] tagajärgede vahel. Kuna tema andmeil kolloidhõbe tõusis koos veega tõusupiirini, jäi ta minu katsetel lahustusainest kontsentratsiooni alanedes ikka enam maha. Katse kordamine paberiga, millega Platz töötas, andis sama tagajärje.

Tõrvvärvainete kapillaaranalüüsil võib tähelepanna, et osa värvaineid kontsentritud lahustes, näit. 1:100, koos lahustusainega tõusevad. Nõrgemais lahustes aga pääseb nende suhtes mõjule paberi adsorptsioonivõime. Nad jäävad kontsentratsiooni alanedes ikka enam ja enam lahustusainest maha.

Teine osa värvaineid tõusevad igas kontsentratsioonis kõrgeima tõusupiirini koos lahustusainega. Esimesse rühma säeb Platz kõik tõrvvärvained, väljaarvatud fenool- ja ftaleiinvärvid rühm, millised viimased kuuluvad teise gruppi.

Sellekohased katsed kinnitasid seda värvainete mitmesugust suhtumist kapillaaranalüüsile.

Katsetel tarvitasin järgmisi värvaineid:

1. Rosaniliinrühmast (aniliinvärvid *sensu strictu*)

a) Fuksiin — rosaniliinkloorhüdraat.

b) Aniliinsinine — (Azulin) — trifenüülrosaniliin.

c) Toluidiinsinine — tritolüülrosaniliin.

2. Asorühmast

Tropäoliin — sulfoasobensoolalfanaftool.

3. Ftaleiinrühmast

Eosiin — tetrabroomfluorestseiin.

Neist tõusid koos lahustusainega (veega) kõrgeima tõusupiirini aniliinsinine, tropäoliin ja eosiin, ja jäid lahustusainest maha ning lahjades (1:10000 ja nõrgemad) ei tõusnud peaaegu sugugi fuksiin ja toluidiinsinine.

Katsed galeeniliste preparaate ja droogidega.

Tinktuurid.

Tinktuuride väärtusmääramisprobleem pole leidnud seni veel täiesti rahuldavat lahendust. Osalt on see tingitud sama ülesande lahendamattusest droogide suhtes, mis lähtaineiks tink-

tuuride valmistamisel, osalt aga sellest, et tinktuuri puhul meil tegemist on väga komplitseeritud koosseisuga objektiga. Selle ülesande lahendamisel võib kapillaaranalüüsi paljude tinktuuride juures eduga kasutada.

Kapillaaranalüüsiavallas tinktuurid on huvitavamaid aineid. Neist valmistatud kapillaarpiltidel üllatab meid värvide lõpmatu mitmekesisus.

Kõik kapillaarpildid tinktuuridest on eranditult individuaalsed, s. t., ükski tinktuurist valmistatud kapillaarpilt pole teisest tinktuurist valmistatud kapillaarpildi sarnane. Kapillaarribal omavad tinktuurid, mis võivad olla muidu väliselt täiesti sarnased, koguni erisuguse väljanägemise.

Eelpool nägime, kuidas tinktuuri kapillaarpilt muutub olenevalt analüüsi tingimustest. Tähendab, kui tingimused analüüsil on samad, siis kõik ühenimelisest tinktuurist valmistatud ribad peavad olema ühesugused. Just siin aga tabavad meid tinktuuride analüüsimisel üllatused.

Kui muretseda üht ja sama tinktuuri mitmest allikast ja toimetada nendega analüüsi, siis esineb tihtipäale juhus, kus saadud kapillaarpildid on üksteisest erinevad. Seda nähtust lähemalt analüüsides selgub, et kapillaaranalüüsi tagajärgi tinktuuride uurimisel peab võtma väga ettevaatlikult. Kui analüüsitava tinktuur ei anna lege artis valmistatud tinktuurist saadud standardribale vastavat pilti, ei tähenda see alati veel, et uuritav tinktuur pole valmistatud lege artis, või isegi on pahatahtlikult võltsitud.

Teame, et paljud tinktuurid muutuvad alalhoiul. Mõned, näit., palderjanitinktuur, tumenevad seismisel. Teised, nagu Tinct. Capsici, muutuvad heledamaks. Sama on lugu ka klorofüllis sisaldavate tinktuuridega, nagu piparmünditinktuur, millised kaotavad oma roheline värvi, muutudes pruunikaks. Seda eriti otsekohesel päiksekiirte toimel. Muidugi ei vasta niisugusest muutunud tinktuurist valmistatud kapillaarpilt normaalpildile.

Kuid tinktuur võib olla valmistatud ja hoitud korralikult, aga siiski ei ole tema kapillaarpilt nõuetele vastav. Siin võib põhjus leiduda droogis. Droog võib olla värskest saagist, võib aga ka olla seisnud mitu aastat tagavaras. Droogi värvaineid võivad muutuda seismisel, ja see ei jäta mõju avaldamata tinktuuri kaudu kapillaarribale. Droogi kogumisaeg mõjub tuntavalt tinktuurile. Seda kinnitavad Platz'i katsed [19, lk. 38] õitse ajal, enne ja päle seda korjatud droogidest valmistatud tinktuuridega. Üldse kõik need tingimused, mis mõjutavad droogide koosseisainete muutumist ühes või teises suunas, annavad end tunda ka droogist valmistatud preparaadi juures.

Kui kapillaarpildi vaatlemisel seda kõike mitte arvesse võtta, võib segadusse sattuda mitmesuguste piltide saamisel ühest ja samast tinktuurist. Muidugi tuleb ka siin ettevaatlik olla otsustamisel, sest tinktuur võib olla ka võltsitud.

