

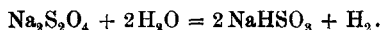
78. Über die Reduktion von Azokörpern durch Natriumhydrosulfit;¹⁾

von

Hartwig Franzen und P. Stieldorf.

Nachdem Natriumhydrosulfit durch die schönen Untersuchungen von Bernthsen und seinen Mitarbeitern leicht zugänglich gemacht worden ist, hat es in neuerer Zeit vielfach Anwendung als Reduktionsmittel, namentlich in der Technik, gefunden. Wir erinnern nun an die Verwendung zum Ansetzen von Indigoküpen, zum Ätzen usw. Die Reaktionsgleichung, nach welcher Hydrosulfit und Azokörper aufeinander einwirken, ist unseres Wissens bisher nicht genauer untersucht worden; es schien nun aber doch der Mühe wert zu sein, eine derartige Untersuchung in Angriff zu nehmen, da sich zwei Reaktionsmöglichkeiten voraussehen lassen.

Bekannt ist, daß bei der Einwirkung von Natriumhydrosulfit auf einen Azofarbstoff, ebenso wie bei der Reduktion durch Zinnsalz, zwei dem Azokörper entsprechende primäre Amine entstehen. (Siehe Eug. Grandmougin: „Verwendung von Natriumhydrosulfit als Reduktionsmittel für organische Substanzen²⁾“, wo sich auch ausführliche Literaturangaben finden). Das Natriumhydrosulfit aber kann bei der Reaktion möglicherweise zweierlei Veränderungen erleiden. Einerseits kann es sich in der Weise umsetzen, daß aus 1 Mol. Hydrosulfit unter Aufnahme von 2 Mol. Wasser 2 Mol. Bisulfit entstehen:



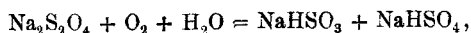
Andererseits können aus 1 Mol. Natriumhydrosulfit, unter Aufnahme von 3 Mol. Wasser, 1 Mol. Bisulfit und 1 Mol. Bisulfat entstehen:



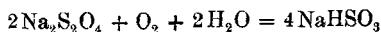
Diese letztere Gleichung entspricht der bei der Einwirkung von freiem Sauerstoff auf Natriumsulfit eintretenden Reaktion:

¹⁾ Eingegangen am 14. Oktober 1907.

²⁾ Dies Journ. [2] 76, 124.

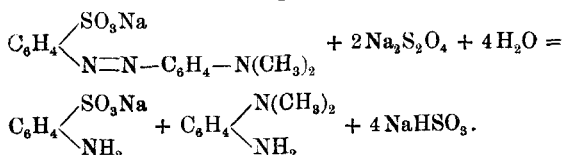


wie sie von Julius Meyer¹⁾ erkannt wurde, während die der ersten Gleichung entsprechende Reaktion

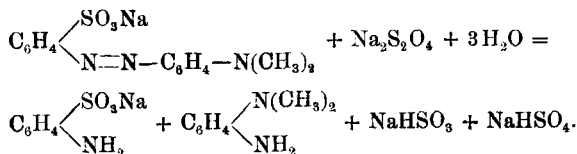


hierbei nur in ganz untergeordnetem Maße eintritt. Die Reaktion zwischen Azokörpern, z. B. Helianthin, und Natriumhydrosulfit wird also nach einer der beiden folgenden Reaktionen verlaufen können:

I.

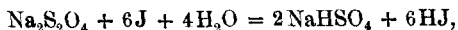


II.

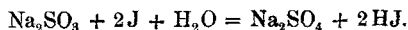


Um zwischen diesen beiden Gleichungen zu entscheiden, können zwei Wege eingeschlagen werden.

Der erste Weg besteht darin, daß man den Jodverbrauch einer Natriumhydrosulfitlösung vor und nach der Einwirkung eines Azokörpers bestimmt und daraus in folgender Weise auf die Reaktionsgleichung schließt. Nach den Gleichungen I und II entsteht in beiden Fällen Sulfit und zwar nach I doppelt soviel als nach II. Nun erfordert nach Bernthsen²⁾ 1 Mol. Natriumhydrosulfit 6 Atome Jod zur Oxydation,



während Natriumsulfit nur 2 Atome Jod verbraucht,



Verläuft nun die Wirkung nach Gleichung I, so muß die Natriumhydrosulfitlösung nach der Einwirkung eines Azokörpers $\frac{1}{3}$ der Menge Jod, welche vor der Einwirkung erforderlich

¹⁾ Zeitschr. für anorg. Ch. 34, 56 (1903).

