

Essais de prolongation. La solution absorbante est renouvelée deux fois.

Produit	Titration normal (1 h. 30)	Titrages complémentaires	
		1 h. 30	1 h. 30
Alcool benzylique	105,7	2,14	1,33
Alcool cétylique	104,8	4,75	4,75
Linalol, éch. 1	116,1	5,10	4,90
Linalol, éch. 2	113,1	4,76	5,13

RÉSUMÉ.

La méthode imaginée par *Schryver* en vue du titrage des phénols, fondée sur le dégagement d'ammoniac au contact de l'amidure de sodium n'est pas applicable à l'évaluation des alcools. En dehors de l'hydroxyle, d'autres éléments de la molécule réagissent et les valeurs obtenues sont, de ce fait, excessives. Par contre, la méthode de *Tschugaeff-Zerewitinow*, selon la technique de *Soltys*, permet le titrage satisfaisant des alcools, dans l'espace de trente minutes.

Laboratoires Scientifiques de *L. Givaudan & Cie. S.A.*,
Vernier-Genève.

**33. Beiträge zur Kenntnis von Oxy- und Hydrocellulose (I).
Nachweis von Carboxyl- und Carbonylgruppen in Oxycellulose und
von Carbonylgruppen in Hydrocellulose¹⁾**

von Ernst Geiger.

(27. XII. 44).

Wird Cellulose durch Säuren zu Hydrocellulose oder mit Oxydationsmitteln zu Oxycellulose abgebaut, so werden im ersten Falle Carbonylgruppen, im zweiten Falle Carbonyl- und Carboxylgruppen gebildet. Durch den Nachweis dieser Gruppen lassen sich Hydro- und Oxycellulose charakterisieren.

Reaktionen der Carboxylgruppe: Die Carboxylgruppe wurde schon früh durch ihre stark gefärbten Salze mit basischen Farbstoffen nachgewiesen. *G. Witz*²⁾ bediente sich des Methylenblau für qualitative, *G. Lunge* und *J. Bébie*³⁾ für quantitative Bestimmungen. *M. Rebek*⁴⁾ verwandte Krystallviolett. Die vorliegende Untersuchung

¹⁾ Diese Arbeit wurde teilweise an der Sitzung der Sektion Schweiz des Intern. Vereins der Chemiker-Koloristen am 13. Februar 1944 in Luzern vorgetragen.

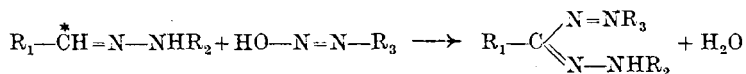
²⁾ Bulletin Rouen 1882, 448; 1883, 169.

³⁾ Z. angew. Ch. 14, 510 (1901).

⁴⁾ Koil. Z. 92, 217 (1940)

hat ergeben, dass ganz allgemein basische Farbstoffe Salze bilden, wobei ein Mol Farbstoff an eine Carboxylgruppe gebunden wird. Für den Nachweis von geschädigter Cellulose in Geweben eignen sich besonders dunkelblaue, violette und grüne Farbstoffe. Ausser den bisher angewandten Farbstoffen können noch die folgenden verwendet werden: Thiazine: *Lauth'sches Violett*; Oxazine: *Meldola-Blau* (649)¹⁾, Nilblau A (653), Muscarin (655); Diamidotriphenylmethanfarbstoffe: Malachitgrün; Triamidotriphenylmethanfarbstoffe: *Viktoriablau B* (559), *Nachtblau B* (560), *Parafuchsin* (511); Azine: *Toluylenrot*, *Safranin T* (679), *Magdalarot* (694). Die Farbe der Salze mit Muscarin und Nilblau A kann durch Kupplung des Farbstoffes mit *Echtschwarzsatz B* vertieft werden. In ähnlicher Weise können Salze mit α - und β -Naphthylamin sowie mit 1,5-, 1,6- oder 1,7-Amidonaphtol gebildet werden, deren Kupplungsprodukte mit *Echtschwarzsatz B* sehr farbkräftige Verbindungen darstellen. Ihre Farbintensität und Kontrastwirkung erreicht aber nicht diejenige der Farbstoffsalze.

