

erreicht, und das Produkt war nach Aussehen und Mischschmelzpunkt identisch mit dem Trinitrobenzolol des Vetivazulens VIII aus Vetiveröl.

0,454 g des synthetischen Trinitrobenzolats gaben, an Aluminiumoxyd mit Cyclohexan zersetzt, 0,201 g (92% der Theorie) destilliertes Vetivazulen, das in Kohlendioxyd-Aceton erstarrte und bei 32—33° wieder schmolz.

4,000 mg Subst. gaben 13,265 mg CO₂ und 3,270 mg H₂O

C ₁₅ H ₁₈	Ber. C	90,84	H	9,16%
	Gef. „	90,44	„	9,15%

Das Absorptionsspektrum im Ultraviolett sowie die im sichtbaren Teil gemessenen breiten Absorptionsbanden bestätigen die Identität des Produktes mit natürlichem Vetivazulen.

Das Ergebnis wurde ferner bestätigt durch den Vergleich der Trotylate und der Pikrate der natürlichen und der synthetischen Verbindungen.

Schmelzpunkte und Misch-Schmelzpunkte. Trotylat: 80,5—81°¹⁾

Pikrat: 121,5—122°

Genf-Vernier, wissenschaftliche Laboratorien der Firma
L. Givaudan & Cie, S. A.

26. Beiträge zur Kenntnis der Oxycellulose I

von Fritz Müller.

(17. II. 32.)²⁾

Die als „Oxy- und Hydrocellulose“ bezeichneten Reaktionskomplexe spielen bekanntlich in der Textilindustrie eine grosse Rolle als Hauptursache der Faserschädigungen bei cellulosehaltigem Material. Trotz der sehr eingehenden Bearbeitung, die diese Abbauprodukte sowohl von wissenschaftlichen als auch von technischen Gesichtspunkten aus erfahren haben, sind wir heute noch nicht in der Lage, und dies betrifft besonders die regenerierten Cellulosen, diese Substanzgemische in jedem Falle mit absoluter Sicherheit identifizieren zu können.

Was die Oxycellulose anbetrifft, so hat *Haller*³⁾ dieses Abbauprodukt als eine durch Oxydation geschädigte Cellulose definiert, welche *Fehling*'sche Lösung reduziert, Indanthren gelb G in alkalischem

¹⁾ Vgl. *Helv.* **19**, 871 (1936). Der dort angegebene Schmelzpunkt liess sich durch erneute Reinigung etwas erhöhen.

²⁾ Datum der Hinterlage als versiegeltes Schreiben; von der Redaktion auf Wunsch des Verfassers eröffnet am 27. Dezember 1938.

³⁾ *Haller*, *Helv.* **14**, S. 578 (1931); *Melliand's Textilberichte* **12**, 257 und 517 (1931).

Medium verköpft und durch ammoniakalische Silbersalzlösungen braun gefärbt wird.

Die vorliegende Untersuchung wurde zu rein technischen Zwecken begonnen; sie bezieht sich in erster Linie auf die Chlorkalk-Oxy-cellulose der Viskose-Kunstseide. Vergleichsweise wurde auch die viel besser untersuchte Oxycellulose der nativen Baumwolle-Cellulose herangezogen.

Trotzdem über die Natur der „Oxycellulose“ viel diskutiert wurde, herrscht bis heute über diese Frage keine völlige Klarheit. Sicher ist nur, dass die von ihrem Entdecker *Witz* vermutete einheitliche Verbindung „Oxycellulose“ nicht existiert, sondern dass dieser eingebürgerte Begriff ein Gemisch von unveränderter Cellulose, alkalilöslicher Cellulose A im Sinne der *Hess*'schen Auffassung¹⁾ und eigentliche Oxydationsprodukte umfasst, wobei wahrscheinlich die Oxydationsprodukte quantitativ stark zurücktreten.

