

sein der Cuticula auch auf mercerisierter Baumwolle aus. Hinsichtlich des Zustandekommens der Farblacke muß die Annahme gelten, daß augenscheinlich keine Verbindung im chemischen Sinne zwischen der Faser und der Beize stattfindet, daß letztere sich auf der Faser oberflächlich ansetzt und nur mechanisch mit der Cuticula verbunden ist. Daher stellt auch der Farblack, welcher sich auf der Faser gebildet hat, eine Verbindung zwischen Farbstoff und Beize dar, nicht eine Verbindung zwischen Faser, Beize und Farbstoff. Auf Grund der mikroskopischen Bilder muß geschlossen werden, daß das Ablagern der Beize nur in den Poren der Cuticula als der obersten Schicht und in den unter der Cuticula gelegenen peripherischen Schichten bei nicht mercerisierten Fasern möglich ist. In den mercerisierten Fasern ist das Ablagern nur in den Poren der Cuticula und nicht weiter möglich. Aus dem oberflächlichen Charakter der Färbung läßt sich dann auch die Beobachtung erklären, daß mercerisiertes und nicht mercerisiertes Gewebe sich unter den genannten Umständen gleich gefärbt erweisen. Bei oberflächlicher Färbung mit Beizenfarbstoffen können die günstigeren physikalischen Eigenschaften mercerisierter Gewebe nicht ins Gewicht fallen. Nach der mikroskopischen Untersuchung der mit Mineralfarbstoffen angefärbten Fasern¹⁰⁵⁾ wandte sich der Verf. den mit Anilinschwarz gefärbten Fasern zu. Es ergab sich, daß die Anilinsalzlösung die Baumwollfaser leicht durchdringt, und das Mercerisieren diese Eigenschaft nicht verändert. Der Umstand, daß mercerisierte Gewebe etwas dunkler gefärbt zu sein scheinen als unter gleichen Bedingungen geklotzte nicht mercerisierte Gewebe, ist auf die physikalischen Eigenschaften der mercerisierten Faser zurückzuführen.

Hinsichtlich der mikroskopischen Untersuchung der mit substantiven Farbstoffen gefärbten Fasern ergaben sich die folgenden Schlußfolgerungen: Die Baumwollfaser, die selbst kolloidal ist, ist für kolloidale Lösungen der substantiven Farbstoffe durchdringbar. Die Färbung der Faser erscheint gleichmäßig und homogen, die Cuticula ist stets gleichmäßiger gefärbt, als die Zellwand. Die mercerisierten Fasern erscheinen intensiver angefärbt als die nicht mercerisierten. Dieselben Schlußfolgerungen konnten auch für Schwefelfarbstoffe gemacht werden.

Aus seinen mikroskopischen Beobachtungen an mit basischen Farbstoffen gefärbten Fasern glaubt Minajeff folgende Schlüsse ziehen zu können: Die Baumwollfaser ist für kolloidale Tanninlösung durchdringbar, die tannierte, mit der Brechweinsteinlösung bearbeitete Baumwollfaser ist für die Lösungen der basischen Farbstoffe ebenfalls durchdringbar. Die erhöhte Absorptionsfähigkeit der mercerisierten Fasern läßt sich durch das quantitative Verhältnis 100:140 wiedergeben und ist bei mikroskopischer Betrachtung und Vergleichung mit der Färbung der nicht mercerisierten Fasern deutlich sichtbar¹⁰⁶⁾.

¹⁰⁵⁾ Z. f. Farben-Ind. 6, 252 (1907).

¹⁰⁶⁾ Siehe auch die Abhandlung von Draper und Wilson, Reaktionen zwischen Farbstoffen und Fasern, Journ. of the Soc. of Dyers and Colour. 1906, 275.

Schneider und Kunze¹⁰⁷⁾ haben das Ultramikroskop auf Verwendbarkeit zur Untersuchung gefärbter Spinnfasern geprüft. Zunächst wurde das Verhalten ungefärbter Spinnfasern bei Anwendung von Polarisationsprismen und weiterhin dasjenige gefärbter Faserstoffe geprüft. Die Verf. weisen darauf hin, daß sich dem Studium der Spinnfasern und Färbungen im Ultramikroskop eine große Reihe von Aufgaben bietet, zu welchen auch diejenige zu zählen sei, ein neues Licht auf die Färbetheorien zu werfen. Besonderes Interesse verdient das Spektrum, welches sich erhalten läßt, wenn man den Spalt des Spektralkulares auf den oberen Teil der Faser einstellt. Aus einem einzigen lichten Punkte läßt sich auf diese Weise ein Spektrum erhalten, welches mit dem mit konz. Farbstofflösungen erhältlichen Absorptionsspektren vergleichbar ist. Vielfach dürfte daher das ultramikroskopische Bild der gefärbten Fasern zur Erkennung der Farbstoffe auf der Faser geeignet sein, ohne daß es notwendig wäre, den Farbstoff in Lösung zu bringen und dann sein Absorptionsspektrum zu bestimmen. Im übrigen muß auf das Studium der Originalabhandlung verwiesen werden.