²⁾ Ann. Chem. 208, 162.

waren, verbrauchen. Verläuft die Reaktion dagegen nach Gleichung II, so muß die Natriumhydrosulfitlösung nach der Einwirkung eines Azokörpers nur $\frac{1}{3}$ der Jodmenge, welche vorher erforderlich waren, verbrauchen. Das technische Natriumhydrosulfit B. A. S. F., mit dem wir unsere Versuche angestellt haben, enthält noch geringe Mengen Natriumsulfit und Natriumthiosulfat, die beide ebenfalls Jod verbrauchen. (Nach Binz¹⁾ enthält das technische Natriumhydrosulfit 32,59% S in Form von Hydrosulfit, 2,06% in Form von Sulfit und 0,89% in Form von Thiosulfat). Diese Substanzen können aber vollkommen vernachlässigt werden, da sie ja bei der Behandlung mit dem Azokörper nicht verändert werden.

Bei der Ausführung der Versuche wurde in der Weise verfahren, daß eine bestimmte Menge Natriumhydrosulfit, unter den nötigen Vorsichtsmaßregeln, in luftfreiem Wasser aufgelöst und ein bestimmter Teil dieser Lösung, unter Zusatz von Natriumacetat, so lange mit n_{10} -Jodlösung versetzt wurde, bis Farbenumschlag eintrat. Dann wurde ein zweiter Teil derselben Lösung so lange mit der Lösung eines Azokörpers versetzt, bis keine Entfärbung mehr eintrat und nun wieder mit n_{10} -Jodlösung titriert. Auf diese Weise wurden folgende Resultate erhalten:

I. 25 ccm Natriumhydrosulfitlösung verbrauchten 17 ccm n_{10} -Jodlösung.

25 ccm derselben Hydrosulfitlösung verbrauchten nach der Behandlung mit p-Sulfanilsäure-azo- α -naphtol 11,4 ccm n_{10} -Jodlösung.

25 ccm derselben Hydrosulfitlösung verbrauchten nach der Behandlung mit $\text{NaSO}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8 \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7(\text{OH})(\text{SO}_3\text{Na})_2$ 11,5 ccm n_{10} -Jodlösung.

25 ccm derselben Hydrosulfitlösung verbrauchten nach der Behandlung mit Helianthin 11,3 ccm n_{10} -Jodlösung.

II. 20 ccm Natriumhydrosulfitlösung verbrauchten 31,8 ccm n_{10} -Jodlösung.

20 ccm derselben Hydrosulfitlösung verbrauchten nach der Behandlung mit p-Sulfanilsäure-azo- α -Naphtol 21,0 ccm n_{10} -Jodlösung.

20 ccm derselben Hydrosulfitlösung verbrauchten nach der Behandlung mit Helianthin 21,0 ccm n_{10} -Jodlösung.

Aus den erhaltenen Zahlen geht mit voller Deutlichkeit hervor, daß die Reaktion nach der Gleichung I verlaufen muß.

¹⁾ Ber. 38, 3832.

Berechnet man aus dem Jodverbrauch der Natriumsulfitlösung vor der Einwirkung des Azokörpers den Jodverbrauch nach der Einwirkung, gemäß Gleichung I, so müssen, wenn vorher 17 ccm Jodlösung (Versuchsreihe I) erforderlich waren, nachher theoretisch 11,32 ccm verbraucht werden, während 11,4 bis 11,5 bis 11,3 ccm gefunden wurden und bei einem ursprünglichen Verbrauch von 31,8 ccm theoretisch 21,2, während 21,0 bis 21,0 ccm gefunden wurden.