Abgesehen von der Reduktion der *Fehling*'schen Lösung, die für Oxy- und Hydrocellulose gilt, legten eine Anzahl von Reaktionen der Oxycellulose die Vermutung nahe, dass dieses Abbauprodukt bzw. die Fraktion der Oxydationsprodukte Komponenten mit Carbonylgruppen enthält, wobei in der Literatur fast stets von Aldehydgruppen die Rede ist. *Hess* (loc. cit.) ist allerdings der Ansicht, dass auch die Oxycellulose aus strukturintakten, alkalilöslichen Modifikationen der Cellulose, nach Art der Cellulose A besteht. Es sei hier bemerkt, dass diese Auffassung im Widerspruch zu den Befunden *Kauffmann*'s²⁾ zu stehen scheint. Dieser Autor hat bekanntlich gefunden, dass oxycellulosehaltiges Material zur völligen Oxydation mit Kaliumpermanganat weniger Sauerstoff benötigt als reine Cellulose; er hat aus dieser Erkenntnis seine Bestimmungsmethode des Oxycelluloseanteils ausgearbeitet. Bestünde nun der alkalilösliche Anteil der oxydierten Cellulose völlig aus „strukturintakter“ Cellulose A, so wäre kaum einzusehen, warum dieser Anteil zur völligen Oxydation weniger Sauerstoff verbrauchen würde als reine Cellulose. Ich beabsichtige, diese Frage auch bei der Hydrocellulose experimentell zu prüfen.

In der vorliegenden Untersuchung sind nun, im Gegensatz zu der *Hess*'schen Auffassung, Befunde erhoben worden, die für die Existenz von Carbonylgruppen in der Oxydationsfraktion der oxydierten Cellulose sprechen.

Anlässlich einer Nachprüfung der sog. Turnbullsblaureaktion³⁾ des in Frage stehenden Abbauproduktes, wurde geprüft, in welcher Weise der Ausfall der Reaktion bei gefärbtem und hierauf mit

¹⁾ *Hess*, Die Chemie der Cellulose, S. 461 (1928).

²⁾ *Kauffmann*, Melliland's Textilberichte **8**, S. 591 (1925).

³⁾ *Cross* und *Bevan*, zitiert nach *Schwalbe*, Die Chemie der Cellulose, S. 251 (1910).

Natriumhyposulfit abgezogenen Material, durch die Einwirkung des Reduktionsmittels beeinflusst wird. In überraschender Weise wurde dabei gefunden, dass der Ausfall der Färbung nicht nur nicht beeinträchtigt, sondern im Gegenteil in hohem Masse verstärkt wird. Die Vermutung ist naheliegend, dass sich dabei unterschweflige Säure an Carbonylgruppen anlagert, wodurch die Oxycellulose ein viel stärkeres Reduktionsvermögen erhält. Aus der Eisen(III)-salz-Kaliumferricyanidlösung wird mehr Eisen(II)-salz gebildet und damit auch mehr Turnbullsblau an dem topisch fixierten Reduktionsmittel. Der Befund erwies sich zunächst von ausgesprochen praktischem Wert, da damit ein empfindlicher Oxycellulosenachweis ermöglicht wurde.

Haller¹⁾ hat bekanntlich eine sehr interessante, für Oxycellulose spezifische Reaktion gefunden, die darin besteht, dass man das zu untersuchende Material mit verdünnter Zinn(II)-chloridlösung vorbehandelt und nach dem Auswaschen in ganz verdünnte Gold(III)-chloridlösung einlegt, wobei sich der *Cassius*'sche Goldpurpur bei den oxydierten Partien viel stärker abscheidet als bei intakter Cellulose. Bei Baumwolle ist der Unterschied wesentlich deutlicher als bei regenerierten Cellulosen, was höchst wahrscheinlich darauf beruht, dass die stärker kolloide, regenerierte Cellulose mehr Zinn(II)-chlorid adsorbiert als das native Material²⁾. Behandelt man nun oxycellulosehaltiges Material, anstatt mit Zinn(II)-chlorid, mit Natriumhyposulfit, so tritt nach der Gold(III)-chloridbehandlung die Oxycellulose viel stärker hervor, da sich nicht nur das intakte Material viel schwächer färbt, sondern auch die Goldpurpurbildung bei den oxydierten Stellen intensiver ist. Bei Baumwollcellulose liegt der Fall so, dass die intakten Partien überhaupt keine unterschweflige Säure binden; die Oxycellulose hebt sich tief violett auf völligem Weiss ab.