Reaktionen der Carbonylgruppen: *G. Witz* (l. c.) stellte Phenylhydrazone der Oxycellulose durch Kondensation der Carbonylgruppen mit Phenylhydrazin her. *F. Müller*²⁾ fand einen farbkräftigen Nachweis durch Kupplung der Hydrazone mit Diazoniumsalzen. Auf Grund der Arbeiten von *Bamberger*, *Wislicenus* und *v. Pechmann*, die die Einwirkung von Diazoniumhydraten auf einfache Hydrazone untersuchten, muss der Reaktion folgende Formulierung gegeben werden:



*W. Wislicenus*³⁾ hat gezeigt, dass der Eintritt der Azogruppe am C*-Atom erfolgt. Er zeigte ferner, dass — zum Unterschied von Aldehyden — die von monosubstituierten Hydrazinen abgeleiteten Hydrazone der Ketone nicht mit Diazoniumverbindungen kuppeln. *Von Pechmann*⁴⁾ wies dann nach, dass die Aldehydrazone von disubstituierten Hydrazinen (Diphenyl- und Phenylbenzylhydrazin) sich nicht mit Diazoniumsalzen umsetzen.

Die vorliegende Untersuchung hat ergeben, dass Oxy- und Hydrocellulose mit 2,5,4-Dichlorphenylhydrazin-sulfosäure und mit 2,4,6-Trichlorphenylhydrazin Hydrazone bilden, welche mit Diazoniumsalzen kuppeln. Die Orthosubstitution hat weder die Kondensation noch die Kupplung verhindert. Diphenyl- und Phenylbenzylhydrazone kuppeln nicht. Die Hydrazone von Oxy- und Hydrocellulose verhalten sich also wie diejenigen von niedermolekularen Aldehyden. Da

¹⁾ Nos. von *G. Schultz*, Farbstofftabellen, 5. Aufl. 1920.

²⁾ Helv. 22, 208, 217, 376 (1939).

³⁾ B. 25, 3456 (1892).

⁴⁾ B. 27, 1679 (1894).

die Hydrazonbildung und Kupplung mit Diazoniumsalzen ein spezifischer Nachweis von Aldehydgruppen ist, muss die Carbonylgruppe von Oxy- und Hydrocellulose eine Aldehydgruppe sein.

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazin hat im Vergleich zu den bereits von *F. Müller* (l. c.) zum Nachweis von Oxycellulose vorgeschlagenen Hydrazinen grosse Vorteile. Das Hydrazon ist gelb, das aci-Nitrosalz braun gefärbt. In den meisten Fällen ist es nicht nötig, durch Kupplung mit Diazosalzen die Farbe zu vertiefen. In wässriger und alkoholischer Lösung entstehen Hydrazone, in alkoholischer Essigsäure Osazone. Die Kupplungsprodukte mit Diazoniumsalzen und die aci-Nitrosalze der Osazone sind viel farbkräftiger als die entsprechenden Verbindungen der Hydrazone. Anstatt des 2,4-Dinitrophenylhydrazins lässt sich mit Vorteil auch die p-Phenylhydrazinsulfosäure zum Nachweis der Carbonylgruppen verwenden. Das Hydrazon besitzt in diesem Falle eine Sulfogruppe, die — ähnlich wie die Carboxylgruppe — mit basischen Farbstoffen, wie z. B. *Lauth'schem* Violett, Methylblau, *Meldola-Blau*, Nilblau A und Muscarin, Salze bildet. Der gebundene Farbstoff lässt sich mit verdünnter Salzsäure abziehen und kolorimetrieren. Auf diese Weise können die Carboxylgruppen quantitativ bestimmt werden.