Über die faserähnlich gewachsene Tonerde (Fasertonerde) und ihre Oberflächenwirkungen siehe H. Wislicenus, Vortrag auf der 79. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Dresden 1907. Diese Z. 20, 1676 (1907) und Z. f. Farben-Ind. 7, 36 (1908).

Quantitative Bestimmung der Pikrinsäure.

Von M. BUSCH und G. BLUME.

(Eingeg. d. 20./1. 1908.)

Für die quantitative Bestimmung von Pikrinsäure sind bisher zwei Methoden in Vorschlag gebracht worden. Anschütz¹⁾ hat schon vor längerer Zeit, als er die Schwerlöslichkeit des Acridin-pikrats beobachtete, dieses Salz für die Analyse der Pikrinsäureverbindungen von Kohlenwasserstoffen benutzt, indem er letztere in Benzol löste und Acridin hinzufügte. Obwohl Acridin-pikrat in Benzol nicht unlöslich ist, fielen die Analysenresultate etwas zu hoch aus, da der Niederschlag sich mit Benzol nur schwierig auswaschen ließ. Einer allgemeinen Verwendung des Acridins für die Analyse von Pikrinsäure und deren Salzen steht zunächst wohl die relative Unbeständigkeit des Acridin-pikrats entgegen, das in heißer wässriger Lösung zerfällt. Beim Lösen vieler Pikrate wird man aber die Anwendung höherer Temperatur nicht umgehen können. Neuerdings hat E. Feder²⁾ Pikrinsäure volumetrisch bestimmt, indem er in bekannter Weise das aus Jodid-Jodatlösung durch die Säure ab-

¹⁰⁷⁾ Spinnfasern und Färbungen im Ultramikroskop, Z. f. wissenschaftliche Mikroskopie und mikroskopische Technik 23, 393—409.

¹⁾ Berl. Berichte 17, 438.

²⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 12, 216 (1906). Die Säure kann ferner auch mit $\frac{1}{10}$ -n. Barytwasser titriert werden (Küster, Berl. Berichte 27, 1102).

geschiedene Jod mittels Thiosulfat titrierte. Für die Analyse von Pikraten schlägt Feder vor, letztere durch Salzsäure zu zerlegen und die Pikrinsäure mit Benzol zu extrahieren. Die angegebenen Resultate sind gut, jedenfalls hat das Verfahren mit allen volumetrischen den Vorzug gemeinsam, daß es sehr schnell zum Ziel führt. Da die Jodid-Jodatmethode jedoch nur den Säuregehalt wiedergibt, so kann sie natürlich nur in Betracht gezogen werden, wenn die Anwesenheit jeder anderen Säure ausgeschlossen ist.

Gelegentlich der Untersuchung der verschiedenen Nitronsalze³⁾ hatte sich gezeigt, daß Nitronpikrat $C_{20}H_{18}N_4 \cdot C_6H_3O_7N_3$ alle anderen Salze an Schwerlöslichkeit übertrifft und im übrigen für die analytische Verwertung so günstige Eigenschaften — große Beständigkeit, gutes Krystallisationsvermögen — aufweist, daß es in besonderem Maße für die quantitative Bestimmung der Pikrinsäure geeignet schien.

Da eine genaue Ermittlung des Pikrinsäuregehaltes sowohl für die Praxis insbesondere des Nahrungsmittelchemikers wie bei wissenschaftlichen Untersuchungen für die Analyse von Pikraten ein gewisses Interesse beanspruchen darf, so haben wir eine Reihe von Versuchen in der gedachten Richtung angestellt.

Bez. der Löslichkeit des Nitronpikrats in Wasser konnten wir zunächst feststellen, daß selbst bei einer Verdünnung der Pikrinsäurelösung 1:250 000 noch Ausscheidung erfolgt. Die quantitative Fällung ist auch schon daran zu erkennen, daß das Filtrat vom Nitronpikrat farblos ist, während eine Pikrinsäurelösung der oben angegebenen Konzentration noch deutlich gelb erscheint. Das gen. Pikrat übertrifft auch das des Acridins an Schwerlöslichkeit ganz bedeutend.

Bei der Ausführung der quantitativen Bestimmung hat man nur darauf zu achten, daß das Nitronpikrat in gut filtrierbarer Form zur Abscheidung kommt, d. h. man fällt in nicht zu konzentrierter, siedend heißer Lösung. Auf diese Weise erscheint der Niederschlag — und zwar schon bei Siedetemperatur — in citronengelben Nadelchen, vorausgesetzt, daß die Lösung nicht mehr als 1 g Pikrinsäure im Liter enthält.