Die Aufnahme von unterschwefliger Säure durch oxydierte Cellulose erfolgt bei Zimmertemperatur sehr langsam; rasch, in einigen Minuten, bildet sich der Komplex aber bei 80—100° C. Gegen kaltes Wasser ist der Komplex beinahe völlig beständig, selbst stundenlanges Wässern beeinträchtigt den Ausfall der Farbreaktionen nicht. Bei Siedetemperatur hingegen löst Wasser den grösseren Teil der Additionsverbindung heraus.

Lässt man Natriumhyposulfit bei Gegenwart von molekularen oder überschüssigen Mengen von Formaldehyd auf oxydierte Cellulose einwirken, so wird der Komplex fast gar nicht gebildet, die Farbreaktionen fallen dann gegenüber den Kontrollversuchen sehr schwach aus.

¹⁾ Haller, loc. cit.

²⁾ Mündliche Mitteilung von Hrn. Prof. Haller.

Der Komplex „Oxycellulose-unterschweflige Säure“ ist gegenüber Luftsauerstoff fast ganz inert. Oxydationsmittel, beispielsweise ganz schwach alkalische Wasserstoffperoxydlösungen, oxydieren ihn aber relativ rasch; die Farbreaktionen bleiben dann beinahe völlig aus. Behandelt man eine feuchte oxycellulosehaltige Faserprobe mit ozonhaltiger Luft, beispielsweise in der Atmosphäre einer Quecksilberdampflampe, so lässt sich ebenfalls eine rasche Oxydation erzielen.

Die beschriebenen Befunde werden m. E. ohne grossen Zwang durch die Annahme der Existenz carbonylhaltiger Verbindungen in der Oxydationsfraktion der Oxycellulose erklärt. Dabei bleibt natürlich die Frage offen, ob es sich um Aldehyde oder Ketone handelt. Vielleicht kommen beide Typen gleichzeitig vor, denn es ist nicht gut einzusehen, dass die Oxydation nur primäre Alkoholgruppen angreifen, die sekundären aber intakt lassen würde. Möglicherweise beruht gerade die schwankende Natur der „Oxycellulosen“ auf wechselnden quantitativen Verhältnissen dieser Gruppen untereinander, neben verschiedenen Abbaugraden.

Eines der wichtigsten Argumente für die Existenz von Carbonylgruppen in oxydierter Cellulose war bis dahin die Reaktion mit Phenylhydrazin, die sich in einem schwachen Stickstoffgehalt der oxydierten Partien, sowie in einer sehr schwachen Gelbfärbung derselben äussert. Es ist nun gelungen, diese Hydrazonbildung zu einer sehr brauchbaren, wenn auch etwas komplizierteren Oxycellulose-Nachweisreaktion auszuarbeiten. Lässt man nämlich an Stelle von Phenylhydrazin Hydrazino-naphtolsulfosäuren bei Gegenwart von Natriumacetat auf oxycellulosehaltiges Material einwirken¹⁾, so werden diese Kupplungskomponenten am Ort der Oxycellulose sehr fest gebunden, und mit Diazoniumsalzlösungen lassen sich hernach sehr intensive Färbungen entwickeln. Als ganz besonders geeignet erwies sich dabei die aus der H-Säure leicht erhältliche 1-Hydrazino-8-naphtol-3,6-disulfosäure. Bis dahin habe ich weiter folgende Hydrazino-naphtolsulfosäuren hergestellt und geeignet gefunden: 2, 5, 7-J; 2, 6, 8- γ ; 1,8-3,5-K; 1,8-4-S. Zum Entwickeln der Färbungen eignen sich Diazoniumverbindungen etwas besser als die Tetrazoverbindungen der üblichen p-Diamine, da letztere oft schwache und schmutzige Nuancen liefern²⁾. Sehr bequem sind die in wässriger Suspension lange haltbaren Diazoniumverbindungen der Aminosulfosäuren (Sulfanilsäure, Naphtionsäure oder *Cleve'sche Säuren*). Auch die energisch kuppelnden Diazoniumsalze von o- und p-Nitranilin eignen sich gut. Von Interesse ist vielleicht noch, dass die der

¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Weder das Neutralisieren der Hydrazino-naphtolsulfosäuren, noch der Zusatz von Natriumacetat ist nötig, die freien Säuren eignen sich am besten.

²⁾ Auch Tetrazoverbindungen lassen sich sehr gut verwenden.

