

Mitteilung aus dem Laboratorium für chemische Technologie
anorganischer Stoffe der Deutschen Technischen Hochschule Prag

Die Reaktion von „Oxycellulose“ (oxydierter Cellulose) mit Nessler-Reagens

Von Hugo Ditz und Friedrich Ullrich

(Eingegangen am 25. September 1936)

Die aus Cellulose durch Oxydation entstehenden „Oxycellulosen“ stellen nach der gegenwärtig meist angenommenen Auffassung Gemische von mindestens zwei Stoffen vor, von denen der eine, nicht oxydierte, mehr weniger unveränderte Cellulose ist, während der durch die Oxydation chemisch veränderte Anteil die für die „Oxycellulose“ charakteristischen Reaktionen bewirkt. Da die „Oxycellulose“ neben Hydroxylreaktionen sowohl Aldehyd- wie auch Carboxylreaktionen zeigt, so hat man sie auch als Aldehydcarbonsäure mit alkoholischem Charakter angesehen¹⁾. Wegen der mit der Bildung der „Oxycellulose“ verknüpften Zermürbung der Faser, Schwächung oder Zerstörung des Gewebes ist der Nachweis der Oxycellulose-

¹⁾ Vgl. z. B. Emil Heuser, Lehrbuch der Cellulosechemie, 2. Aufl. (1923) S. 83 ff. Der Auffassung der Oxycellulose als Gemenge von unveränderter Cellulose mit eventuell adsorbierten Produkten ihrer Oxydation (und Hydrolyse), die ihrerseits von wechselnder Zusammensetzung sein können, stehen auch ältere und neuere Ansichten gegenüber [vgl. z. B. A. M. Nastukoff, Ber. 60, 2591 (1927) und Karl Heinz Bergmann, Angew. Chem. 46, 713 (1933)], wonach die aus der oxydierten Cellulose durch Natronlauge in bestimmter Weise extrahierte Oxycellulose als einheitlicher Stoff anzusprechen wäre. Diese verschiedenen Auffassungen sowohl als auch die hinsichtlich der Bezeichnung „Aldehydcarbonsäure“ sich ergebende Frage, ob die Aldehyd- und Carboxylreaktionen der Oxycellulose durch eine in den Abbauprodukten der Cellulose enthaltene einheitliche Verbindung oder durch Gemische verschiedener Verbindungen verursacht werden, sollen hier unerörtert bleiben.

bildung bei der technischen Verarbeitung von Cellulosestoffen von praktischer Bedeutung, so zwar, daß bis in die neueste Zeit immer wieder Reaktionen zum Nachweis von „Oxycellulose“ angegeben, überprüft und empfohlen werden. Hauptsächlich basieren diese Reaktionen auf dem „Aldehyd-“ und auf dem „Säurecharakter“ der Oxycellulose.

Über einige solcher Reaktionen wurden von uns in den letzten Jahren eingehende Untersuchungen durchgeführt, die sich z. T. auf bereits bekannte Reaktionen, welche hinsichtlich ihres Reaktionsverlaufes, ihrer Empfindlichkeit und ihres Chemismus studiert wurden, erstreckten. Andererseits wurden auch bisher nicht bekannte Reaktionen der Oxycellulose aufgefunden und in der gleichen Richtung geprüft. In der vorliegenden Abhandlung sollen zunächst die Ergebnisse von Untersuchungen über die Reaktion von Oxycellulose mit Nessler-Reagens mitgeteilt werden.

Die bisherigen Veröffentlichungen über die Reaktion von Oxycellulose mit Nessler-Reagens und ihre Anwendung in der Textilpraxis

Gelegentlich von Versuchen über die Einwirkung von Ammoniumpersulfatlösungen auf Cellulose hat der eine von uns¹⁾ bei der Untersuchung der dabei unter bestimmten Verhältnissen entstehenden oxydierten Cellulose eine neue Reaktion für den Nachweis von Oxycellulose mittels Nessler-Reagens aufgefunden, indem bei dessen Einwirkung auf die oxycellulosehaltigen Produkte bei gewöhnlicher Temperatur eine gelbe oder bräunliche, in kurzer Zeit in Grau übergehende Färbung sich ergab. Ebenso wie die mittels Persulfat erhaltene Oxycellulose zeigte auch Chlorkalkoxycellulose das gleiche Verhalten. Die Geschwindigkeit der Reaktion bzw. die Intensität der schließlich auftretenden Graufärbung war um so größer, je intensiver die Gelbfärbung war, welche die oxycellulosehaltigen Produkte beim Erwärmen mit 0,1 n-Alkalilauge gaben. Die schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch eintretende Reduktion von Nessler-Reagens wurde, da eine Anzahl von

¹⁾ H. Ditz, Chem.-Ztg. **31**, 833, 844, 857 (1907); dies. Journ. [2] **78**, 343 (1908). Vgl. auch H. Ditz, Ztschr. angew. Chem. **40**, 1476 (1927).

Aldehyden sich in ähnlicher Weise verhalten, auf den „Aldehydcharakter“ der Oxycellulose zurückgeführt.

In einer Arbeit „Beiträge zur Kenntnis der Cellulose“ von C. Piest¹⁾, in der eine in verdünnter Natronlauge unlösliche α -Oxycellulose von einer darin löslichen β -Oxycellulose unterschieden wird, wurde zur Unterscheidung des Reduktionsvermögens derselben auch das Verhalten zu Nessler-Reagens herangezogen²⁾. In der Folge blieb zunächst diese Reaktion mit Nessler-Reagens zumindest in der Zeitschriftenliteratur unbeachtet, obgleich in dem bekannten Buch von Carl G. Schwalbe (Die Chemie der Cellulose 1911) bei Besprechung der Ergebnisse der Arbeiten von Ditz auch diese Reaktion angegeben und erörtert wird. Erst in den letzten Jahren ist eine Reihe von Arbeiten erschienen, aus denen hervorgeht, daß die Reaktion mit Nessler-Reagens schon seit längerer Zeit zum Nachweis von Oxycellulose bzw. von Bleichschäden Anwendung gefunden hat.

Um festzustellen, ob eine Bleichware einwandfrei ist, empfiehlt Alfred Schmidt³⁾ die Reaktion mit Nessler-Reagens, über deren Ursprung und Verwendbarkeit er sich, wie folgt, äußert: „Ich wurde darauf schon im Jahre 1914 von Herrn Dr. W. Kind, Sorau, hingewiesen und habe sie seitdem in sehr vielen Fällen mit bestem Erfolg angewendet.“ Über die Beurteilung der Probe auf Grund der Prüfung wird bemerkt: „Tritt eine leichte Gelbfärbung der betropften Stelle ein, so ist das bereits ein Zeichen, daß die Behandlung, meist beim Chlören, fehlerhaft war und die Faser bereits angegriffen ist. Wird die Färbung stärker oder geht sie mehr nach Orange, das sich in kurzer Zeit in Grau verwandelt, dann ist die Faser stärker angegriffen und die Ware zu beanstanden.“ Schmidt hebt schließlich hervor, daß die Probe in wenigen Minuten ausführbar ist, man in kurzer Zeit eine große Übung in der

¹⁾ C. Piest, Ztschr. angew. Chem. 26, 24 (1913).