Kõige tihemini esineb ja on ühtlasi kapillaaranalüüsi abil kergesti avastatav võltsimine piparmündi- ja palderjanitinktuuri juures. Piparmünditinktuuri võltsitakse nõgeselehtedega. Seda mõjutab suurelt osalt tarvitaja, kes eelistab hästi tumedavärvilist tinktuuri. Kapillaaranalüüsil on võimalik seda tinktuuri ebanormaalsust otsekohe kindlaks teha. Piparmündi-, nõgeselehtedest ning nende lehtede segust valmistatud tinktuuride võrdlemisel paistab erinevus kohe silma. Näeme, et nõgeselehed tumedama rohelise kõrval kapillaarpildile veel juure toovad kollakaid ja roosakaid võid, mis puuduvad piparmündilehtede väljatõmbes. Ühtlasi toob kapillaaranalüüs selgust ka piparmündiõli sisaldavuse kohta tinktuuris. Tõusukõrguse piparmünditinktuuril määrab eeterline õli, kui suure kapillaarrändamisvõimega aine. Võrreldes õliga ja õlita piparmünditinktuuride kapillaarpilte, näeme suurt vahet tõusukõrguses, samuti ka pildi üldvälimuses. Võöd, mis õlita ribal on selgelt väljakujunenud, kantakse õlist laiali ja jaotatakse ühtlaselt kogu riba pinnal, milline omab pruunikasrohelist värvi, tõusu keskmises osas näidates ebaühtlast, mitmeti katkestunud võöd. Tõusukõrgusest võib järeldusi teha tinktuuri õlisisaldavuse kohta.

Mida piparmünditinktuuri juures nõgeselehed, seda on palderjanitinktuuri juures põletatud suhkur *Tr. sacchari* tosti kujul. Viimase juurelisamine on tingitud sellest, et turul puudub tinktuuri valmistamiseks korralik droog, olemasolev aga annab liiga heleda tinktuuri. Kui suur vahe on esimese sordi palderjanijuurest ning puudulikust droogist valmistatud tinktuuri vahel, näitavad neist tinktuuridest valmistatud kapillaarpildid. „*Helios'e*“ kultiveeritud palderjanijuurest (1926. aasta saak), mille hädust on konstanteerinud vastavad uurimused [31, lk. 53], valmistatud tinktuur andis järgmise pildi:

Tõus 65 mm. 15 — tumekollakaspruun, 10 — violettvarjundiga helepruun, 2 — heledam vöö; alumine osa allapoole helenev pruunikashall.

Teise tinktuuri lähtaineks oli suurärilt priima palderjanijuure nõudmisel saadud droog.

Tõus 68 mm. 27 — helekollakaspruun, 29 — rohekaspruun; alumine osa hall.

Võrreldes neid kahte pilti, torkab otsekohe suur vahe silma. Nagu tinktuurid ise, nii on ka nende kapillaarpiltidest esimene kaugelt tumedam kui teine, ja selle järele võime ka otsustada sisaldisainete hulga üle ühes või teises tinktuuris.

Kui võrrelda nende kahe ribaga eraapteekidest muretsetud tinktuuridest valmistatud kapillaarpilte, siis näeme, et nad üldjoontes enam vastavad teise ribale. Nende ülemine osa aga näitab isesugust pruuni, mille värv oleneb põletatud suhkrust. Saame täpsalt niisuguse kapillaarpildi, kui lisada teise tinktuurile juure põletatud suhkrut.

Nii võime ka teiste tinktuuride juures kapillaarpildi järele otsustada tinktuuri sisaldisainete üle. Tinct. Arnicae juures näitab kapillaarpilt otsekohe, kas droog on koosnenud nõuetele vastavalt ainult keel- ja putkõitest, või on sääl hulgas ka õie-põhjad koos tupplehtedega. Viimane leidus mitmel eraapteekidest saadud tinktuuride kapillaarribal.

Kapillaarpildi järele võib otsustada tinktuuri valmistamisel tarvitatud alkoholi kõvaduse üle. Droogis sisalduvad ained ei lahustu mitte ühetaoliselt erisuguse kõvadusega alkoholis, ja selle tõttu annavad kangema või nõrgema alkoholiga valmistatud tinktuureid üksteisest erinevad kapillaarpildid. Tinct. Ratanhia, valmistatud 90%, 70% ja 45% alkoholiga on väliselt ühesugused, kapillaarpildid aga näitavad selget vahet. Kangema alkoholiga valmistatud tinktuur sisaldab kõige rohkem ekstraktiivaineid, kuna lahjaga valmistatud tinktuur annab kõige heledama kapillaarpildi. Vastavalt on vahe ka tõusukõrgustes.

Matseratsiooni ja perkolatsiooni teel valmistatud tinktuuride juures paneme tähele, et viimased annavad üldiselt tumedamalt värvitud kapillaarpilte (Tr. Chinae comp., Tr. Opii spl., Tr. Valerian. spl.), kuna see üksikute tinktuuride juures nii selgelt väljendud pole (Tr. Strychni).