Freund'schen Säure entsprechende 1-Hydrazino-naphtalin-3,6-disulfosäure, die also keine Oxygruppe enthält, mit o- und p-Nitrophenyldiazoniumchlorid trotzdem Färbungen liefert, wenn auch sehr schwache; hier tritt wohl Kupplung in Orthostellung zur Hydrazongruppe ein.

Die nachfolgende Tabelle enthält die bei oxydierter Baumwollcellulose erzielten Nuancen; in allen Fällen wird die intakte Baumwolle auch etwas gefärbt, am stärksten bei der Verwendung des der J-Säure entsprechenden Hydrazinderivates, am schwächsten bei den Derivaten, die von H- und K-Säure sich ableiten.

Azokomponenten:	Diazokomponenten				
Hydrazino-Derivate:	p-Nitranilin	o-Nitranilin	Naphtionsäure	Clevesäure 1,6	Sulfanilsäure
1,8-3,6-H ¹⁾	violett	violett	violett-blau	violett	violett
2,5,7-J . .	rot	carmoisinrot	carmoisinrot	rot-violett	orangerot
2,6,8-Gamma . . .	braunrot	braunrot	braun	dunkelrotbraun	braunrot
1,8-3,6 K .	violett	violett	violett	violett	hellviolett

Die „Hydrocellulose“ gibt weder die *Haller'sche* Reaktion noch die eben beschriebene Farbstoffbildung; ganz schwach tritt ab und zu die Turnbullsblaureaktion ein. Der Befund könnte so interpretiert werden, dass die normale „Hydrocellulose“ in ausgewaschenem Zustande, also frei von wasserlöslichen Hydrolyseprodukten, keine Komponenten mit Aldehyd- oder Ketongruppen enthält. Behandelt man aber „Hydrocellulosen“ in der Wärme mit verdünnten Alkalilösungen, und zwar so, dass die Abbauprodukte nicht völlig herausgelöst werden, so tritt nach Behandlung mit Natriumhyposulfit sowohl mit Gold(III)-chlorid als auch mit Eisen(III)-Ferricyanidlösung eine schwache, aber doch sehr deutliche Reaktion ein. Die Hydrocellulose täuscht also nach alkalischer Vorbehandlung Oxycellulose vor. Merkwürdigerweise lassen sich mit diesem Material nach Vorbehandlung mit den beschriebenen aromatischen Hydrazinderivaten und darauffolgende Einwirkung von Diazoniumverbindungen keine Färbungen entwickeln. Mit dieser Reaktion können also „Oxycellulosen“ von alkalisch vorbehandelten „Hydrocellulosen“ unterschieden werden²⁾.

¹⁾ D.R.P. Nr. 152679, *Gesellschaft für Chemische Industrie*, Basel.

²⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Dieses verschiedene Verhalten konnte in der Folge nicht bestätigt werden, die Befunde waren in dieser Hinsicht schwankend.

Experimenteller Teil.

1. Ausgangsmaterial.

Als Testobjekt diente ein Satinband, das im Schuss oxy- und hydrocellulosehaltige Viskosekunstseide in immer gleichbleibender Anordnung neben normalem, unbeschädigtem Garn enthielt. Die Kette des Bandes war ein intaktes Viskosekunstseidegarn, ohne Schlichtung. Dieses Satinband erlaubte die gleichzeitige Beobachtung der Reaktionen an den beiden Abbauprodukten, sowie bei Normalware.

Die oxycellulosehaltigen Garne wurden in üblicher Weise durch Imprägnieren mit sehr verdünnter Chlorkalklösung, Verhängen an der Luft, Säuern und nachfolgendes Auswaschen hergestellt.

Die Hydrocellulosegarne wurden erhalten, indem Viskosekunstseide mit 1—2-proz. Schwefelsäure imprägniert, bei 70° C. getrocknet und hierauf ausgewaschen wurde.

Der Angriff wurde stets so gewählt, dass die Festigkeitsabnahme der Garne zwischen $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ der ursprünglichen Festigkeit fiel; die korrigierte *Schwalbe'sche* Kupferzahl bewegte sich zwischen 1,6—2,1. Der Angriff wurde absichtlich in diesen mittleren Grenzen gehalten, einmal um das Material für das Verweben zu erhalten, dann aber um die Reaktionen an verhältnismässig mittleren Schädigungen zu prüfen.