²⁾ Die von Ditz über das Verhalten von Oxycellulose zu Nessler-Reagens gemachten Beobachtungen werden in dieser Veröffentlichung nicht erwähnt, doch ist in einer früheren Arbeit von Piest [Ztschr. angew. Chem. 23, 1009 (1910)] unter Hinweis auf das Zentralblattreferat der Arbeit bemerkt, daß Ditz aus dem Verhalten der Oxycellulose gegen Nessler-Reagens auf deren Aldehydecharakter schließt.

³⁾ A. Schmidt, Melliands Textilber. 11, 368 (1930).

Beurteilung bekommt und das Verfahren gegenüber den quantitativen Methoden billiger und nicht weniger sicher ist.

Da die für den Nachweis von Oxycellulose auf Baumwolle angewendete alkalische Silberthiosulfatlösung (Harrison 1912) bei Viscose- und Nitroseide nicht verwendet werden kann, empfiehlt O. S. Rhodes¹⁾ die Verwendung der von Ditz (1907) zuerst beobachteten Reduktion von Nessler-Reagens durch Oxycellulose. Infolge ihrer hohen Alkalität soll die übliche Nessler-Lösung die Viscoseseide beim Kochen vollständig zum Zerfallen bringen, weshalb er die Benutzung einer weniger alkalischen Lösung für den Nachweis von überbleichter Kunstseide, zur Unterscheidung von Viscose- und Kupferseide und auch zum Nachweis von Oxycellulose auf Baumwolle vorschlägt. In einer von Erich Baur²⁾ veröffentlichten Arbeit „Nachweis von Bleichschäden“ wird zunächst allgemein bemerkt, daß die alkalischen Lösungen von Kupfer-, Silber- und Quecksilbersalzen durch Oxycellulose reduziert werden, die richtige Deutung der Reaktion mit diesen Reagenzien aber voraussetzt, daß die Ware frei von dextrin- und stärkehaltigen Appreturen sowie von natürlichen Verunreinigungen, wie Pektinen ist, weil diese ebenso reduzierend wirken. Unter Hinweis auf die erstmalige Beobachtung des einen von uns wird bemerkt: „Oxycellulosehaltige Waren geben mit Nessler-Reagens eine Gelbfärbung, welche bei stärkerer Schädigung über Orange nach Braun und schließlich nach Grau umschlägt. Die Reaktion ist sehr scharf und tritt in ganz kurzer Zeit schon in der Kälte, rascher beim Kochen ein. — Bei der Verfärbung von Gelb nach Grau ist noch zu beachten, daß Alkali allein auf überbleichter Ware eine Gelbfärbung hervorrufen kann. Die konz. Lösung kann für den Verbrauch noch bis auf das Dreifache verdünnt werden.“ Auf Veranlassung von W. Kind hat Baur vergleichsweise Versuche mit Nessler-Reagens und der von Rhodes vorgeschlagenen Lösung³⁾ durchgeführt. Mit Chlorlauge ge-

¹⁾ O. S. Rhodes, Journ. of the Textile Inst. **20**, 55 (1929).

²⁾ E. Baur, Der Textilchemiker und Colorist, Beilage zur Deutschen Färberzeitung **10**, 46 (1929).

³⁾ 8 g KJ und 10 g rotes HgJ₂ in 50 ccm Wasser werden mit 500 ccm 3 n-NaOH versetzt und nach Stehenlassen über Nacht durch Glaswolle filtriert. Das übliche Nessler-Reagens [vgl. Berl-Lunge,

bleichter Baumwollstoff ergab je nach der Bleichdauer beginnend mit hellgelber Färbung schließlich (bei entsprechend langer Bleichdauer) Graufärbung. Erwärmen war zur Erkennung der Schädigungen nicht notwendig, das von Rhodes modifizierte Reagens erwies sich als etwas empfindlicher als Nessler-Reagens. Für die Prüfung von geschädigter Viscosekunstseide (für diesen Zweck wurde von Rhodes seine Lösung an Stelle von gewöhnlichem Nessler-Reagens empfohlen) fand Baur keinen auffälligen Unterschied bei vergleichsweiser Durchführung der Reaktion.

In einer Arbeit von M. Münch¹⁾ „Wandlungen in der Bleichereitechnik“ wird hinsichtlich der Überwachung der Bleichbetriebe durch Kontrolle des Bleichgutes darauf hingewiesen, daß die bekannten quantitativen Methoden Zeit erfordern und nur eine Prüfung eines winzigen Teiles des Bleichgutes zulassen, während bei der qualitativen Prüfung mit Nessler-Reagens (wobei auf die Arbeit von A. Schmidt verwiesen wird) in wenigen Sekunden eine Beurteilung möglich ist. „Diese Prüfung hat sich im Betrieb gut bewährt, ist aber nicht anwendbar, wenn kalt mit Hypochlorit oder mit Superoxyd gebleicht wird. In solchen Fällen enthält das unversehrte Gewebe noch Substanzen reduzierender Natur, die eine positive Reaktion mit Nessler-Reagens vortäuschen“.

H. Sommer und H. Markert²⁾ haben die verschiedenen Methoden zum Nachweis chemischer Schädigung von Cellulose und darunter auch die Reduktionsmethoden geprüft und äußern sich, wobei auf eine Zusammenstellung der bekannten Verfahren in einer vorausgehenden Arbeit von Sommer verwiesen wird, über die Reaktion mit Nessler-Reagens in nachstehender Weise: „Nessler-Reagens spricht ebenfalls nur bei stärkerer Schädigung an. Normale Cellulose färbt sich hierbei gelb, Oxycellulose graugelb, Photocellulose dunkelgrau, Hydrocellulose mehr gelb-orange. Durch Nachbehandeln mit verdünnter Essigsäure wird

Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., Bd. II/1 (1932) 197], das auch wir verwendet haben, wird aus 10 g HgJ₂, 5 g KJ, 20 g NaOH und 100 ccm Wasser hergestellt.

¹⁾ M. Münch, Ztschr. f. ges. Textilind. **34**, 289, 323, 338 (1931).

²⁾ H. Sommer und H. Markert, Monatsschr. Textilind. **46**, 132, 173 (1931).

das normale Gewebe farblos, die geschädigten Stellen erscheinen gelb“¹⁾.