Kapillaaranalüüsi on kasutatud ka tinktuuride segude analüüsimiseks. Nii on Binova [20, lk. 17] uurinud muuseas järgmisi segusid: 1) Tr. Myrrhae, Ratanhia, Gallarum; 2) Tr. amara, Rhei vinos., Strychni; 3) Tr. Opii spl., Valerian. spl., Menthae pip. Ta ütleb, et saadud kapillaarpildidel põhjalikul uurimisel „kaunis kerge oli leida iga üksiku tinktuurile vastavaid karakterlisi võid.“ Üksikute segude juures läheb see tõesti korda, kuid enamail juhuseil on raske kapillaarpildi järele otsustada segu koosseisu üle. Nii näeme Tr. Convallari maj. ja Tr. Strophanti segust valmistatud ribal vaevalt viimase tinktuurile vastavaid võid, kuna tumedama tinktuuri võöd nad kõik ära katavad. Niisugusel juhusel tuleb tarvitusele võtta keemilised reaktsioonid. Tähtsaimad on siin alkaloidide reaktsioonid. Heledail ribadel, nagu Tr. Strophanti, Strychni j. t., annavad kohaselt valitud reaktiivid tõesti häid tagajärgi, kuid tumedad võöd, nagu näit., oopiumi või kiinatinktuuri juures, raskendavad tihti arukordselt reaktiivide tarvitamist.

Erilist tähelepanu väärib tinktuuride ja ka teiste galeeniliste preparaate kapillaarribade alalhoid. Kunz-Krause ja Platz kinnitavad ribad õhukese kartonile, Binova peab paremaks neid alalhoida klaasnõudes. Kuid, nagu Platz'i meetodil, nii ka klaasnõudes alalhoidavad ribad muutuvad ajajooksul siiski, ja see raskendab suurel määral kapillaaranalüüsi tarvitamist, sest nõuab tihtipäele uute standardribade valmistamist.

Kapillaarribadest, mis sisaldavad lenduvaid aineid, kaovad need lühema või pikema aja jooksul. Piparmünditinktuuri kapillaarriba muutumist alalhoidu jälgides näeme, kuidas eeterlise õli

vöö kaotab ikka enam ja enam oma selgusest ja viimaks on koguni raske leida tõusupiiri, sest eeterlisest õlist kaasa viidud klorofüll, mis harilikult värvib eeterlise õli vöö roheliseks, muutub samuti kordkorralt heledamaks.

Ribad, mis sisaldavad oksüdeeruvaid aineid ja vähemlendu-
vaid eeterlisi õlisid, muutuvad harilikult tumedamaks. Tr. Valerianae aeth. riba, mis otsekohe pääle valmistamise näitas heledaid kollakasrohekaid toone, on 8 kuu jooksul täiesti oma värvi muutnud, ja esineb isesuguse hallikaspruuni värviga. Nii-
sama muutuvad tumedamaks bensoetinktuuri j. t. ribad.

Selle kapillaarribade muutumise tõttu on tähtis, et ribade kirjeldamist toimetatakse otsekohe pääle nende valmistamise. Peab aga tähendama, et kapillaarpildi kirjeldamine ja vööde mõõtmine, mida toimetatakse kõige lihtsamalt millimeeterpaberi abil, millalgi ei suuda asetada riba ennast.

Näitena toon mõnede kapillaarpiltide kirjelduse paralleelselt Binova andmetega, kusjuures tuleb tähielpanna, et Binova teistsuguse kvaliteediga paberiga töötas. See avaldab mõju peasajalikult kapillaarvööde mõõtudele.

B i n o v a.

Tinct. Aloës	Tõus 45 mm. 34 — tumepruun, läbipaistvalt hele-rohekaskollane; alumine osa oliivroheline.	
„ amara	Tõus 73. 25 — punakaspruun; 2 — helepruun; 10 — tumeoliivroheline; alumine osa allapoole helenev rohekaskollane.	Tõus 55. 20 — oranž vöö; 10 — pruunikasroheline; terav roheline vöö; 20 — roheline; 5 — heleroheline.
„ Catechu	Tõus 44. 24 — tumepunakaspruun, peaaegu must; alumine osa punakaspruun.	Tõus 40. 15. — tumepunakaspruun; 25 — tumepruun.
„ Chinae comp.	Tõus 61. 19 — roosaga piiratud kollakaspruun, allapoole tumenev; 5 — tumepunakaspruun; 23 — punakaspruun; alumine osa liivakarva.	Tõus 50. 25 — roheka joonega piiratud oranž vöö, üleminev punakaspruuniks; 10 — pruun, veidi vaigus- tunud vöö; 15 — telliskivipunane vöö.
„ Chinae spl.	Tõus 54. 1 — roosa; 2 — rohekaskollane; 10 — tumedamaks muutuv oranž; 7 — tumepuna-	Tõus 48. 20 — oranž- punane; 28 — telliskivipunane.

	kaspruun; 20 — allapoole heledamaks muutuv punakaspruun; alumine osa tume-liivakarva.	
Tinct. Genti- anae	Tõus 52. 24 — kollakaspruun; 28 — rohekaspruunikaskollane, allapoole helenev.	Tõus 55. 26 — intensiiv-oranz; 29 — helekollane.
„ Galla- rum	Tõus 44. 36 — pruunikaskollane; 8 — kollakas.	Tõus 45. 30 — intensiiv-kollane; 15 — kollane.
„ Menthae pip.	Tõus 102. 31 — tumeoliivroheline; 18 — heleoliivroheline; 7 — mitteühtlane pruun; 18 — heleoliivroheline; alumine osa värvitu.	—
„ Myrrhae	Tõus 47. 5 — helekollane, tumedama äärega; 20 — oranzkollane, läbipaistev; 22 — kollakas.	Tõus 42. 5 — värvitu, läbipaistmatu, lõppev kollase vööga; 10 — helekollane, läbipaistev; 5 — kollane; 20 kahvatult kollakas.
„ Opii croc.	Tõus 84. 39 — allapoole tumenev kollakaspruun; alumine osa tume safrankollane.	—
„ „ spl.	Tõus 85. 27 — tumepruun; 6 — helekollane; 40 — tumepruun, allapoole rohekaspruuniks muutuv; alumine osa rohekashall.	Tõus 60. 35 — pruun; ihuvärvi vöö; 20 — helepruun; jälle ihuvärvi joon; selle järele 5 — helepruun.
„ Ratanhia	Tõus 62. 15 — kahvatult punakaspruun; 22 — tumepunakaspruun; alumine osa helenev punane.	Tõus 40. 25 — punakaspruun; 15 — pruun.
„ Strychni	Tõus 78. 17 — helerohelisega piiratud rohekas-kollane, 16 — vaevalt pruuniks, allapoole pruuniks muutuv vöö; 6 — rohekashall, nõrk vöö; alumine osa värvitu.	Tõus 60. 15 — hele-rohekaskollane; 20 — veidi rohekas; 25 — värvitu; 15 — pruun.
„ Valerian. spl.	Tõus 65. 15 — tumekollakaspruun; 10 —	Tõus 50. 25 — helepruunikasviolett; 20