Praktisch verfährt man bei der Analyse folgendermaßen: Die zu untersuchende Lösung — bei einem Pikrat nimmt man ca. 0,2 g Substanz auf 150 ccm Wasser — wird mit Schwefelsäure (ca. 1–2 ccm verd. H_2SO_4) angesäuert und zum beginnenden Sieden erhitzt; alsdann gießt man 10 ccm Nitronacetatlösung (10proz. Lösung von Nitron in 5proz. Essigsäure) langsam ein und läßt auf Zimmertemperatur abkürzen. Man saugt den Niederschlag am besten unter Verwendung eines Neubauer-tiegels ab, wäscht mit kaltem Wasser (50–100 ccm) und trocknet eine Stunde bei 110°.

Das gefundene Gewicht $G \times \frac{229}{541}$ ergibt die vorhandene Menge Pikrinsäure.

In der nachfolgenden Tabelle sind einige Analysenzahlen zusammengestellt, die unter ver-

schiedenen Bedingungen gewonnen wurden. Es kamen jedesmal 0,1434 g Pikrinsäure zur Anwendung (d. h. 50 ccm einer Lösung, die 2,868 g der Säure im Liter enthält).

Gef.	Nitronpikrat	Pikrinsäure	Differenz
1.	0,3394	0,1436	+0,0002
2.	0,3390	0,1435	+0,0001
3.	0,3390	0,1435	+0,0001
4.	0,3382	0,1432	—0,0002
5.	0,3384	0,1433	—0,0001
6.	0,3389	0,1435	+0,0001
7.	0,3396	0,1437	+0,0003

Bei 1. Zusatz von 50 ccm Wasser (also 100 ccm Flüssigkeit) und 10 Tropfen verd. Schwefelsäure; Niederschlag ausgewaschen mit 100 ccm Wasser. Die Flüssigkeit wurde nach der Fällung auf 0° abgekühlt.

2. Zusatz von 100 ccm Wasser und 15 Tropfen verd. H_2SO_4 . Waschwasser 100 ccm. Die Fl. ließ man auf Zimmertemperatur abkühlen.

3. Wie bei 2, jedoch wurde die Fl. schnell auf ca. 10° abgekühlt und sofort filtriert.

4. Wie bei 3, mit 2 g konz. H_2SO_4 .

5. Wie 3, mit 1 g konz. H_2SO_4 .

6. und 7. Wie 5, unter Zusatz von 0,05 g 1·2·4-Dinitrophenol. Die Nitronmethode könnte also auch für die Bestimmung der Pikrinsäure in einem Gemisch verschieden hoch nitrierter Phenole angewandt werden.

Die folgenden Analysen von Pyridin- und Chinolinpikrat verdanken wir der Gefälligkeit des Herrn Rich. Zahn.

Pyridinpikrat: 0,178 g Substanz, gelöst in 150 ccm Wasser, ergaben 0,312 g Nitronpikrat.
Ber. für $C_5H_5N \cdot C_6H_3O_7N_3$: 74,35%,
Gef. 74,18% Pikrinsäure.

Chinolinpikrat: 0,1702 g Sbst. (in 150 ccm W.) ergaben 0,2562 g Nitronpikrat.
Ber. für $C_9H_7N \cdot C_6H_3O_7N_3$: 63,96%,
Gef. 63,72% Pikrinsäure.

Da Nitronpikrat auch in Alkohol sehr schwer löslich ist, so kann man gegebenen Falles das zu untersuchende Pikrat in Alkohol lösen und die Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure auf ca. 150 ccm mit Wasser verdünnen. Selbst in 50proz. Alkohol wurde noch eine annähernd richtige Zahl erhalten:

0,1736 g Sbst. ergaben 0,2602 g Nitronpikrat
Ber. für $C_9H_7N \cdot C_6H_3O_7N_3$: 63,96%,
Gef. 63,44% Pikrinsäure.

Die vorliegenden Daten zeigen jedenfalls zur Genüge, daß die Nitronmethode für den gedachten Zweck brauchbar ist. Die Analysen sind ebenso schnell wie einfach auszuführen und erfordern keinerlei besondere Vorsicht. Zu berücksichtigen ist nur, daß von bekannteren Säuren abwesend sein müssen: Brom- und Jodwasserstoff, Chlor- und Überchlorsäure, salpetrige und Salpetersäure sowie Chromsäure⁴⁾.

4) Vgl. Berl. Berichte 38, 862 sowie A. Gutbier, diese Z. 19, 494 (1905).

3) Berl. Berichte 38, 862 u. 4056.