In den letzten Jahren hat Robert Haller in z. T. mit Fritz Lorenz veröffentlichten Arbeiten²⁾ die Ergebnisse von Untersuchungen über den Nachweis von Oxycellulose (oxydierter Cellulose) und über andere, die Bildung und die chemische Natur der Oxycellulose betreffenden Fragen mitgeteilt. Z. T. sind diese Arbeiten ausführlich auch in der Dissertation von Fritz Lorenz³⁾ behandelt, in deren allgemeinem Teil u. a. die Eigenschaften der Oxycellulose und die Methoden zu ihrer Bestimmung, darunter auch die Reduktionsfähigkeit gegenüber Metallsalzen mit eingehender Berücksichtigung der Literatur kritisch besprochen werden. Über die Reaktion mit Nessler-Reagens wird S. 12 folgendes gesagt: „Witz⁴⁾ beobachtete unter anderem, daß seine Oxycellulosen sich durch Nessler-Reagens intensiv orange färbten⁵⁾. Die von Ditz⁶⁾ durch Oxydation von Baumwolle mit Persulfatlösungen erhaltenen Produkte reduzieren nach einiger Zeit zu grauem metallischen Quecksilber. Da eine große Anzahl aliphatischer Aldehyde eine ähnliche Reduktionswirkung auf Nessler-Reagens ausübt, sah sich Ditz veranlaßt, dieses Verhalten der Oxycellulose auf ihren Aldehydcharakter zurückzuführen. Es ist wohl der leichten Ausführbarkeit der Reaktion zuzuschreiben — es genügt ein einfaches Betupfen des Prüflings in der Kälte — daß sie als qualitative Probe auf Oxydationsschäden in der Textilpraxis

¹⁾ Erwähnt sei auch eine Angabe von Rinoldi [Boll. Laniera 49, 185 (1935); Chem. Zentralbl. 1935, II, 3327], wonach zum Nachweis der beginnenden Zersetzung von Baumwolle die Probe in verdünntes Nessler-Reagens eingelegt und nach 10 Minuten mit Wasser nachgewaschen werden soll; Gegenwart von Oxycellulose bewirkt Gelbfärbung.

²⁾ R. Haller u. F. Lorenz, Helv. chim. Acta 26, 1165; Mellians Textilber. 14, 449 (1933), vgl. auch Haller, Mellians Textilber. 12, 257, 517 (1931).

³⁾ F. Lorenz, Beiträge zur Kenntnis der oxydierten Zellulose, Editions „Alsatia“ St. Louis 1932. Herr Prof. Haller hatte die Freundlichkeit, dem einen von uns ein Exemplar dieser Dissertation zu überlassen, wofür wir ihm auch an dieser Stelle danken möchten.

⁴⁾ Bull. Rouen 1883, 231.

⁵⁾ Vgl. diesbezüglich die Bemerkungen im letzten Abschnitt der vorliegenden Abhandlung.

⁶⁾ Dies. Journ. 78, 343 (1908).

eine ziemliche Verbreitung erlangt hat.“ Nun werden die oben besprochenen Veröffentlichungen von Schmidt, Rhodes und Baur kurz erwähnt.

Wie aus der vorstehenden Besprechung der einschlägigen Literatur hervorgeht, ist die von dem einen von uns erstmalig beobachtete Reaktion der Oxycellulose mit Nessler-Reagens als qualitative Probe auf Oxydationsschäden (Bleichschäden) wiederholt empfohlen worden und hat, wie angegeben, eine ziemliche Verbreitung in der Textilpraxis erlangt. Auffallenderweise sind aber die Angaben über die zweckmäßige Art der Durchführung der Reaktion und die Deutung der bei Durchführung der Reaktion eintretenden Färbungen für die praktische Beurteilung der Bleichschäden nicht immer übereinstimmend. Wir haben daher einige dieser Angaben überprüft und die dabei gemachten Beobachtungen veranlaßten uns, den Einfluß verschiedener Faktoren auf den Verlauf und die Empfindlichkeit der Reaktion zu untersuchen, um schließlich zu versuchen, einen Einblick in den bisher kaum näher studierten Chemismus des Reaktionsverlaufes zu gewinnen.

Herstellung des Versuchsmaterials und Charakterisierung der verwendeten Oxycellulosen

Ein rohes Baumwollgewebe (Kette 20 Fäden/cm, Schuß 22 Fäden/cm) wurde nach Vorbehandlung mit einem frischen Malzauszug, Auswaschen, wiederholtem Auskochen mit 2%iger Natronlauge, nachfolgendem Auswaschen mit Wasser, 0,5%iger Schwefelsäure und destilliertem Wasser (gebäuchtes Gewebe A), mit einer Natronbleichlauge (mit etwa 2,7% bleichendem Chlor) getränkt, abgequetscht und in einer Kohlendioxidatmosphäre 14 Stunden lang liegen gelassen. Das gebleichte (bzw. überbleichte) Produkt wurde mit Wasser gewaschen, mit 0,5%iger Salzsäure abgesäuert, mit destilliertem Wasser bis zur Chlorfreiheit des Waschwassers gewaschen und getrocknet. Mit dieser Oxycellulose I wurden eine Anzahl von Versuchen durchgeführt. Da das Material hierfür aufgebraucht wurde und beim weiteren Gang der Untersuchung es notwendig war, Oxycellulosen verschiedenen Bleichgrades zu verwenden, wurde eine Anzahl weiterer Oxycellulosen hergestellt und deren Reduktionswert durch Bestimmung der „Kupferzahl“ charakterisiert.

Das in der früher angegebenen Weise gebäuchte Material (73 × 64 qcm des Gewebes im Gewichte von etwa 57 g) wurde in Streifen von etwa 6—7 g mit Bleichlösungen (Natronbleichlauge) verschiedener Konzentration imprägniert, ab-

gequetscht, je $\frac{1}{4}$ Stunde in einer Kohlendioxydatmosphäre belassen, hierauf mit Wasser gewaschen, mit 0,5%iger Salzsäure abgesäuert, mit destilliertem Wasser bis zur Chlor- und Säurefreiheit (gegen Methylorange) des Waschwassers gewaschen und an der Luft getrocknet.

Schließlich wurden von einem anderen in der gleichen Weise vorbehandelten, gebäuchten Baumwollgewebe (Gebäuchtes Gewebe B; Kette 24 Fäden/cm, Schuß 22 Fäden/cm) je 50 g in Natronbleichlauge (mit 2,75 g Bleichchlor/100 ccm) 10 Minuten lang eingelegt, das Gewebe ausgequetscht und in ein großes Pulverglas, in das Kohlendioxyd eingeleitet wurde, während bestimmter Zeiten eingelegt. Hierauf wurde wieder mit Wasser, 0,5%iger Salzsäure und destilliertem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Von diesen (mit 6, 7, 8 bezeichneten) Oxycellulosen sowie auch vom gebäuchten Material wurden wieder die Kupferzahl und der Feuchtigkeitsgehalt der lufttrockenen Proben ermittelt.

In der nachstehenden Tab. 1 sind die durch ihre Darstellung und die Kupferzahl charakterisierten „Oxycellulosen“ sowie die Kupferzahl der gebäuchten (nicht gebleichten) Gewebe, von einigen Produkten auch der Wassergehalt der lufttrockenen Proben zusammengestellt.

Verhalten der Oxycellulose verschiedenen Bleichgrades zu Nessler-Reagens

Das Nessler-Reagens wurde nach der in Berl-Lunges Untersuchungsmethoden¹⁾ angegebenen Vorschrift hergestellt. Es ist von blaßgelber Farbe.

Bei der Prüfung der Oxycellulose I wurden etwa 1 qcm des Gewebes mit 1 Tropfen Reagens betupft. Innerhalb 15 Sek. trat über Orange-Braunrot-Graubraun eine intensive grauschwarze Färbung ein. Die bei der stark oxydierten Oxycellulose I beobachtete rasch eintretende Farbänderung sowie die z. T.