Die Aldehydgruppe vermag auch Metallsalze zu reduzieren. Es können saure oder alkalische Lösungen verwendet werden. Aus sauren Goldchloridlösungen schlägt sich das Gold nicht nur auf Oxycellulose, sondern auch auf ungeschädigter Cellulose nieder. Zum Nachweis von Oxycellulose sind daher saure Goldchloridlösungen nicht geeignet, dagegen bilden alkalische Auratlösungen ein günstiges Reagens. Mit alkalischen Auratlösungen reagieren in der Hitze bei einem p_H von 9,2 die freien Aldehydgruppen. Wird der p_H -Wert des Reagens auf 11,7 erhöht, so können schon bei gewöhnlicher Temperatur die Aldehydgruppen in Halbacetalbindung der Hydrocellulose nachgewiesen werden, die weiter unten näher besprochen werden. Auch fuchsin-schweflige Säure erlaubt, die freien Aldehydgruppen bei der Oxycellulose von den Aldehydgruppen in Halbacetalbindung bei der Hydrocellulose zu unterscheiden: Bei einem p_H -Wert von 1,5 reagieren die freien Aldehydgruppen, bei einem p_H -Wert von 5,5 die Aldehydgruppen in Halbacetalbindung. Für den Nachweis der freien Aldehydgruppen haben sich alkalische Silberdiamminlösungen mit geringem Ammoniaküberschuss und einem p_H von 13 am günstigsten erwiesen.

Nachweis der Carbonylgruppen in Halbacetalbindung: Die Aldehydgruppen in Halbacetalbindung sind bedeutend weniger reaktionsfähig als die freien Aldehydgruppen. *E. Knoevenagel* und *H. Busch*¹⁾ stellten Phenylhydrazone der Hydrocellulose durch Kochen in Phenylhydrazin her. *F. Müller*²⁾ erhielt das Hydrazon der p-Phenyl-

¹⁾ Cellulosech. 3, 50 (1922).

²⁾ Helv. 22, 217 (1939).

hydrazinsulfosäure durch einstündiges Kochen in einer 1-proz. wässrigen Lösung. Der p_H -Wert dieser Lösung beträgt etwa 1,5. Infolge der hohen Wasserstoffionenkonzentration tritt jedoch reichliche Neubildung von Hydrocellulose ein.

Nach den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung ist die Geschwindigkeit, mit der Hydrazine mit Hydrocellulose reagieren, eine Funktion der Wasserstoffionenkonzentration: Hydrocellulose, welche man aus Baumwolle durch Abbau mit Salzsäure herstellte, wurde während 10 Minuten in 1-proz. wässriger p-Phenylhydrazinsulfosäure gekocht. Als Pufferlösungen¹⁾ wurden Salzsäure-Natriumcitratlösungen und Natriumcitrat-Natriumhydroxydlösungen verwendet. Die in die Molekel eingetretenen Hydrazinreste bzw. Sulfogruppen, wurden mit der Reversibelmethylenblaumethode von *O. H. Weber*²⁾ bestimmt.

p_H Hydrazin- lösung	mg Methylen- blau/g	Methylen- blauzahl	CO- u. COOH- Gruppen $\times 10^{18}/g$	Umgesetzte CO-Gruppen $\times 10^{18}/g$
1,0	1,81	1090	3,43	0,32
2,0	1,81	1090	3,43	0,32
3,5	2,33	847	4,42	1,31
4,6	2,90	680	5,50	2,39
5,2	3,52	560	6,67	3,56
5,5	4,11	480	7,79	4,68
5,9	3,21	615	6,09	2,98
6,3	2,65	744	5,02	1,91
7,6	1,79	1102	3,39	0,28
Ausgangsmaterial	1,64	1203	3,11	—

Der grösste Umsatz wird also bei einem p_H von 5,5 erzielt. Werden die Kupplungsprodukte mit Echtschwarz B in bezug auf ihre Farbtiefe miteinander verglichen, so ergibt sich ebenfalls ein Maximum bei einem p_H von 5,5. Es wurde festgestellt, dass ein Zusatz von Borsäure die Bildungsgeschwindigkeit der Hydrazone erhöht. Sie hat jetzt bei einem p_H von 8,5 den grössten Wert:

p-Phenyl- hydrazin- sulfosäure g/l	Puffergemisch	p_H	T	Reak- tionsdauer in h	mg Methylen- blau/g	CO- und COOH- Gruppen $\times 10^{18}/g$	Umge- setzte CO- Gruppen $\times 10^{18}/g$
10	Freie Säure	1,5	98°	1	2,94	5,58	2,47
10	HCl-Na-citrat	5,5	18°	1	2,60	4,93	1,82
10	Na-borat-NaOH	8,5	18°	1	3,71	7,05	3,94
10	HCl-Na-citrat	5,5	18°	24	6,49	12,30	9,19
	Ausgangsmaterial				1,64	3,11	—