Die nachfolgend erwähnten Vergleichsproben mit Baumwoll-Oxycellulose wurden hergestellt, indem auf Baumwollgeweben mit 3-proz. Chlorkalklösung eine Zeichnung angebracht wurde. Die Gewebe wurden dann am direkten Sonnenlicht getrocknet und hierauf gründlich gewässert.

2. Turnbullsblaureaktion.

Das Satinband wurde mit Direkthimmelblaugrünlich *Ciba* in einem tiefen Tone gefärbt und hierauf in einem Bade, enthaltend 2 g Blankit I im Liter, 10 Minuten bei 80—90° C bis zur Entfärbung behandelt. Nach gründlichem Wässern wurde es während 15 Minuten in eine Reagenzlösung, bestehend aus gleichen Volumina 0.1-n. Lösungen von Kaliumferricyanid, Ammoniumsulfat und Eisen(III)-sulfat bei Zimmertemperatur eingelegt. Die Blaufärbung war gegenüber der ungefärbten und nicht mit Blankit behandelten Kontrolle sehr viel stärker, fast blauschwarz. Die Normalware wies eine schwache grünlichblaue Färbung auf, die Hydrocellulose ebenfalls, aber heller.

Der entsprechende Versuch mit Natriumhyposulfit allein verlief identisch; das im Blankit I enthaltene Natriumpyrophosphat beteiligt sich, wie Kontrollversuche ergaben, nicht an der Reaktion.

Arbeitet man nach der *Ermen'schen*¹⁾ Originalvorschrift, so werden reinere Blaufärbungen erhalten, und zwar im Natriumhyposulfit — wie auch im Kontrollversuch, im übrigen bietet diese Arbeitsweise keine Vorteile gegenüber der oben beschriebenen.

Bei der erwähnten Baumwoll-Oxycellulose war der verstärkende Einfluss der Natriumhyposulfitvorbehandlung noch viel ausgeprägter als bei Viskosekunstseide.

Die im theoretischen Teil erwähnten Auswaschversuche mit kaltem und heissem Wasser sollen hier aus Raumersparnis nicht im Detail angeführt werden; sie sind ohnehin selbstverständlich.

¹⁾ *Ermen*, J. Soc. Dyers Colourists **44**, 303 (1928).

Wendet man die Natriumhyposulfitlösung bei Zimmertemperatur an, so wird nach 3 Stunden noch nicht die Tiefe der Färbung erzielt, welche die bei 80—90° C behandelte Kontrolle nach 10 Minuten Einwirkungsdauer zeigt.

3. Modifikation der *Haller'schen* Goldpurpurreaktion.

Das Satinband wurde während 10 Minuten in einer wässrigen Lösung von 2⁰/₀₀ Natriumhyposulfit bei 80—90° C behandelt, 5 Minuten im fließenden Wasser gespült und hierauf in die von *Haller* angegebene Gold(III)-chloridlösung während einer Viertelstunde eingelegt. Die Oxycellulosestreifen traten tiefbraunrot hervor, die Normalware ganz hell-braunrot, die Hydrocellulose noch heller.

Der gleiche Versuch mit Baumwoll-oxycellulose ergab eine tiefviolette Oxycellulosefärbung, die unveränderte Baumwolle war völlig weiss.

Der Unterschied war in beiden Fällen gegenüber den mit Zinn(II)-chlorid nach der Originalvorschrift vorbehandelten Kontrollen sehr eindrucklich.

4. Einfluss der Gegenwart von Formaldehyd auf den Ausfall der Turnbillsblau- und Goldpurpurreaktion.

In der 2-promill. Natriumhyposulfitlösung wurden per Liter 0,34 g Formaldehyd (als 30-proz. Lösung) bzw. 1 g zugefügt. Die molekulare Formaldehydmenge hemmte den Ausfall der *Haller'schen* Reaktion sowie der Turnbillsblaufärbung sehr stark, die überschüssige Menge fast ganz. Die an Formaldehyd gebundene unterschweflige Säure ist also nicht mehr befähigt, mit der Oxycellulose zu reagieren.

5. Einfluss von Oxydationsmitteln auf den Komplex „Oxycellulose-unterschweflige Säure“.

Baumwollgewebe, das Oxycellulosezeichnung enthielt, wurde in der beschriebenen Weise mit 2-promill. Natriumhyposulfitlösung behandelt und gewässert. Die noch nassen Proben wurden wie folgt behandelt.