¹⁾ Berl-Lunge, Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., Bd. II/1, 1932, S. 197. Die Herstellungsvorschrift stammt nach der Angabe in der 7. Aufl. von L. W. Winkler [Chem.-Ztg. 23, 1, 541 (1899)]. Über die Zusammensetzung des Reagens vgl. auch S. 170, Fußnote 3).

Tabelle 1

Bezeichnung des Materials	g bleich. Chlor in 100 ccm d. Bleichlauge ¹⁾	Dauer der CO ₂ -Einwirkung ¹⁾ Std.	Kupferzahlen ¹⁾ (Mittelwerte aus 2 Bestimmungen) luft-trock. Subst.	Feuchtigkeit im luft-trockenen Material
Gebäuchtes Material A	—	—	0,09	nicht bestimmt
Oxycellulose 1	2,7	14	nicht bestimmt	
Oxycellulose 1	0,273	$\frac{1}{4}$	0,14	
Oxycellulose 2	0,546	$\frac{1}{4}$	0,44	
Oxycellulose 3	0,819	$\frac{1}{4}$	0,56	
Oxycellulose 4	1,64	$\frac{1}{4}$	3,22	
Oxycellulose 5	2,73	$\frac{1}{4}$	4,15	5,92 % 5,36 % 5,30 % 5,46 %
Gebäuchtes Material B	—	—	0,083	
Oxycellulose 6	2,75	$\frac{1}{4}$	0,80	
Oxycellulose 7	2,75	1	6,18	
Oxycellulose 8	2,75	14	4,96	

auseinandergehenden Literaturangaben über die Empfindlichkeit der Reaktion und über ihre Deutung für die Beurteilung der Bleischäden, machten es wünschenswert, die bei der Einwirkung von Nessler-Reagens eintretenden zeitlichen Farbänderungen in Abhängigkeit von dem Oxydationsgrad

¹⁾ Die Vorbehandlung des Baumwollgewebes und die Herstellung der Hypochlorit-Oxycellulose erfolgte (mit kleinen Abänderungen) in ähnlicher Weise, wie sie von F. Lorenz (Dissert. a. a. O. S. 12) beschrieben wird. Eine reproduzierbare Herstellung der Oxycellulose mit durch die Kupferzahl charakterisiertem Reduktionsvermögen in Abhängigkeit von dem Konzentrationsgrad der Lauge bzw. der Dauer der Kohlendioxydeinwirkung war übrigens auf diesem Wege nicht möglich. Das dürfte vor allem damit zusammenhängen, daß die Entfernung des Überschusses der Bleichlauge von dem damit imprägnierten Gewebe, die bei den Oxycellulosen 1—5 durch Auswringen mit der Hand, bei den Oxycellulosen 6—8 durch Ausquetschen der Gewebe zwischen Porzellanplatten erfolgte, sich kaum in stets gleicher Weise ausführen läßt. Die einzelnen gebleichten bzw. überbleichten Produkte dürften auch nicht ganz einheitlich sein. Die Bestimmung der Kupferzahl erfolgte nach der von Wenzl angegebenen Ausführungsform (Berl-Lunge, Untersuchungsmethoden, 8. Aufl. Bd. V, 1934, S. 548). Für den gedachten Zweck, die Reaktion mit Nessler-Reagens (und in der Folge auch andere Oxycellulosereaktionen) in Abhängigkeit von der Kupferzahl zu charakterisieren, war die Übereinstimmung der Einzelbestimmungen, aus denen die Mittelwerte berechnet wurden, ausreichend, z. B. für das gebäuchte Gewebe B: 0,081 bzw. 0,085, für Oxycellulose 8: 5,06 bzw. 4,85.

bzw. dem Reduktionswert (der Kupferzahl) der Oxycellulose zu prüfen.

In der nachstehenden Tabelle sind die Ergebnisse der in gleicher Weise durchgeführten Prüfung des gebäuchten Materiales A und der Oxycellulosen 1—5 (mit verschiedener Kupferzahl) angegeben.

Tabelle 2

Bezeichnung des Materials	Kupfer- zahl	Beobachtete Färbungen mit Nessler-Reagens ¹⁾		
		a) nach 1 Min.	b) nach 30 Min.	c) nach 48 Stdn.
Geb. Gewebe A	0,09	ganz schwach gelblich	gelblich	gelblich
Oxycellulose 1	0,14	gelb	hell orange	orange gelb
Oxycellulose 2	0,44	hell orange	orange	grünlich gelb
Oxycellulose 3	0,56	orange	orange mit hell- grauem Rand	hellgrau
Oxycellulose 4	3,22	über Orange nach Braun	graubraun mit grauem Rand	grau
Oxycellulose 5	4,15	über Orange nach Braun mit grauem Rand	dunkelgrau	dunkelgrau

Ob die schwach gelbliche Färbung beim ungebleichten Gewebe A auch auf einen (gemäß der Kupferzahl 0,09) sehr geringen Gehalt an „Oxycellulose“ (vielleicht während der Vorbehandlung durch Luftoxydation entstanden) oder auf geringe Reste von reduzierend wirkenden Substanzen in dem vorbehandelten Gewebe zurückzuführen ist, soll zunächst unerörtert bleiben²⁾. Die bei der Oxycellulose 1 zuerst auftretende Gelbfärbung, die auch bei den stärker gebleichten Produkten unmittelbar nach dem Betupfen zu beobachten war, könnte außer durch die Eigenfarbe des Reagens bei den stärker überbleichten

¹⁾ Bei a) und b) waren die Proben bei der Beobachtung der Färbung feucht, bei c) nach 48 Stunden ausgetrocknet. Die nach 48 Stdn. beobachteten Färbungen zeigten beim Befeuchten eine sehr merkbare Vertiefung.

²⁾ Auch die blaßgelbe Eigenfärbung des Nessler-Reagens könnte hier von Einfluß sein. Daß die anfänglich ganz schwach gelbliche Färbung sich nach längerer Zeit etwas vertieft (gelblich), könnte a priori mit Wasserverdunstung oder Aufnahme von Ammoniakspuren aus der Laboratoriumsluft zusammenhängen. Vgl. die später auf Grund der in der Folge durchgeführten Versuche gegebene Deutung.

Produkten auch durch die Wirkung der im Reagens enthaltenen Natronlauge (etwa 20% ig) beeinflußt werden. Dahin gehende Versuche werden später angeführt¹⁾.

Der Übergang von Gelb in Orange war schon bei einer Kupferzahl von 0,14, allerdings erst nach 30 Minuten, zu beobachten. Bei höherer Kupferzahl, 0,44, trat die Orangefärbung schon innerhalb einer Minute auf, und bei einer Kupferzahl von 0,56 ging die anfängliche Orangefärbung in der Zeit von 30 Minuten z. T. (an den Rändern) in Grau über, um erst nach längerer Zeit vollständig grau zu werden. Nach der zitierten Angabe von Alfred Schmidt (a. a. O.) wäre beim Übergang der Färbung nach Orange, das sich in kurzer Zeit in Grau verwandelt, die Faser stark angegriffen und die Ware zu beanstanden. Bei den Oxycellulosen 2 und 3 war schon nach 1 Min. die Orangefärbung zu beobachten, woraus aber zunächst nicht gefolgert werden soll, daß die nach Schmidt zu beanstandende Ware eine Kupferzahl von etwa 0,5 aufweisen müßte²⁾.