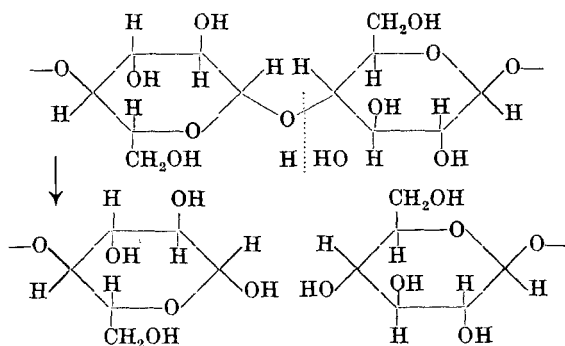
¹⁾ Die in *F. Küster, A. Thiel, Logarithmische Rechentafeln*, 46.—50. Aufl., S. 154 bis 157 beschriebenen Pufferlösungen wurden für diese und die späteren Untersuchungen angewandt.

²⁾ *J. pr. [2] 158, 33 (1941).*

Zum Nachweis der Aldehydgruppen in Halbacetalbindung stellt man also bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart von Borsäure und einem p_H von 8,5 das Hydrazon der p-Phenylhydrazinsulfosäure her und bildet mit basischen Farbstoffen die sehr farbkraftigen Farbstoffsalze. Man kann auch mit p-Nitrophenylhydrazin kondensieren und das Hydrazon mit einem Diazoniumsalz kuppeln. Dieser Nachweis ist jedoch nicht so leistungsfähig.

Um den Nachweis der wenig reaktionsfähigen Aldehydgruppen in Halbacetalbindung empfindlicher zu gestalten, wurden durch Kondensation mit Äthylendiamin oder Aminoguanidin basische Gruppen in die Molekel eingeführt. Dieselben bilden mit sauren Farbstoffen, wie Erioglaucin A (506), Alizarinsaphirol B (858), Alizarincyaningrün G (865) oder Xylenechtmarineblau B, farbkraftige Salze. 1 Aminogruppe bindet 1 Mol Farbstoff. Mit verdünnter Salzsäure kann der Farbstoff abgezogen und kolorimetrisch bestimmt werden. Auf diese Weise können die Aldehydgruppen in Halbacetalbindung quantitativ bestimmt werden. Beim Säure-Abbau der Cellulose wird auf jede aufgespaltene Bindung eine reaktionsfähige Aldehydgruppe in Halbacetalbindung gebildet. Diese ist ein Mass der aufgespaltenen Bindungen und daher auch des Molekulargewichtes¹⁾.

Die beschriebenen Reaktionen erlauben auch, Schlüsse auf die Konstitution der Hydrocellulose zu ziehen. *Ost*²⁾ (1906) hielt sie für Hydratcellulose. *K. Hess*³⁾ (1928) definierte sie als eine alkalische Modifikation der Cellulose, deren Struktur gegenüber dem Ausgangsmaterial keine Änderung erfahren hat. Demgegenüber ist zu beachten, dass bei der Hydrolyse der Cellulose durch Säuren die Cellulosekette aufgespalten wird⁴⁾. Ammoniakalische Silbersalzlösung wird in der Kälte nicht reduziert. In sauren Hydrazinlösungen tritt in der Kälte bei p_H 1—2 keine Hydrazonebildung ein. Die Carbonylgruppe kann also nicht frei sein. Die Hydrolyse besteht in der Anlagerung von H_2O an die Brückensauerstoffbindung:



¹⁾ Über die Anwendung dieser Methode als Endgruppenbestimmungsmethode wird demnächst in Gemeinschaft mit *A. Wissler* berichtet.

²⁾ *Z. angew. Ch.* **19**, 994 (1906). ³⁾ *Die Chemie der Cellulose*, Berlin (1928), S. 446.

⁴⁾ *H. Staudinger, E. Husemann, B.* **70**, 1451 (1937).