violettvarjundiga hele- nõrgalt pruunikasvio-
 pruun; 2 — tumepruun; lett; 5 — peaaegu
 2 — heledam vöö; alu- värvitu.
 mine osa allapoole hele-
 nev pruunikashall.

Trükitehniliselt teeb ribade reprodutseerimine loomulikkudes värvides ülepääsematuid raskusi. Sõnadega aga edasi anda kõiki kapillaarribal leiduvaid värve, mis õige tihti kujutavad ülemineva värvinguga võid, on raske. Kirjeldada võib kapillaarriba vaid üldiselt, kõigi peensustega seda teha on võimata.

Ekstraktid.

Tinktuuride juures nägime, et väga ekstraktirikkad tinktuurid kapillaarribal üheainsa, ühtlaselt värvitud vöö andsid (Tr. Aloës, Catechu). Sama näeme vedelate ekstraktide juures, kus kapillaarriba homogeeniselt ühevärviline ja vähe karakterlik on. Et vedelatest ekstraktidest karakterilikke kapillaarpilte saada, tuleb neid lahjendada. Seda toimetatakse 90% ja 60% alkoholiga ning veega, 1:10. Nii saadakse lahjendamata ekstraktist ja lahjendustest kokku 4 erisugust kapillaarpilti, mis antud ekstraktile karakterilikud ja teda igakülgsest iseloomustavad.

Paksudest ja kuivadest ekstraktidest valmistatakse lahus 1 + 2 vedelikuga, millega preparaati valmistatud, ja sellest lahusest võetakse 3 tilka 5 sm³ vee, 90%, 60% ja 45% alkoholi peäle. Saadakse jälle neli, antud preparaadile karakterlikku riba.

Ekstraktide lahustest valmistatud kapillaarpiltide juures võime tähelepanna kahte vööd: ülemist tumedat ja alumist heledamat osa. Mõlemad need vööd harilikult on ühevärvilised, kusjuures ülemine vöö seda laiemana esineb, mida enam ekstraktiivaineid sisaldub ekstraktis. Selletõttu võib otsustada ekstrakti kvaliteedi üle kapillaarriba abil.

Värskest valmistatud ekstrakt annab tumedama ja laiema ülemise vöö, alumine osa on intensiivselt värvitud. Kauemal seismisel, eriti, kui alalhoid toimub mitteühtlasel temperatuuril, langeb osa aineid välja ja sisaldise poolest vaesemaks muutunud ekstrakt annab ülemise vöö heledama ja kitsama, alumine osa aga on ebamäärasema värviga, kui seda näitas värskest ekstraktist valmistatud riba.

Kui ekstrakti valmistamisel on tarvitatud klorofüllis sisalduvaid taimeosi, siis annavad 90% ja 60% alkoholiga lahjendatud lahused kapillaarribal karakterlise klorofüllis vöö.

Rohkem kui tinktuuride juures, paistab siin silma kapillaarribade värvi erinevus ekstrakti omast. Nii on Extr. Damianae, Piscid. erythr., Senec. jacobaeae j. t. kõik kollakas- või punakaspruuni värviga. Neist valmistatud kapillaarribad aga, nii puhtast ekstraktist kui ka lahjendustest, omavad helerohelise põhitooni.

Paljude ekstraktide kapillaarpiltide alalhoid on raskendatud, kuna ekstraktile valmistamise juures on lisatud glütseriini. Kapillaarriba ülemine vöö, sisaldades glütseriini, ei kuiva, vaid just vastupidi, esineb väga hügroskoopsena. Alalhoidul õhukese kartoni kinnitatuna, tuleb niisugune riba asetada kahe õhukese parafiinpaberilehekese vahele.

Ekstraktide kapillaaranalüüsi on kasutatud ainult kvalitaatiivseiks uurimusteks. H. Eschenbrenner [35, lk. 14] tegi katseid kapillaaranalüüsi abil tungalteraekstraktis alkaloide kvantitatiivselt määrata, kuid ei saavutanud sellega soovitavaid tagajärgi.

Siirupid.

Siirupite uurimise otstarb on kõige päält selguselejõudmine siirupi päritolu kohta, s. t., kas teatud siirupi puhul on tegemist naturaalprodukti või kunstlikult valmistatud tootega.

Tegelikku farmatsöiti huvitavad siin kõige päält vabarna ja kirsisiirupid, millised on kõige sagedamini võltsimisobjektiks. Väliselt on tihti väga raske vahet teha ehtsa ja kunstliku, vastava essentsi ning värvaine abil segatud siirupi vahel. Nende kahe siirupiliigi valmistusviisi kohta võib kapillaaranalüüsi abil jõuda kindlale selgusele. Seda nimelt loomuliku ning kunstliku värvaine suhtumise varal kapillaaranalüüsile.