¹⁾ Auch nach Baur (a. a. O.) kann Alkali allein auf überbleichter Ware Gelbfärbung hervorrufen. Die Reaktion von Oxycellulose beim Kochen mit Alkalilauge (goldgelbe Färbung) ist seit langem bekannt und tritt schon bei 0,1 n-Lauge ein.

²⁾ Bei vergleichsweiser qualitativer Prüfung war gegenüber dem gebücheten Material eine merkliche Abnahme der Festigkeit der Gewebe bei den Oxycellulosen 2 und 3 nicht zu beobachten. Quantitative Messungen haben wir nicht durchgeführt. In dem Buch von Charles D'orée, *The Methods of Cellulose Chemistry*, 1933, S. 126, wird (unter Hinweis auf eine Veröffentlichung von Clifford) bemerkt, daß die Reduktion von Nessler-Reagens für Produkte mit niedrigerer Kupferzahl als 1 nicht mehr sehr empfindlich sei. Die Beurteilung der Empfindlichkeit der Reaktion wird allerdings auch von der für den Bleichgrad als charakteristisch anzusehenden Färbung oder Farbstufe abhängen. Wir haben z. B. bei Oxycellulose 2 schon nach 1 Minute eine hellorange, bei der Oxycellulose 3 (mit der Kupferzahl 0,56) eine orange Färbung beobachtet und bei der Oxycellulose 6 (mit der Kupferzahl 0,80, vgl. die nachfolgende Tab. 3) die Farbänderung gelb, orange, dunkelorange innerhalb einiger Sekunden beobachtet, was zunächst dafür sprechen würde, daß auch bei weit niedrigerer Kupferzahl als 1 die Reaktion gemäß den beobachteten Färbungen empfindlich ist. Wie aus dem folgenden Abschnitt der Arbeit hervorgeht, werden die Farbänderungen durch die bei der Reaktion stattfindenden chemischen Vorgänge bzw. die entstehenden Zwischenprodukte beeinflußt und der zeitliche Verlauf dieser Vorgänge kann nun von der Art der Ausführung der

In der nachstehenden Tab. 3 sind die Prüfungsergebnisse beim Tüpfeln mit einer anderen in gleicher Weise hergestellten Nessler-Lösung bei dem gebäuchten Material B und den Oxycellulosen 6—8 angegeben.

Tabelle 3

Bezeichnung des Materials	Kupferzahl	Beobachtete Färbungen mit Nessler-Reagens
Gebäuchtes Material B	0,083	Schwach gelblich, innerhalb weniger Sekunden in tieferes Gelb übergehend; auch nach 1 Stunde und 24 Stunden gelb
Oxycellulose 6	0,80	Gelb, orange, dunkelorange innerhalb einiger Sekunden; nach 1 Stunde sowie nach 24 Stunden braunorange
Oxycellulose 7	6,18	Gelb, orange, braun, nach 1 Minute dunkelbraun, nach 6 Minuten schwarz, ebenso nach 1 Stunde und 24 Stunden
Oxycellulose 8	4,96	Verhält sich so wie Oxycellulose 7

Es wurde auch der Einfluß des NaOH-Gehaltes der Lösung auf die anfängliche Färbung in der Art geprüft, daß die Proben mit 20%iger NaOH betupft wurden, wobei beim gebäuchten Gewebe B und bei Oxycellulose 6 nach einer halben Minute noch keine Färbung, dagegen bei Oxycellulose 7 und 8 eine gelbe Färbung, ohne merkliche Veränderung nach 24 Stdn., zu beobachten war.

Bei dem gebäuchten Gewebe ist demnach die anfängliche schwache Gelbfärbung wohl auf die Eigenfarbe des Reagens zurückzuführen, während sie bei den stärker gebleichten Produkten auch durch das im Reagens enthaltene NaOH beeinflußt werden kann. Die weitere Vertiefung der Gelbfärbung und ihre Veränderung nach Orange, Braun, Grau stehen mit den im nächsten Abschnitt behandelten, im Verlauf der Reaktion stattfindenden chemischen Vorgängen im Zusammenhang.

Die chemischen Vorgänge bei der Reaktion der Oxycellulose mit Nessler-Reagens

Wie schon einleitend erwähnt, wurde die durch Oxycellulose bei gewöhnlicher Temperatur eintretende Reduktion des Nessler-

Probe, wie z. B. von der Menge, der Zusammensetzung und Konzentration des aufgebrachtten Reagens, also auch davon, ob das Gewebe lufttrocken oder feucht geprüft wird usw., abhängen.

Reagens, da verschiedene Aldehyde eine ähnliche Reduktionswirkung ausüben, auf den „Aldehydcharakter“ der Oxycellulose zurückgeführt¹⁾. Die bei stärker oxydierter Cellulose mehr oder minder rasch auftretende Graufärbung ist zweifellos auf gebildetes metallisches Quecksilber zurückzuführen. Die zu beobachtenden Zwischenfärbungen Gelb, Orange, Braun in verschiedenen Nuancen, die bei schwächer oxydierten Produkten z. T. auch als Endfärbungen auftreten können, weisen auf durch Zwischenreaktionen gebildete Zwischenprodukte hin. Als solches kommt wohl zunächst das durch Reduktion aus dem Kaliummercurijodid bzw. Mercurijodid entstehende Mercurojodid in Betracht.

Nach Untersuchungen von Maurice François²⁾, der ein Verfahren zur Darstellung von reinem Mercurojodid angegeben hatte, weisen nur die rein gelben Produkte den richtigen Jodgehalt des Mercurojodids auf, während die im Handel auch vorhandenen grünlichen Präparate freies Quecksilber enthalten³⁾. Diese gehen mit verdünnter Salpetersäure in reines Gelb über, indem Quecksilber sich löst. Ferner läßt sich die grüne Farbe durch Behandlung mit einer kalt gesättigten Lösung von Mercurijodid in Kaliumjodidlösung in eine gelbe überführen, indem das freie Hg durch Einwirkung des Hg_2J_2 in Hg_2J_2 umgewandelt wird. Er konnte schließlich feststellen, daß das Hg_2J_2 sich unter dem Einfluß verschiedener Lösungen und besonders bei Einwirkung von Kaliumjodidlösung leicht in Hg und HgJ_2 zersetzt. Diese Zersetzung ist bei überschüssigem KJ vollständig. Ist Hg_2J_2 in größerer Menge vorhanden, so ist die Zersetzung unvollständig und es verbleibt ein gelbgrünes, aus einer Mischung von Hg_2J_2 und Hg bestehendes Pulver. Auch wurde der Vor-

¹⁾ Vgl. H. Ditz, Dies. Journ. (2) 78, 351 (1908); dort wird das Verhalten von Formaldehyd, Acetaldehyd, Benzaldehyd, Orthonitrobenzaldehyd, aldehydhaltigem Äther usw. zum Vergleich herangezogen.