Die beiden Pyranringe bleiben erhalten. Beide enthalten 1 Carbonylgruppe in Halbacetalbindung. Die Carbonylgruppe muss eine Aldehydgruppe sein, weil sie mit Brenzcatechin-kohlensäurehydrazid¹⁾ und mit fuchsinschwefliger Säure (p_H 5,5) reagiert, und mit monosubstituierten Hydrazinen Hydrazone bildet, die mit Diazoniumsalzen kuppeln. Die Hydrocellulose kann also als eine abgebaute Cellulose mit Aldehydgruppen in Halbacetalbindung definiert werden.

Im Gegensatz zur Hydrocellulose kuppelt die Oxycellulose²⁾ direkt mit Diazoniumsalzen. Sie enthält freie Carbonylgruppen und Carboxylgruppen. Die Fähigkeit der Kupplung mit Diazoniumsalzen lässt die Anwesenheit von Ketocarbonsäuren vermuten. Im Aciditätsbereich, in welchem die Aldehydgruppen in Halbacetalbindung mit Hydrazinen reagieren, tritt auch bei der Oxycellulose ein vermehrter Umsatz ein. Lagert man bei p_H 1,5 an die freien Aldehydgruppen Blausäure an, so ist der Aldehydnachweis mit fuchsinschwefliger Säure bei dieser Acidität negativ. Bei einem p_H -Wert von 5,5 können aber wieder Aldehydgruppen nachgewiesen werden. Infolgedessen enthält auch die Oxycellulose Aldehydgruppen in Halbacetalbindung. Sie kann als eine abgebaute Cellulose mit Carboxylgruppen, freien Aldehydgruppen, Aldehydgruppen in Halbacetalbindung und Keto-
gruppen definiert werden. Das Verhältnis dieser Gruppen variiert je nach ihrer Darstellungsweise.

Experimenteller Teil.

Mitbearbeitet von *Paul Künzler*.

Nahezu 85% der gebrauchten Textilfasern sind Cellulosefasern. Während der verschiedenen Herstellungsprozesse, die zu Garnen und zu Geweben führen, können sich Hydro- und Oxycellulose bilden. Zu ihrer Erkennung sind spezifische qualitative und quantitative Nachweisreaktionen besonders wichtig. Zur Beurteilung der Güte einer Reaktion auf Hydro- und Oxycellulose ist nicht ihre Intensität massgebend, sondern der Unterschied, welcher zwischen geschädigter und ungeschädigter Cellulose erzielt wird.

I. Nachweis der Carboxylgruppen.

1) Nachweis mit basischen Farbstoffen.

a) Das Prüfmaterial wird mit 0,01-n. Salzsäure behandelt, dann während 10 Minuten in eine 0,1-proz. Lösung von basischen Farbstoffen (Methylenblau, *Lauth'sches* Violett, *Meldola-Blau*, Nilblau A, Muscarin) eingelegt, zwischen zwei Fliesspapieren abgepresst, zweimal kurz in Methylalkohol getaucht und getrocknet. Statt der Vorbehandlung mit Salzsäure kann eine 0,1-proz. Farbstofflösung in 0,1-n. Essigsäure verwendet werden.

b) Zur Verstärkung der Farbe kann der Farbstoff mit Echtschwarzsatz B gekuppelt werden: Das Prüfmaterial, welches mit Muscarin gefärbt worden war, wird während

¹⁾ *Einhorn* und *Lindenberg*, A. **300**, 135 (1898); *Einhorn* und *Escales*, A. **317**, 190 (1901).

²⁾ *Everest* und *Hall*, *J.Soc. Dyers Col.* **37**, 227 (1921); **39**, 47 (1923).

2 Stunden in eine Pufferlösung von p_H 7 eingelegt, welche pro 100 cm^3 0,1 g Echtschwarzsalz B enthält, sodann gewässert und geseift. Die tiefblaue Farbe verwandelt sich in dunkelbraun.