Analüüsi toimetatakse lahjendamata siirupiga ja lahjendustega 1—10 tilka 5 sm³ vee või 90% alkoholi pääle. Vastavalt katseil jõudsin otsusele, et otstarbekohasem lahjendus on 2 tilka 5 sm³-le. Nii saadakse igast siirupist kolm kapillaarriba, millest jätkub, et igakülgselt kindlaks teha siirupi omadusi.

Lahjendamata siirup näitab õige madalat tõusu, harilikult 20—30 mm. Lahjendud siirup annab tõusupiiril kuni 20 mm laiuse vöö, mis siirupile vastavalt värvitud ja suhkruga läbi imunud olles on läbipaistev. Vöö laiuse järele võib otsustada suhkruhulga üle siirupis. Alumine ribaosa on loomulikkude siirupite juures värvitu.

Lege artis valmistatud vabarna ja kirsi siirupitel näeme lahjendustel, eriti lahjendusel veega, et normaalselt punane värv kapillaarribas muutub, andes tõusupiiril sinika vöö. Kunstlikult värvitud ja essentside abil valmistatud siirupid näitavad ka lahjendatult muutumatut roosat või punast värvi, milline, värvi omadustele vastavalt, kas tõusupiiril leiduvat suhkruvööd ühtlaselt värvib või, riba adsorptsioonivõimele alludes, selle alumises osas väljalangeb. Vaadeldes kõrvuti naturaali ja kunstlikust siirupist valmistatud ribasid, paistab erinevus otsekohe silma.

Vaigud ja palsamid.

Vaikude kapillaaranalüüsilisel uurimisel on otstarbekohasem Erich Stock'i meetod [36, lk. 1206], kus vaigud lahustatakse 1:10 90% -ses alkoholis. Niisugusest lahusest valmistatud

kapillaarriba sarnaneb üldjoontes eelpool kirjeldatud mürritinktuuri ribale. Temal võime eraldada kolm osa. Ülemine vöö, pooleldi läbipaistev, lai; keskmine kitsam osa, klaasitaoliselt läbipaistev vöö, kuhu on koondunud suurem osa lahuses leiduvast vaigust; alumine osa, värvitu või ühtlaselt värvitud, läbipaistmatu.

Mitmesugused vaikude kaubasordid annavad erisuguseid kapillaarpilte. Nii näeme erinevat üksteisest Siam- ja Sumatrabensoe kapillaarpilte jne.

Võltsimisi saab paljudel juhtudel kapillaaranalüüsi abil kindlaks teha. Nii on täheldatud mastiksi võltsimist suure hinnavahe tõttu sandaraki või kolofoniumiga [37, lk. 179]. Puhtast ja segatud mastiksist valmistatud kapillaarpilte võrreldes paistab vahe selgesti. Kuna puhas mastiks peaaegu värvitu keskmise vöö annab, on see aga lisandite juuresolul kollakas kuni pruunikas.

Ribade juures paneme tähele tumenemist seismisel. Nii muutus bensoevaigu kapillaarriba, algul vaevalt kollakas, 40 päeva jooksul tunduvalt tumedamaks, kus juures keskmine, algul täiesti värvitu vöö, muutus helekollaseks, ülemine ja alumine vöö aga kollakasroosaks.

Vedelate palsamite uurimisel loksutatakse üks tilk neist 5 sm³ vastava lahustusainega, harilikult 90% alkoholiga, ja saadud lahusest valmistatakse kapillaarpilt. Võrreldes saadud pilte ehtsa palsami kapillaarpiltidega, võib sellepõhjal järeldusi teha uuritava palsami kohta.

Mitmesugused droogid.

Mitmesuguste droogipulbrite analüüsimist toimetab Pfau [6 lk. 133] nii, et valmistas 1:100 infuusi uuritavast ainest ja sellest võttis analüüsiks kolm korda 25 sm³, analüüsides üht osa puhtalt, teisele lisades 5 sm³ CH₃COOH, kolmandale 5 sm³ NH₄OH.

Kasutasin Pfau meetodit selle muudatusega, et analüüsiks tarvitsin nagu harilikult 5 sm³ vedelikku.

Uurides sel kombel mitmesuguseid lehtede, koorte, juurte jne. pulbrite infuuse, võis küll huvitavaid tähelpanekuid teha saadud kapillaarpiltide ja kapillaarribade värvi muutumise suhtes happe või leelise juurelisamisel uuritavale vedelikule, kuid üldiselt peab ütleva, et droogipulbrite uurimisel kapillaaranalüüs ei oma paremusi teiste selleks tarvitavate meetodite kõrval.

Kvartslamp kapillaaranalüüsi teenistuses.

Kapillaaranalüüsil saavutatavate tagajärgede väärtuse tõstmiseks mitmesuguste ainete, eriti aga galeeniliste preparaatide uurimisel on abiks võetud viimasel ajal õige mitmel alal edukas kasutatav kvartslamp.

Kvartslamp on elavhõbeaurulamp, milles õhutühjas kvarts-

klaasist torus elavhõbeaurud kiirgama pannakse elektrivoolu abil tekitatud elavhõbevalguskaares, mille t^0 umbes 2000^0 .

Füüsik Rich. Küch, kes kvartsi sulatamisviisi leidis, konstrueeris 1905 aastal ka kvartslambi [32, lk. 45].