²⁾ Maurice François, J. pharm. chim. 6, 529 (1897); 10, 16 (1899), nach Chem. Zentralbl. 1898, I, 236; 1899, II, 235.

³⁾ Daß reines Mercurojodid nicht grün, sondern gelb ist, wurde übrigens schon von A. Stromann, Ber. 20, 2818 (1887) festgestellt. Auch er gab eine Methode zur Darstellung von reinem gelben Mercurojodid an, dessen Reinheit durch die Jodbestimmung sichergestellt wurde; er erwähnt ferner, daß Mercurojodid durch Kaliumjodid in der Kälte grün, beim Erwärmen schwarz gefärbt wird.

gang bei der Einwirkung einer mit HgJ_2 gesättigten Kaliumjodidlösung auf metallisches Quecksilber von ihm näher untersucht. Schließlich wird darauf hingewiesen, daß das Nessler-Reagens metallisches Quecksilber unter Bildung von Hg_2J_2 energisch angreift¹⁾.

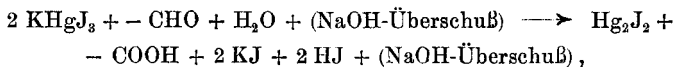
Die letzterwähnte Angabe führte zunächst zu der Annahme, daß die Bildung von gelbem Hg_2J_2 aus HgJ_2 und Hg auch im alkalischen Medium, das für die Reduktionswirkung der Oxycellulose gegeben sein muß, eintreten kann. Damit in Übereinstimmung konnten wir beobachten, daß die durch Tüpfeln mit Nessler-Reagens schwarz gefärbte Oxycellulose 7 (vgl. Tab. 3) durch Behandeln mit überschüssigem Nessler-Reagens sich gelb färbte, während die beim erstmaligen Tüpfeln nicht mit dem Reagens in Berührung gekommenen ungefärbten Randzonen sich nunmehr grauschwarz färbten. Das bereits ausgeschiedene Quecksilber reagiert mit dem KHgJ_3 bzw. HgJ_2 des Nessler-Reagens unter Bildung von gelbem Hg_2J_2 , während in der Randzone bei Abwesenheit von überschüssigem Reagens wieder durch Reduktion Quecksilber zur Ausscheidung kommt. Damit würde auch eine Erklärung für die beobachteten verschiedenfarbigen Ringe (vgl. z. B. in Tab. 2 das Verhalten der Oxycellulosen 3, 4 und 5) gegeben sein, wobei im mittleren Teile, wo der Tropfen beim Tüpfeln aufgegeben wird und das Reagens im Überschuß vorliegen kann, die Graufärbung später als in der Randzone bzw. bei schwächer oxydiertem Material überhaupt nicht erscheint²⁾.

Darnach läßt sich für den Reaktionsverlauf bei der Einwirkung von Nessler-Reagens auf Oxycellulose mit einigem Vorbehalt folgendes aussagen: Die beim Tüpfeln zunächst auftretende blaßgelbliche Färbung rührt von der Eigenfarbe des

¹⁾ Über die Ergebnisse von Untersuchungen über die Einwirkung von Kaliummercurijodidlösungen verschiedener Konzentration auf metallisches Quecksilber sowie über den umgekehrten Vorgang der Zersetzung von Mercurijodid in Mercurijodid und Quecksilber im neutralen und alkalischen Medium, die z. T. schon vorliegen, und die auch für unsere Deutung der bei der Reaktion von Oxycellulose mit Nessler-Reagens sich abspielenden Vorgänge sprechen würden, soll gesondert berichtet werden.

²⁾ Vgl. Fußnote ²⁾ S. 177.

Nessler-Reagens her, die bei stärker oxydierter Cellulose auch durch die Wirkung des im Reagens enthaltenen Ätznatrons beeinflußt werden kann. Durch die Reduktionswirkung der Oxycellulose erfolgt die Bildung von gelbem Hg_2J_2 . Unter der Annahme, daß Aldehydgruppen die Reduktion bewirken, ließe sich dieser Vorgang schematisch, wie folgt, darstellen:



wobei das in der Lösung enthaltene überschüssige NaOH die gebildeten 2 HJ und die entstehende Carboxylgruppe neutralisiert, so daß auf 1 Hg_2J_2 insgesamt 4 Mole Alkalijodid gebildet werden. Die bei fortschreitender Reaktion zu beobachtende Veränderung der Gelbfärbung unter Bildung von mehr oder weniger intensiver Orange- oder Braunfärbung ließe sich nun durch den Zerfall¹⁾ des Hg_2J_2 in HgJ_2 und Hg erklären, der durch das gemäß jenem Reaktionsschema entstehende Alkalijodid begünstigt werden kann. Da das Hg_2J_2 gelb, das HgJ_2 rot und das metallische Hg grau oder schwarzgrau ist, können verschiedene Mischfarben auftreten. Bei stärker reduzierend wirkenden Oxycellulosen kann die Reduktion des KHgJ_3 bzw. HgJ_2 zu Hg_2J_2 und dessen Zerfall in HgJ_2 und Hg rascher fortschreiten und das gebildete HgJ_2 durch das in größerer Menge entstehende KJ gelöst werden, so daß schließlich die schwarzgraue Färbung durch metallisches Quecksilber vorherrschend wird oder ausschließlich in Erscheinung tritt.

Bei der vorstehend versuchten Darstellung des Reaktionsmechanismus würde durch die Oxycellulose die Reduktion des HgJ_2 unmittelbar nur bis zu Hg_2J_2 bewirkt werden und die Bildung von elementarem Quecksilber auf Zersetzung des Hg_2J_2 in HgJ_2 und Hg zurückzuführen sein²⁾. Die Reaktionsgeschwin-

¹⁾ Eine ähnliche Zersetzung (Disproportionierung) ist auch für andere Mercuroverbindungen, wie besonders für Mercuroamidochlorid, nachgewiesen worden. Vgl. z. B. Ellen Gleditsch u. U. Th. F. Egidius, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. 226, 265 (1936), 228, 249 (1936), Compt. rend. 202, 674 (1936); Chem. Zentralbl. 1936, I, 3114.

²⁾ Ein direkter Beweis, daß Reduktion von Hg_2J_2 zu Hg durch die Oxycellulose unmittelbar nicht erfolgt, läßt sich experimentell nicht ohne weiteres erbringen, eine indirekte Beweisführung wird durch einige später angeführte Versuche mit Hg_2J_2 erbracht. Andererseits wirft sich die

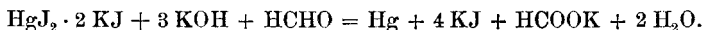
digkeit der Teilvorgänge und besonders der reversiblen Zersetzung des Hg_2J_2 , die durch verschiedene Faktoren beeinflusst werden kann, würde auf die Art und die Geschwindigkeit der Farbänderungen und auf die Endfärbung von Einfluß sein.