II. Nachweis der freien Carbonylgruppen.

2) Nachweis mit Hydrazinen.

a) Hydrazonbildung. Das Prüfmaterial wird während 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur in eine gesättigte Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 0,01-n. Oxalsäure eingelegt, gewässert, während 5 Minuten bei 50° in 0,2-proz. Seifenlösung geseift, gewässert und getrocknet. Mit den Aldehydgruppen in Halbacetalbindung tritt keine Kondensation ein.

b) Osazonbildung. Das Prüfmaterial wird während 1 Stunde in einer 0,2-proz. Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 65 cm^3 Äthylalkohol und 35 cm^3 Eisessig gekocht, mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet. Mit den Aldehydgruppen in Halbacetalbindung tritt eine ganz geringe Kondensation ein. Die Osazone sind viel stärker gefärbt als die Hydrazone. Ihre Farbe kann noch vertieft werden

α) durch Überführen in das aci-Nitrosalz durch kurze Behandlung in 0,01-n. alkoholischer Kalilauge,

β) durch Kupplung mit Diazosalzen nach 6).

c) Kondensation mit p-Phenylhydrazinsulfosäure. Man kondensiert bei p_H 2 und bildet Salze mit basischen Farbstoffen nach 1).

3) Nachweis mit fuchsinschwefliger Säure.

In 100 cm^3 destilliertem Wasser gibt man 0,19 g Parafuchsin und leitet Schwefeldioxyd bis zur Entfärbung ein (p_H 1,5). Das Prüfmaterial wird während 12 Stunden eingelegt, sodann 1 Stunde in fließendem Rohwasser gewässert, 5 Minuten bei 45° in einer 0,2-proz. Seifenlösung geseift, nochmals während 30 Minuten in fließendem Rohwasser gewässert und getrocknet.

4) Nachweis mit alkalischer Silberdiamminlösung.

In einem 100 cm^3 Messkolben werden 10 cm^3 1,0-n. $AgNO_3$ -Lösung und 50 cm^3 1,0-n. Ammoniaklösung gegeben und mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Zu 5 cm^3 dieser Lösung werden 100 cm^3 0,1-n. NaOH-Lösung zugesetzt. Das Prüfmaterial wird während 30 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur eingelegt, eine Minute gewässert, während 20 Minuten mit 0,1-n. Natriumthiosulfatlösung behandelt, während 15 Minuten gewässert und getrocknet.

5) Nachweis mit alkalischer Auratlösung.

Zu 1 cm^3 1-proz. Gold(III)-chloridlösung werden 8 cm^3 0,07-n. $CaCl_2$ -Lösung und 90 cm^3 Natriumborat-Pufferlösung vom p_H 9,2 zugesetzt. Das Prüfmaterial wird in siedender Lösung während 40 Minuten behandelt. Das Gold scheidet sich mit grauschwarzer Farbe ab.

6) Nachweis mit Diazosalzen.

Zu 100 cm^3 Pufferlösung vom p_H 7,3 werden 0,1 g Echtschwarzsalz B¹⁾ zugesetzt. Bei Verwendung von Echtblausalz B¹⁾ wird der p_H -Wert der Lösung auf 9,2, bei Variaminsalz FG¹⁾ auf 11,7 erhöht. Man behandelt das Prüfmaterial mit Variaminsalz FG während 30 Minuten, mit Echtblausalz B während 60 Minuten und mit Echtschwarzsalz B während 2 Stunden, wässert, seift bei 50° während 2 Minuten in 0,2-proz. Seifenlösung, wässert und trocknet.

¹⁾ Stabilisierte Diazoniumsalze der I. G. Farbenindustrie.

III. Nachweis der freien Carbonylgruppen und der Carbonylgruppen in Halbacetalbindung.

7) Nachweis des Äthylendiamin-Kondensationsproduktes mit sauren Farbstoffen.

Man kocht das Prüfmaterial während ½ Stunde in einer 1-m. Äthylendiaminlösung, wäscht 15 Minuten mit destilliertem Wasser und behandelt während ¼ Stunde mit einer 0,04-proz. Lösung eines in 0,01-n. Essigsäure gelösten, sauren Farbstoffes (Erioglaucin A, Alizarinsaphirol B, Alizarincyaningrün G, Xylenechtmarineblau B) bei 30—40°. Der auf ungeschädigter Cellulose aufgezogene Farbstoff wird durch Behandlung mit 0,1-n. Essigsäure abgezogen. Bei der Oxycellulose wird ein Teil der Aminogruppen durch innere Salzbildung gebunden.

8) Nachweis des Hydrazons der p-Phenylhydrazinsulfosäure mit basischen Farbstoffen.