1. 3 Stunden an der Luft verhängt.
2. In 6-proz. H₂O₂-Lösung, die schwach ätznatronalkalisch gestellt wurde, 1 Stunde bei Zimmertemperatur eingelegt.
3. In der gleichen Wasserstoffperoxydlösung ½ Stunde bei 60° C gehalten.
- 4) Feucht während 1 Stunde in die ozonhaltige Atmosphäre einer brennenden Quecksilberdampfampe gelegt.

Bei den an der Luft verhängten Proben ergaben die *Haller'sche* Reaktion und die Turnbillsblauprobe einen unveränderten Ausfall. Bei den Versuchen 2—4 war eine sehr starke Abschwächung, beispielsweise von Dunkelblau bis auf sehr schwach Grünlichblau zu beob-

achten; die Goldpurpurbildung war stärker geschwächt als die Blaufärbung¹⁾.

6. Bestimmung des als unterschweflige Säure von oxycellulosehaltigem Material aufgenommenen Schwefels.

Zur Bestimmung des in Viskosekunstseide enthaltenen Schwefels wird eine Probe mit 4-proz. NaOH abgekocht, im Filtrat die Schwefelalkaliverbindungen mit Wasserstoffperoxyd oxydiert und die gebildete Schwefelsäure als Bariumsulfat gefällt.

Das Ausgangsmaterial in Strangenform, Den. 150/24 Fibr., wurde in eine ganz schwach salzsauer gestellte Chlorkalklösung (1 g akt. Cl im Liter) 15 Minuten getaucht und 1½ Stunden an der Luft verhängt, hierauf in 1-proz. HCl gesäuert und bis zur verschwindenden Hypochloritreaktion gewässert. Die noch nassen Fasern wurden hierauf eine Viertelstunde in einer 2-promill. Natriumhyposulfitlösung zwischen 80—90° C gehalten, gründlich gewässert und bei 105° C getrocknet.

a) Ausgangsmaterial:

4,9200; 4,4020 g gaben 0,0100; 0,0088 g BaSO₄, S = 0,03; 0,03%
korrigierte Kupferzahl = 1,0.

b) Fasern nach der Oxydation:

4,6596; 4,5244 g gaben 0,0080; 0,0065 g BaSO₄, S = 0,02; 0,02%
korrigierte Kupferzahl = 4,9.

c) Fasern nach Natriumhyposulfitbehandlung:

3,9851 g; 4,8583 gaben 0,0295; 0,0356 g BaSO₄, S = 0,10; 0,11%

Viskosekunstseide wurde 1½ Stunde in einer schwach salzsauren Chlorkalklösung, enthaltend 10 g aktives Chlor im Liter, getaucht, 1 Stunde verhängt und bis zur verschwindenden Hypochloritreaktion gewässert, was in diesem Falle fast zwei Tage beanspruchte. Die Fasern hatten ihre Festigkeit nahezu ganz verloren und zeigten die enorm hohe, korrigierte Kupferzahl von 34,4. Das Material wurde der beschriebenen Behandlung mit Natriumhyposulfit unterworfen, gründlich gewässert und bei 105° C getrocknet.

6,1480; 5,7401 g gaben 0,1233; 0,1186 g BaSO₄, S = 0,28; 0,28%

Gegenüber der ursprünglichen Seide nach dem Chloren, die zwischen 0,02—0,03% S enthält, ist diese Zunahme des Schwefelgehaltes sehr ausgeprägt.

7. Über die Entwicklung von Farbstoffen auf Oxycellulose mit Hilfe von Hydrazino-naphtolsulfosäuren.

1 g 1-Hydrazino-8-naphtol-3,6-disulfosäure wurde in einem Liter Wasser unter Erwärmen gelöst und die zu untersuchende Probe in der Lösung 15 Minuten in gelindem Sieden erhalten. Die Faserprobe wurde hierauf gründlich gewässert und in Wasser eingelegt. Nachdem einige cm³ einer schwach mineral-sauren Suspension von diazotierter Naphtionsäure zugefügt worden waren, wurde das Entwicklungsbad mit Sodalösung unter Umrühren schwach alkalisch gestellt.

¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Wiederholt man die Behandlung mit Natriumhyposulfit, so treten die beschriebenen Reaktionen mit fast unverminderter Stärke wieder auf. Die Oxydation greift also nur den Hyposulfitanteil an, die Carbonylgruppen werden aber kaum oxydiert. Die Normalware zeigte keinen erhöhten Angriff.

Nach einer Viertelstunde wird die Probe gespült und heiss geseift. (Dabei entwickelt sich in einigen Fällen erst die tiefe Nuance der Färbung und der unveränderte Grund der Gewebsprobe wird gereinigt.) Die Oxycellulose erscheint violettblau gefärbt, die Hydrocellulose fast weiss.

Die Anwendung der übrigen im theoretischen Teil erwähnten Hydrazino-naphtolsulfosäuren ist ganz analog. Da die der H-Säure entsprechende Hydrazino-naphtoldisulfosäure in Wasser schwer löslich ist, lässt sie sich sehr leicht herstellen und durch Umfällen in einfacher Weise reinigen. Erwähnt sei noch, dass das der γ -Säure entsprechende Hydrazinderivat sich aus Wasser sehr leicht umkrystallisieren lässt. Es erscheint dabei in feinen prismatischen Nadeln, die sich an der Luft leicht rosa färben. Die der K-Säure entsprechende 1,8-Hydrazino-naphtol-3,5-disulfosäure ist in Wasser sehr leicht löslich. In praktischen Fällen ziehe ich die 1,8-Hydrazino-naphtol-3,6-disulfosäure den andern Derivaten vor, und zum Entwickeln hat sich diazotierte Naphtionsäure gut bewährt¹⁾.

8. Über den Einfluss alkalischer Vorbehandlungen auf den Ausfall der beschriebenen Reaktionen.

Das beschriebene Satinband wurde in einem Bade, enthaltend 10 g Seife und 2 g Soda, eine Stunde im gelinden Sieden erhalten, hierauf mehrmals in dest. Wasser von 90° C gespült und hernach gewässert.

Die bekannte Reaktion mit Fuchsin-schwefliger Säure blieb völlig aus. Ihr Ausfall scheint an eine Komponente der Oxydationsfraktion gebunden zu sein, die in warmen, selbst schwach alkalischen Bädern sehr leicht löslich ist. (Das Gesagte gilt für Viskosekunstseide, Baumwoll-Oxycellulose ist unvergleichlich viel resistenter.)

Die nach Hyposulfitvorbehandlung angewandte Turnbillsblaureaktion erschien gegenüber der unbehandelten Kontrolle sehr stark abgeschwächt bei Oxycellulose und in gleicher Intensität bei Hydrocellulose.

Die *Haller'sche* Reaktion in der Hydrosulfitvariante zeigte genau den gleichen Ausfall. Zwischen Oxy- und Hydrocellulose war durch die heisse alkalische Behandlung jeder Unterschied verschwunden.

Die Reaktion von *Fehling'scher* Lösung gab einen sehr deutlichen Ausfall beim Hydrocellulosestreifen, die beiden Oxycellulosestreifen zeigten nur eine sehr geringe Kupferoxydulabscheidung.

Der Direktion der *Société de la Viscose Suisse S.A.*, besonders Herrn *A. Dewatre*, bin ich für die Erlaubnis zur Veröffentlichung dieser Arbeit zu grossem Dank verpflichtet.

Emmenbrücke, Laboratorium der
Société de la Viscose Suisse S. A.

¹⁾ Die Hydrazinoderivate der Amino-naphtolsulfosäure lassen sich im Laboratorium, einfacher als im zitierten D.R.P. angegeben ist, so herstellen, dass man die Reduktion der diazotierten Amino-naphtolsulfosäuren in stark salzsaurer Lösung in üblicher Weise mit Zinn(II)-chlorid ausführt. Nach vollendeter Reduktion lässt man noch einige Stunden weiter rühren und wäscht die abgeschiedenen Reduktionsprodukte auf der Nutsche mit verdünnter Salzsäure aus. Die Sulfosäuren werden hierauf aus alkalischer, mit etwas Natriumsulfit versetzter Lösung durch Mineralsäuren umgefällt. Sie lassen sich auch durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser sehr gut reinigen.