Juba ammu oli tuntud, et hõõguvad elavhõbeaurud keemiliselt mõjuvaid ultraviolettkiiri suurel hulgal välja kiirgavad. Senistes elavhõbelampides pikas klaastorus adsorbis aga ultraviolettkiired klaas. Kvarts laseb need kiired täiesti läbi ja lubab elavhõbeauru kõrgema temperatuurini viia, kui seda võimaldavad klaastorud, kuna kvarts oma kõvaduse ka sarnasel temperatuuril alal hoiab, kus harilik klaas juba vedelaks muutub. Kõrge, 2000^0 C t^0 juures suureneb aga ka välja kiirgavate ultraviolettkiirte hulk väga tuntavalt, ja nii õnnestus Küchi leitud kvartsi sulatamisviisi abil lampi konstrueerida, mis kaugelt ületab kõiki seni tuntud kunstlikke valgusallikaid rikka ultraviolettkiirgamise poolest.

Üldiselt on tuntud kvartslambi ultraviolettkiirte kasutamine laialdaselt terapötiliseks otstarbeks (Kromayeri-lamp nahatiisikuse ravimiseks, „kunstlik kõrgustikpäike“ jne.)

Uus ja mitte vähem tähtis kvartslambi ultraviolettkiirte kasutamisaala on keemias. Selleks on konstrueeritud eriline lamp, milles kvartsvalgus erilise tumeda valgusfiltri abil ses mõttes korrigeeritakse, et kõiki nähtavaid valguskiiri kinni pidada ja vaid nägematu, peaaesjalikult pikalainelisi ultraviolettkiiri läbi lasta, nimelt kiiri $440-280 \mu\mu$ lainepikkusega. Selles tumedas ultravioletis näitavad paljud keemilised ja eriti orgaanilised ained enam-vähem elavat karakterlist fluorestsentsi. Tähelepanuvääriliselt näitavad seda huvitavat fluorestsentsi paljud looduslikud ained, kuna nende ainetel imitatsioonidel seda omadust pole. Nii fluorestseerivad inim- ja loomakandid, hambad, elevandiluu, kilpkonnaluu jne. kvartslambi all elavalt, kuna kunstlikud järetegemised ja imitatsioonid tumepruuniks, läiketuks jäävad. Analüütilises keemias tarvitatakse kvartslampi hää tagajärjega parkaineekstraktide vesilahuste fluorestsentsprooviks, värvi- ja lakitööstuses õlide, vaikude, värvainete uurimiseks.

Keemilisi aineid võib jagada nende suhtumise järele ultraviolettkiirtele järgmiselt.

1. Indifferentseid ained — paistavad tumedad või näitavad õige vähest sinikat läiget.

2. Fluorestseerivad ained — hiilgavad enam-vähem intensiivselt; kui aga valgustamine katkestada, kustub hiilgamine otsekohe.

3. Fosforestseerivad ained — pääle valgustamise lõpu näitavad nad järelhiilget samas või mõnes teises värvitoonis.

Danckwortti ja Pfau uurimiste järele [33, lk. 89] kuuluvad alkaloidid vähem esimesse, suuremalt osalt teise gruppi.

Alkaloide uurisid nimetatud autorid algul kuival, valges portselankausis. Valge alus paistis tumevioletina, kus päl siis

alkaloidide kristallid enam-vähem tugevalt hiilgasid, ja nimelt

- Atropin. sulf. — nõrk-siniselt
- Apomorphin — tugev- „
- Chinin. sulfuric. — tugev-helesiniselt
- Emetin — kollakaspunaselt
- Codein — nõrk-helekollaselt
- Hydrastin — intensiiv-heleroheliselt
- Morphium — tugev-helesiniselt
- Pilocarpin — helevalgelt jne.

Võis arvata, et värvid lahustes on veel eriti hästi näha, kuid selgus, et suurem osa alkaloidide lahustest ei näidanud hiilgamist. Hoopis teine on aga tagajärg, kui vaadelda kvartslambi all alkaloidide lahustest valmistatud kapillaarribasid. Alkaloidide lahustest (äädikhapus vees) valmistatud kapillaarribad on päevavalgel värvita. Kvartslambi all aga näitavad nad tõusupiiril järgmisi vööid:

- Arecolin. hydrobromic. — ülemine vöö nõrgalt sinine, allpool lai kollane vöö;
- Atropin. sulfuric. — lai määrdunult sinine vöö;
- Chinin. sulfuric. — üleval intensiiv-helesinine, selle all tumesinine vöö, alumine riba osa punakasviolett;
- Emetin — ülemine vöö sinine, selle all kollane vöö, alumine riba osa sinine;
- Morph. hydrochl. — ülemine vöö sinikas, selle all väga nõrk kollane vöö;
- Strychnin. nitric. — nõrk määrdunult sinine vöö, jne.

Pfau järele on reaktsioon nii tundlik, et, näit., morfiin näitab lahendusel 1 : 30.000.000 veel selgesti helesinise vöö.

Selle meetodi hääks küljeks on, et tema abil alkaloidide sisaldust kindlaks teha võib ka värvilistes lahustes, nagu tinktuurides ja ekstraktides. Ühe põhjuse, miks kapillaaranalüüs senisel kujul pole leidnud laialdast tarvitamist apteegis, arvavad Danckwortt ja Pfau just ka selles, et tema abil raske kindlaks teha oli alkaloidide sisaldust tinktuuris või ekstraktis. Nii näitab oopiumitinktuuri kapillaarpilt päevavalgel üleval laia pruuni vöö, mis värvaineist oleneb. Värvained pole aga oopiumitinktuuris mitte see osa, mida tarvis kindlaks määrata. Preparaat võib õige kapillaarpildi anda, kuid sellegipärast sisaldada vähem alkaloidide, või jällegi võrreldes standardribaga olla hoopis teistsugune, kuid alkaloidide sisaldada nõuetele vastaval hulgal. Kvartslambi all võib aga kindlaks teha alkaloidide leidumist tinktuuri kapillaarribas. Nii paistab kvartslambi all oopiumitinktuuri ribal üleval pruuni vöö kohal selgelt umbes 1 mm laiune helesinine alkaloidide vöö.