Der zweite Weg besteht darin, daß man die Menge der Schwefelsäure in der Hydrosulfitlösung vor und nach der Einwirkung des Azokörpers bestimmt. Verläuft die Reaktion nach Gleichung I, so darf nach der Behandlung mit dem Azokörper eine Vermehrung der Schwefelsäure nicht eingetreten sein; verläuft dagegen die Reaktion nach Gleichung II, so muß eine der angewandten Menge Azokörper entsprechende Vermehrung der Schwefelsäure stattgefunden haben.

Die Versuche wurden in der Weise angestellt, daß zunächst in einem bestimmten Teile der Hydrosulfitlösung durch Kochen mit verdünnter Salzsäure, in einem Kohlendioxydstrome, sämtliches Hydrosulfit, Sulfit und Thiosulfat zerstört und mit Bariumchlorid gefällt wurde. Dann wurde dieselbe Menge Hydrosulfitlösung mit dem Azokörper behandelt, mit Salzsäure gekocht und wiederum die Schwefelsäure bestimmt. Es wurden folgende Versuchszahlen erhalten:

I. 50 ccm Hydrosulfitlösung (enthaltend 0,4813 g techn. Natriumhydrosulfit) gaben 0,0224 g BaSO_4 .

50 ccm derselben Hydrosulfitlösung gaben nach der Behandlung mit Helianthin 0,0537 g BaSO_4 .

II. 50 ccm Hydrosulfitlösung (enthaltend 0,5233 g techn. Natriumhydrosulfit) gaben 0,0478 g BaSO_4 .

50 ccm derselben Hydrosulfitlösung gaben nach der Behandlung mit Helianthin 0,0825 g BaSO_4 .

III. 50 ccm Hydrosulfitlösung (enthaltend 0,5844 g techn. Natriumhydrosulfit) gaben 0,0812 g BaSO_4 .

50 ccm derselben Hydrosulfitlösung gaben nach der Behandlung mit Helianthin 0,1043 g BaSO_4 .

IV. 100 ccm Hydrosulfitlösung (enthaltend 0,5179 g techn. Natriumhydrosulfit) gaben 0,0570 g BaSO_4 .

100 ccm derselben Hydrosulfitlösung gaben nach der Behandlung mit p-Sulfanilsäure-azo- α -Naphtol 0,0633 g BaSO_4 .

Wie aus den Versuchszahlen hervorgeht, findet allerdings eine kleine Vermehrung der Schwefelsäure statt, wenn man eine Hydrosulfitlösung mit einem Azokörper behandelt; aber diese Vermehrung reicht auch nicht entfernt an die theoretisch erforderliche heran. Es geht auch aus diesen Versuchen mit voller Klarheit hervor, daß die Reaktion zwischen Natriumhydrosulfit und Azokörpern nach Gleichung I verlaufen muß.

Über die Reaktionsgleichung zwischen Natriumhydrosulfit und Nitroso- und Nitrokörpern, über die Verwendung von Azokörpern zur Gehaltsbestimmung von Hydrosulfiten und über die Verwendung dieser zur Titration von Azokörpern soll später berichtet werden.

Beiträge zur Kenntnis der Thiazine;

von

R. Gnehm.

II.

Über Derivate des Tetraäthylthionins.

Bearbeitet mit Herrn A. Schindler.¹⁾

Theoretischer Teil.

Tetraäthylthionin, das in der Folge der Kürze halber als Äthylenblau bezeichnet werden soll, besitzt im Vergleich zu Methylenblau eine wesentlich erhöhte Reaktionsfähigkeit. Während das letztere bei der Einwirkung von ziemlich konzentrierter Salpetersäure und von Nitrit in guter Ausbeute Nitromethylenblau liefert, wird diese Stufe beim Äthylenblau rasch durchlaufen; es entsteht ein roter Farbstoff, dessen grüne Kristalle in Alkohol mit zinnoberroter Fluoreszenz löslich sind und die das Nitrat einer Base von der Zusammensetzung $C_{16}H_{16}N_6O_5S$ darstellen. Hierbei sind zwei Äthylgruppen verdrängt worden,

¹⁾ Auszug aus der Inaug.-Dissert. des Herrn Alfred Schindler: „Derivate des Tetraäthylthionins“. Zürich 1906.