2 g p-Phenylhydrazinsulfosäure werden in einem 100 cm³ Messkolben mit 1,0-n. NaOH-Lösung neutralisiert. Es wird mit Natriumborat-Salzsäure-Pufferlösung vom p_H 8,5 bis zur Marke aufgefüllt. Das Prüfmaterial wird während 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur eingelegt, gewässert und nach 1) mit basischen Farbstoffen behandelt.

9) Nachweis mit p-Nitrophenylhydrazin.

Man legt das Prüfmaterial bei gewöhnlicher Temperatur während 2 Stunden in eine mit p-Nitrophenylhydrazin gesättigte Natriumborat-Salzsäure-Pufferlösung vom p_H 8,5. Ist die erzielte Gelbfärbung oder die Farbe des aci-Nitrosalzes zu wenig intensiv, so wird mit einem Diazosalz nach 6) gekuppelt.

Zusammenstellung.

Reagens	p _H	T	Oxy- cellu- lose	Hydro- cellu- lose	Reak- tion
Carboxylgruppe:					
Basische Farbstoffe	7; 2,88	18°	+	—	1a, 1b
Freie Carbonylgruppen:					
2,4-Dinitrophenylhydrazin	2	18°	+	—	2a
2,4-Dinitrophenylhydrazin	3	82°	+	—	2b
p-Phenylhydrazinsulfosäure-basische Farbstoffe	2	18°	+	—	2c
Fuchsinschweflige Säure	2	18°	+	—	3
Alkalische Silberdiamminlösung . . .	13	18°	+	—	4
Alkalisches Aurat	9,2	18°	+	—	5
Diazosalze, Echtschwarzsatz B . . .	7,3	18°	+	—	6
Freie Carbonylgruppen und Carbo- nylgruppen in Halbacetalbindung:					
Äthylendiamin-saure Farbstoffe . . .	11,5	98°	+	—	7
p-Phenylhydrazinsulfosäure-basische Farbstoffe	8,5	18°	+	+	8
p-Nitrophenylhydrazin-Diazosalze . .	8,5	18°	+	+	9
Fuchsinschweflige Säure	5,5	18°	+	+	10
Alkalische Auratlösung	13,0	98°	+	+	11

10) Nachweis mit fuchsinschwefliger Säure.

Die unter 2) verwendete fuchsinschweflige Säure wird mit Natronlauge auf einen p_H -Wert von 5,5 eingestellt. Man legt das Probematerial während 12 Stunden ein und verfärbt nach 3).

11) Nachweis mit alkalischer Auratlösung.

450 cm³ 0,1-n. NaOH, 60 cm³ gesättigte Calciumhydroxydlösung und 5 cm³ 1,0-proz. Gold(III)-chloridlösung werden zum Sieden erhitzt und das Prüfmaterial während 5—7 Minuten eingelegt. In den meisten Fällen schlägt sich das Gold mit grauschwarzer Farbe nieder.

Für die Überlassung von verschiedenen Hydrazinen bin ich der *J. R. Geigy A.G.* in Basel zu Dank verpflichtet.

Chemisches Laboratorium der
Société de la Viscose Suisse, Emmenbrücke.

34. Etude critique des réactifs des cations.

14. Réactifs des cations de l'uranium

par **P. Wenger** et **R. Duckert**

(Collaboratrice Mlle **Y. Rusconi**).

(25 I 45)

Faisant suite à nos précédentes études¹⁾, nous donnons le résultat de nos recherches sur l'uranium. Le choix des réactifs que nous présentons a été effectué en nous inspirant des mêmes principes critiques que précédemment. La liste des réactifs établie par la «Commission des Réactions et Réactifs analytiques nouveaux» (Premier Rapport) nous a servi de base, de même que la bibliographie de 1937 à 1943.

Nous n'avons pris en considération que le cation uranyle O_2U^{++} , estimant que le cation tétravalent n'était pas d'un très grand intérêt analytique.

1. *Réactifs du cation uranyle dont nous ne recommandons pas l'emploi.*

Nous énumérons ci-dessous la série des réactifs que nous avons écartés au cours de nos recherches; ils sont répartis en groupes d'après leurs défauts les plus caractéristiques.

¹⁾ 13e étude, *Helv.* **28**, 274 (1945); 12e étude, *Helv.* **27**, 1839 (1944).