Katseil tinktuuridega leidsid Danckwortt ja Pfau huvitava meetodi klorofüllil töestamiseks [35, lk. 560]. Nimelt panid nad tähele, et klorofüllilahus eetris kvartslambi all intensiiv-punaselt hiilgab. Kui klorofüllil sisaldava tinktuuri kapillaarriba läbi port-

selankaussi valatud eetri tõmmata, siis lahustub klorofüll eetris, ja viimane näitab ultraviolettkiirtes punast fluorestsentsi. Kui tinktuur klorofüllil ei sisalda, ei fluorestseeri eeter punaselt. Sel kombel on võimalik tõestada õige väikest klorofüllihulka. Näiteks ilmub eetrilahuse punane hiilge väga selgelt veel siis, kui analüüsida ipekakuannatinktuuri, mis sisaldab 0,05 sm³ digitalise tinktuuri 1 sm³-es.

Oma katseil kvartslambiga leidsin, et alkaloididelahustest valmistatud kapillaarribadel on vahetegemine üksikute alkaloidide vahel raskendud, sest suurem osa alkaloididest näitavad sini-seid toone.

Tinktuuride juures annab küll kvartslamp kindla tõenduse alkaloidide olemasolust, ilmutades tõusupiiril õige kitsa, väga heleda vöö. Tinct. Aconiti juures oli see helesinine, Belladonna — helesinine, Chinae — helesinine, Colchici — helesinine, Convallariae — tumelilla, Ipecacuanhae — tumesinililla, Jaborandi — kaks kitsast hele- ja tumesinist vööd, Opii — rohekassinine, Sabadillae — helerohekassinine, Stramonii — tumelilla, Strophanti — tumesinililla, Strychni — tumesinine.

Üldiselt hiilgavad kvartslambi all väga värvirikkalt peaaegu kõik kapillaarribade vööd, kuid alkaloidide vööst jäävad teised hiilguse intensiivsuse poolest kaugele maha. Iseenesest juba värvirikkad kapillaarribad avaldavad kvartslambi all veel suuremat mitmekesisust. Seda raskemaks muutub ka vaatlustagajärgede loomutruu edasiandmine.

Toon mõne näite kvartslambi all üldse vaadeldud 128-st tinktuuriribast.

Tinct. Aconiti (harilikus valguses ribal vaid kollased ja pruunid värvitoonid) — 3 mm helesinine, 14 — oliivroheline, 3 — helerohekassinine, 18 — helelillakassinine, 5 — tumelilla, 4 — helekollane, 2 — punakaslilla, alumine osa sinililla.

Tinct. Aloes — ülemine osa tumepunakaslilla, alumine tumeoranž.

Tinct. Menthae — 2 mm tumeveripunane, 32 tumesinililla, 3 — helesinine, 8 — rohekaspruun, 4 — oliivroheline, 3 — sinihall, alumine osa helesinihall.

Tinct. Myrrhae — 1 mm hallroosa, 3 — helekollakasiniroheline, 2 — pruun, 20 — tumeoliivroheline, 2 — helekollakas, alumine osa lillakassinine.

Tinct. Opii crocat. — rohekassinise piirjoonele järgnevad vööd: punane, tumelilla, helekollakaspruun, helelilla.

Tinct. Stramonii — (normaalvalguses leidub ribal pruuni ja rohelist) — 2 — tumelillaga palistatud rohekashall, 8 — heleroheline, 7 — tumedam hallroheline, 16 — väga hiilgav siniroheline, 6 — helesinirohekashall; allapoole väga intensiivselt hiilgav siniroheline, kordkorralt sinisemaks muutuv.

Tinct. Strychni — 3 mm tumesinine, 13 — rohekashe-

lesinine, 1 — helesinine, 10 — tumesinine, 3 — punane, alu-
mine osa tumenev sinine.

See kirjeldus annab siiski vaid murdosa sellest värviküllu-
sest, mis kvartslambi kiirtes vaatelejale tinktuuriribast vastu särab.

See värvide ilu pole aga ainult huvitav vaadelda, vaid eriti
just tähtsaimate, alkaloide sisaldavate tinktuuride juures tõusu-
piiril ilmuv hele piirjoon annab selgust ka mõjuaine sisalduse
kohta uuritavas tinktuuris. Sellega on kvartslambi kujul kapilla-
laaranalüüsiga tähtis tegur liitunud, mis aitab täita seni puudu-
likku kohta alkaloidide tõestamisel galeenilistes preparaatides
kapillaaranalüüsi abil.

Kokkuvõte.

Esitatud andmeid ja uurimiste tagajärgi kapillaaranalüüsi
kohta ligemalt hinnates, paistab silma, et pääliskaudsel vaatlus-
sel väga lihtne näiv meetod ei ole seda tegelikult just mitte,
vaid tarvitab kaunis suurt vilumust läbiviimiseks ja eriti just ta-
gajärgede üle otsustamiseks. Isegi siis, kui kõik tingimused
filterpaberi, analüüsi nõude, analüüsitava vedeliku hulga, ana-
lüüsil valitseva temperatuuri ja õhu niiskuse ning analüüsi kest-
vuse suhtes on täidetud, isegi siis tulevad ilmsiks kõikuvused
kapillaarpiltide juures, mis olenevad mitmesugustest juhuslikkus-
test, nagu filterpaberi vead jne.