Daß die Zersetzung des Hg_2J_2 zu Hg und HgJ_2 durch KJ begünstigt wird, läßt sich damit erklären, daß die Reaktion $\text{Hg}_2\text{J}_2 \longrightarrow \text{Hg} + \text{HgJ}_2$ durch Überführung des HgJ_2 in das komplexe KHgJ_3 weiter fortschreiten kann. Demnach wäre zu erwarten, daß bei Verwendung einer einen größeren Überschuß von KJ enthaltenden Nessler-Lösung der Verlauf der Reaktion so beeinflusst wird, daß die Zwischenfärbungen (orange-braun) nicht auftreten.

Die Oxycellulose 8 gibt beim Tüpfeln mit Nessler-Reagens (vgl. Tab. 3) gelb, orange, braun, nach 1 Minute dunkelbraun, nach 6 Minuten schwarz. Wird zum Tüpfeln eine Nessler-Lösung verwendet, der vorher KJ bis zur Sättigung zugesetzt wurde, so tritt unmittelbar eine Graufärbung mit grünlichem Stich auf. Der gleiche Versuch mit Oxycellulose 6 durchgeführt, gibt ebenfalls, ohne daß Zwischenfärbungen zu beobachten wären, eine grünlichgraue Färbung¹⁾.

Wir haben auch noch die folgenden Versuche durchgeführt:

Frage auf, ob auch mit anderen Reduktionsmitteln die schließliche Bildung von metallischem Quecksilber in ähnlicher Weise erfolgt. Die Bestimmung des Formaldehyds durch Einwirkung auf eine alkalische Lösung von Kaliummercurijodid basiert (vgl. H. Beckurts, Maßanalyse 1913, S. 389) auf der (dort angegebenen) Reaktion:



Bei tropfenweisem Zusatz stark verdünnter Formalinlösung zu Nessler-Reagens kann man Zwischenfärbungen (gelb, orange, braun) beobachten, so daß auch in diesem Falle zunächst Bildung von Hg_2J_2 , anzunehmen wäre, durch dessen Zersetzung die Bildung des Quecksilbers erfolgt. Darüber sollen noch weitere Versuche durchgeführt werden. Betreffs des Auftretens von Zwischenfärbungen bei der Reaktion von Formaldehyd mit Nessler-Reagens vgl. auch H. Ditz, Dies. Journ. [2] 78, 351 (1908).

¹⁾ Wurde eine alkalische, einen größeren Überschuß an KJ enthaltende KHgJ_3 -Lösung tropfenweise mit verdünnter Formalinlösung versetzt, so fiel sofort, also ohne Auftreten von Zwischenfärbungen, graues Quecksilber aus. Vgl. hiermit den Versuch Fußnote ²⁾ S. 181.

In einer wäßrigen Suspension von HgJ_2 wurde ein Streifen der Oxycellulose 8 umgeschwenkt und ausgedrückt, wobei das Gewebe durch das anhaftende feste HgJ_2 rot gefärbt wird. Wird nun mit einem Tropfen 20% iger Natronlauge getüpfelt, so tritt rasch Verfärbung nach Grau ein. Anscheinend wird durch die Natronlauge das HgJ_2 teilweise unter Bildung von Mercurioxyd oder einem basischen Mercurijodid und Natriummercurijodid gelöst, dieses durch die Oxycellulose zu Mercurijodid reduziert und die Zersetzung desselben unter Bildung von elementarem Quecksilber wieder durch gebildetes Alkali-jodid begünstigt.

In ähnlicher Weise wurden Versuche mit einer wäßrigen Suspension von (nach François a. a. O. hergestelltem, rein gelbem) Mercuriojodid (Hg_2J_2), und zwar mit je einem Streifen Oxycellulose 8 und gebäuchtem Gewebe B durchgeführt. In beiden Fällen wurden die durch das Hg_2J_2 gelb gefärbten Gewebe rasch grau, wobei die Graufärbung bei der Oxycellulose schließlich merklich intensiver erschien. Ähnlich wie beim Mercurijodid kann man annehmen, daß das Hg_2J_2 durch die Natronlauge teilweise unter Bildung von Mercuriooxyd oder einem basischen Mercuriojodid und Kaliumjodid zersetzt wird, wobei dieses die Zersetzung des Mercuriojodids in Mercurijodid und Quecksilber unter Lösung des entstehenden Mercurijodids begünstigt. Die so gebildete alkalische Lösung von Mercurijodid kann nun wohl durch die Oxycellulose, nicht aber in Gegenwart des gebäuchten Gewebes zu Mercuriojodid reduziert werden, so daß durch die Zersetzung des neugebildeten Mercuriojodids die schließlich beobachtete Graufärbung bei der Oxycellulose intensiver als beim gebäuchten Gewebe ist. Da das Mercuriojodid bei Zusatz von Natronlauge sich in ähnlicher Weise unter Ausscheidung von Quecksilber (Graufärbung) wie bei Zusatz von Kaliumjodid zersetzt, so wird diese Reaktion sowohl bei der Oxycellulose als auch beim gebäuchten Gewebe in Erscheinung treten. Die intensivere Graufärbung bei der Oxycellulose ist auf deren Reduktionswirkung auf das durch die Zersetzung des Mercuriojodids neugebildete Mercurijodid zurückzuführen. Ist auch damit ein direkter Beweis dafür, daß das Mercuriojodid durch die Oxycellulose nicht weiter reduziert wird, unter den gegebenen Verhältnissen nicht zu er-

bringen, so läßt sich dies doch indirekt daraus folgern, daß bei der rasch verlaufenden Zersetzung des Hg_2J_2 unter Bildung von HgJ_2 dieses ungleich rascher die Oxycellulose oxydieren wird, als dies bei einer etwa möglichen Reduktionswirkung der Oxycellulose auf das Hg_2J_2 der Fall sein könnte.

Die vorstehende Darstellung des Reaktionsverlaufes, die zunächst auf Literaturangaben über den Zerfall des primären Reaktionsproduktes, des Mercuriodids, in Mercurijodid und Quecksilber basiert ist und durch die vorstehend angeführten Versuche gestützt wird, bedarf in mancher Hinsicht noch einer weiteren experimentellen Ergänzung, wie z. B. hinsichtlich der möglichen Beeinflussung der Zersetzung des Mercuriodids durch Lichtwirkung oder bei dem umgekehrten Vorgang zwischen Mercurijodid und Quecksilber hinsichtlich eines etwaigen Einflusses der vielleicht aktiven Form des abgeschiedenen Quecksilbers und des Verteilungsgrades der auf der Faser abgeschiedenen Reaktionsprodukte.