Rahuldava tagajärjega võib kapillaaranalüüsi siiski kasutada
paljude galeeniliste preparaatide ja droogide identiteedi ning
väärtuse määramiseks. Tema hääks küljeks on lihtne aparaatuur
ja vähene uuritava aine hulk. See on väga tähtis sel juhul,
kui uuritavat ainet on olemas ainult vähesel hulgal.

Kapillaaranalüüs ei näita vahenditult ekstraktide ja tinktuu-
ride tähtsamaid koosseisuosiseid, glükosiide ja alkaloide, ja ka
vastavad reaktsioonid kapillaarribal ei õnnestu alati, sest et tu-
medad värvainete võöd segavalt mõjuvad. Niisugusel juhul tu-
leb kapillaaranalüüsile abiks võtta teisi meetodeid.

Kirjandus.

1. Maltenek ja Kesküla. Füüsika õperaamat. I köide.
2. Curt Wachtel. Zur Geschichte der Kapillaranalyse in der Pharmazie. Pharm. Ztg. 1923.
3. Fr. Goppelsroeder. Capillaranalyse. Basel 1901.
4. H. Kunz-Krause. Capillaranalyse. H. Thoms' Handbuch der prakt. und wissenschaftl. Pharmazie. Band II.
5. Musculus. Über die Veränderungen der Molecularkohäsion des Wassers. Chem. Zentrbl. 1864.
6. E. Pfa u. Die Kapillaranalyse und ihre Anwendung in Apothekenlaboratorium. Apoth. Ztg. 1926.
7. C. F. Schönbein. Über einige durch die Haarrörchenanziehung hervorgebrachte Trennungswirkungen. Chem. Zentrbl. 1861.
8. Fr. Goppelsroeder. Über ein neues Verfahren, Farbstoffe in ihren Gemischen zu erkennen. Chem. Zentrbl. 1862.
9. Pharm. Zentralhalle 1889.
10. Über die Früchte von Rhamnus cathartica. Pharm. Zentralhalle 1900.
11. Ed. Spaeth. Der Nachweis künstlicher Färbung in Würsten. Pharm. Zentralhalle 1897.
12. A. Goske. Die Kurkuma-Reaktion auf Borsäure. Ztschrift f. Untersuch. d. Nahr. u. Genussmittel. 10 Bd, 1905.
13. P. Heermann. Колористические и текстильно-химические исследования, Москва, 1905.
14. Проф. Хлопин. Каменноугольные краски, Юрьев, 1903.
15. Prof. Beckurts. Über die Arzneiprüfung einst und jetzt. Apoth. Ztg. 1898.
16. K. Dietrich. Zur Wertbestimmung der Tinkturen. Pharm. Zentralhalle 1899.
17. Willy-Wobbe. Beiträge zur Kapillaranalyse galenischer Präparate. Apoth. Ztg. 1899.
18. H. Kunz-Krause. Über Capillaranalyse im Dienste der Pharmazie. Apoth. Ztg. 1897.
19. Hugo Platz. Über Kapillaranalyse und ihre Anwendung im pharm. Laboratorium. Leipzig 1922.
20. E. С. Бинова. Капиллярный анализ в применении к исследованию тинктур. Химико-фармацевтич. вестник. 1927, № 3—5.
21. A. Engström. Über kapillaranalytische Prüfungsmethoden. Apoth. Ztg. 1907.
22. P. Bohrisch. Zur Herstellung der Tinkturen. Pharm. Zentralhalle 1912.
23. Ztschrift f. angewandte Chemie 1913. Bd. I.
24. A. Stohmann. Die Kapillaranalyse und ihre Anwendung bei der Arzneimittelnormung. Apoth. Ztg. 1925.
25. F. Fichter u. Naima Sahlbom. Die Capillaranalyse kolloidaler Lösungen. Chem. Zentrbl. 1910. Bd. II.
26. N. Sahlbom. Die Capillaranalyse kolloidaler Lösungen. Chem. Zentrbl. 1911. Bd. I.
27. Prof. Wittlich. Valitud peatükid tehnoloogias. Tartu 1927.
28. Z. Skraup u. a. Über den kapillaren Aufstieg von Salzen. Monatshefte f. Chemie 1910.
29. Z. Skraup u. a. Über den kapillaren Aufstieg von Aminen, Phenolen u. aromatisch. Oxyssäuren. Monatshefte f. Chemie 1911.
30. A. Stohmann. Die Kapillaranalyse und ihre Anwendung bei der Arzneimittelnormung. Apoth. Ztg. 1926.
31. N. Veiderpass. Eesti palderjanijuurest. Pharmacia 1925.
32. F. Foerster. Die Analysen-Quarzlampe. Apoth. Ztg. 1928.
33. P. Dankwortt u. E. Pfa u. Die Analysen-Quarzlampe im Dienste der Arzneimitteluntersuchung. Arch. d. Pharm. 1927.

34. P. Danckwortt u. E. Pfau. Der Nachweis des Chlorofülls mit Hilfe der Analysen-Quarzlampe. Arch. d. Pharm. 1927.
 35. H. Eschenbrenner. Extr. Secal. cornut. fl. D. A. B. 6. Pharm. Ztg. 1928.
 36. E. Stock. Die Capillaranalyse bei der Prüfung der Harze. Chem. Zentrbl. 1926. Bd. II.
 37. W. Peyer u. F. Diepenbrock. Die neuen Drogen des D. A. B. 6. Jahresbericht v. Caesar & Loretz 1927.
 38. Th. Lippmaa. Über den vermuteten Rhodoxanthingehalt der Chloroplasten. Berichte d. Deutsch. Bot. Ges. 1926. Bd. 64. Heft 10.
-

A

A6433