Der primäre Vorgang selbst, die Reduktion des im Nessler-Reagens als KHgJ_3 enthaltenen Mercurijodids durch die Oxycellulose zu Mercuriodid verläuft nur im alkalischen Medium, also in Gegenwart des in der Nessler-Lösung vorhandenen überschüssigen Natriumhydroxyds. Eine nicht alkalische KHgJ_3 -Lösung wird durch Oxycellulose nicht reduziert. Nach der in der Literaturübersicht erwähnten, von Lorenz (a. a. O.) gemachten Angabe soll Witz (a. a. O.) beobachtet haben, daß seine Oxycellulosen sich durch Nessler-Lösung intensiv orange färbten. Tatsächlich hat aber Witz¹⁾ beobachtet, daß seine Oxycellulosen die Fähigkeit besitzen, Metalloxyde und Salze (wie z. B. HgCl_2) zu binden, die nun auf der Faser durch die für sie charakteristischen Reaktionen nachgewiesen werden können. „Fixiert man z. B. in dieser Weise Quecksilbersublimat, so erhält man nach dem Waschen durch Eintauchen in eine Lösung von Kaliumquecksilberjodid ein lebhaftes Orange von gefällttem Quecksilberjodid.“ Witz hat demnach nicht das alkalische Nessler-Reagens sondern eine nicht alkalische Kaliumquecksilberjodid-

¹⁾ Vgl. die ausführliche Besprechung seiner Arbeiten über die Oxydation der Cellulose durch H. Schmid, Dinglers polytechn. Journ. 250, 271 (1883), Auszug der Originalabhandlungen aus Bull. de Rouen 1882, 416; 1883, 169.

lösung, und zwar für den Nachweis des von der Oxycellulose gebundenen Quecksilbers, verwendet. Seine Beobachtung betrifft daher auch nicht eine Reduktionswirkung durch den „Aldehydcharakter“ der Oxycellulose, sondern wird den Säureeigenschaften¹⁾ der Oxycellulose zugeschrieben, welche die Bindung des Quecksilbers der Sublimatlösung bewirken, das dann mittels einer KHgJ_3 -Lösung nachgewiesen werden soll.

War damit auch die Angabe von Lorenz über die angebliche Beobachtung von Witz richtiggestellt, so gab sie uns doch Veranlassung, einerseits das Verhalten von Mercurichloridlösung²⁾ zu Oxycellulose, andererseits das Verhalten von Oxycellulose gegen (an Mercurijodid) gesättigte und ungesättigte Kaliummercurijodidlösungen zu prüfen. Wir haben ferner im Zusammenhang mit aus der Deutung der chemischen Vorgänge sich ergebenden Folgerungen das Verhalten von Oxycellulosen zu alkalischen Mercurijodidlösungen von im Vergleich zum gewöhnlichen Nessler-Reagens verschiedenartig, auch hinsichtlich der Alkalität geänderter Zusammensetzung untersucht, um festzustellen, ob und inwieweit bei Anwendung entsprechend zusammengesetzter Lösungen die der Reaktion der Oxycellulose mit alkalischer Mercurijodidlösung zugrundeliegenden chemischen Vorgänge derart beeinflußt werden können, daß dadurch eine für ihre Verwendung in der Praxis vielleicht erstrebenswerte Verschärfung der Reaktion erzielbar wäre. Schließlich wurde auch das bisher noch nicht untersuchte Verhalten der Oxycellulose gegen alkalische Goldlösungen und die Empfindlichkeit

¹⁾ Die bei der Oxydation der Cellulose eintretende Veränderung (vgl. H. Schmid a. a. O. S. 272) „beruht ihrem Wesen nach vielleicht in einer Umwandlung der Cellulose, dieses alkoholartig konstituierten Kohlenhydrates, in eine Säure ähnliche Verbindung“.

²⁾ Bekanntlich hat R. Haller, *Melliands Textilber.* 12, 257 (1931); 14, 449 (1933) (vgl. auch F. Lorenz, *Diss. a. a. O.*) für den Nachweis von Oxycellulose die Aufnahme der Metalle aus Bleiacetat- bzw. Stannochloridlösungen durch die Carboxylgruppen herangezogen, wobei die aufgenommenen Metalle, die den Carboxylgruppen der Oxycellulose stöchiometrisch entsprechen, durch empfindliche Reaktionen nachgewiesen werden. In diesem Zusammenhang haben wir die von Witz angegebene Beobachtung sowie das Verhalten anderer Metallsalze geprüft, wobei wir besonders bei Verwendung von Kobaltsalzen zu in mehrfacher Hinsicht auswertbaren Ergebnissen gelangten, über die in einiger Zeit berichtet werden soll.

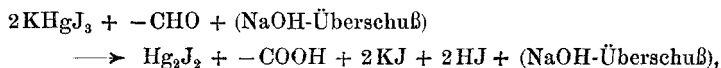
dieser Reaktion bei Oxycellulosen verschiedener Kupferzahl im Vergleich zur Reaktion mit Nessler-Reagens sowie mit alkalischen Silberlösungen geprüft. Über die Ergebnisse dieser noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen soll später berichtet werden.

Zusammenfassung

Die erstmalig von H. Ditz (1907) beobachtete Reaktion der Oxycellulose mit Nessler-Reagens, die in den letzten Jahren zum Nachweis von Bleichschäden und für die Kontrolle des Bleichvorganges von verschiedener Seite empfohlen wurde und in der Textilpraxis Anwendung gefunden hat, wurde an einer größeren Zahl von Hypochlorit-Oxycellulosen hinsichtlich ihres Verlaufes in Abhängigkeit von ihrem durch die Kupferzahl charakterisierten Reduktionsvermögen geprüft.

Für die beim Tüpfeln der oxydierten Cellulose mit Nessler-Reagens bei gewöhnlicher Temperatur auftretenden Farbänderungen (gelb, orange, braun, grau), die für den Nachweis des Bleichgrades bzw. von Bleichschäden herangezogen werden, konnte durch eine auf Literaturangaben und einige Versuche gestützte Aufklärung der bei der Reaktion stattfindenden chemischen Vorgänge eine Deutung gefunden werden.

Danach besteht der primäre Vorgang in einer Reduktion des in der alkalischen Kaliummercurijodidlösung vorhandenen Mercurijodids zu gelbem Mercurojodid. Dieser Reduktionsvorgang wird unter der Annahme, daß die Reduktion durch Aldehydgruppen der „Oxycellulose“ verursacht wird, schematisch dargestellt gemäß:



wobei das in der Lösung vorhandene überschüssige Natriumhydroxyd die gebildeten 2HJ und die entstehende Carboxylgruppe neutralisiert.

Die bei fortschreitender Reaktion zu beobachtende Änderung der Gelbfärbung unter Bildung von mehr oder weniger intensiver Orange- oder Braunfärbung wird auf den Zerfall von Mercurojodid gemäß:



zurückgeführt. Diese schon von anderer Seite studierte Reaktion wird durch das bei der Bildung des Mercurjodids entstehende Kaliumjodid (durch Überführung des HgJ_2 in das komplexe KHgJ_3) begünstigt. Da das Hg_2J_2 gelb, das HgJ_2 rot und das entstehende elementare Quecksilber grau oder schwarzgrau ist, können verschiedene Mischfarben (Orange, Braun in verschiedenen Nuancen) auftreten. Bei stärker reduzierend wirkenden Oxycellulosen kann die Reduktion des HgJ_2 zu Hg_2J_2 und dessen Zerfall in HgJ_2 und Hg rascher fortschreiten und das gebildete HgJ_2 durch das in größeren Mengen entstehende KJ weitergehend in das weniger gefärbte KHgJ_3 übergeführt werden, so daß schließlich die schwarzgraue Färbung durch elementares Quecksilber vorherrschend in Erscheinung tritt.