

Als weiteres Vergleichspräparat wurde für papierchromatographische Untersuchungen auf übliche Weise die wasserlösliche 2,4-Dinitrophenyl-N-methylcysteinsäure hergestellt, aber nicht isoliert.

Die Analysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium (Leitung W. MANSER) ausgeführt.

Zusammenfassung

Für das früher²⁾³⁾ isolierte Antibioticum *Echinomycin* wird auf Grund der bereits bekannten und neuen analytischen Daten und Abbauergebnisse eine neue Formel, $C_{50}H_{60}O_{12}N_{12}S_2$, abgeleitet. Dieser Formel entspricht die ungewöhnliche Konstitution XIII, eines durch einen Dithian-Ring überbrückten Cyclooctapeptid-dilactons mit 26 Ringgliedern.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

27. Das scheinbare Redoxpotential von Viskose und dessen Beeinflussung durch m-nitrobenzolsulfosaures Natrium

von Ernst Geiger und Horst Nobs

(27. XI. 58)

Da in der Viskoseindustrie vielfach Küpenfarbstoffe verwendet werden, haben wir uns die Aufgabe gestellt, den Einfluss des Viskose-Redoxpotentials auf diese Farbstoffe kurz zu diskutieren. Dabei war es interessant festzustellen, wie das Oxydationsmittel m-nitrobenzolsulfosaures Natrium, bekannt als Ludigol, Revatol S, Albatex BD oder Resistsalt L¹⁾, mit der Viskose reagiert.

Nach den Ausführungen von J. EISELE & S. HAFENRICHTER²⁾ lassen sich die Leukopotentiale der Küpenfarbstoffe in alkalischem Medium mit Kaliumferricyanidlösungen bestimmen. Die Normalpotentialen können nicht gemessen werden, weil die Küpenfarbstoffe nur in der reduzierten Form wasserlöslich sind.

Die Bestimmung des Leukopotentials der Farbstoffe erfolgt nach der bewährten Methode von EISELE & HAFENRICHTER²⁾ bei 60° unter Stickstoffstrom. Messungen bei 20° – Viskosetemperatur – geben weniger ausgeprägte Kurvenbilder und erschweren so die exakte Bestimmung des Leukopotentials ausserordentlich. Die bei 60° ausgeführten Messungen werden deshalb auf 20° reduziert. Für Redoxpotentiale von –300 mV bis –900 mV kann eine generelle Reduktion des absoluten Wertes um 50 mV als genau genug angesehen werden. HAFENRICHTER¹⁾ gibt als Faustregel an, dass sich bei einer Temperaturänderung die mV-Werte gleichsinnig um eine Einheit pro °C ändern.

Alle Messungen werden mit der Kette Platin-Kalomel unter Stickstoffstrom und intensivem Rühren durchgeführt. Für die Bestimmung des Potentials verwendeten wir das pH-Meter Type E 150 A der METROHM AG, Herisau, mit eingebauter mV-Skala. Gerührt wurde mit einem Magnetrührwerk mit eingebauter Heizplatte. Um Fehlmessungen zu vermeiden, ist es vorteilhaft, die bei Zimmertemperatur gesättigte Kaliumchloridlösung öfters zu erneuern.

¹⁾ S. HAFENRICHTER, Textil-Rundschau 11, 257 (1956).

²⁾ Melliand Textilber. 35, 756 (1954).

Bei Viskosen ist es naturgemäss unmöglich ein Normalpotential zu bestimmen. Wir müssen uns hier ebenfalls mit dem scheinbaren, mit der gleichen Kette gemessenen Potential behelfen.

Bei einer gereiften Viskose ist ein Teil des Schwefels (ca. die Hälfte) als Trithiocarbonat gebunden, der Rest verteilt sich auf die Xanthogenatgruppen. Das Verhältnis Trithiocarbonat zu Xanthogenat ist abhängig von der Zusammensetzung und dem Reifezustand der Viskose. In jungen Viskosen ist der Anteil des Xanthogenat-Schwefels höher als der des Trithiocarbonat-Schwefels, während bei sehr stark gereifter Viskose der Trithiocarbonat-Schwefel überwiegt. Der Anteil des Sulfid-Schwefels liegt in ungereiften Viskosen bei ca. 0,2%, in gereiften um 0,05% und weniger. Das Trithiocarbonat ist also der Hauptbestandteil, welcher den reduzierenden Charakter der Viskose bestimmt.

Für die Ermittlung des scheinbaren Viskosepotentials kann die Viskose entweder mit Natronlauge verdünnt oder direkt gemessen werden. Für verdünnte Viskosen kann die für die Farbstoffe beschriebene Messanordnung verwendet werden. Allerdings ist dabei zu beachten, dass bei zunehmender Verdünnung tiefere Potentialwerte erhalten werden. Tab. 1 zeigt die Potentiale einer Verdünnungsreihe von gereifter Viskose in 1-n. Natronlauge bei 20°.

Tabelle 1. Änderung des scheinbaren Redoxpotentials der Viskose mit der Verdünnung

g Viskose	10	20	50	80	100
ml 1-n. NaOH	90	80	50	20	0
mV	-680	-700	-725	-735	-735

Ein konstantes Potential wird auf diese Art nach ca. 10–15 Min. erreicht sein.

Wird die Viskose direkt gemessen, so müssen die grossen Luftblasen entfernt werden, was am besten durch Zentrifugieren geschieht. Die Einstellung des Potentials auf den konstanten Endwert dauert ca. 20 Min. (Fig. 1). Messungen, bei denen selbst nach 30 Min. noch kein konstantes Potential erreicht ist, sind nicht selten. Fig. 1 zeigt ferner die Potentialunterschiede von ungereifter Viskose (Kurve 1) über mittel (Kurven 2 und 3) bis stark gereifter Viskose (Kurve 4). Die Resultate stehen in Übereinstimmung mit der bereits festgestellten Trithiocarbonatzunahme.

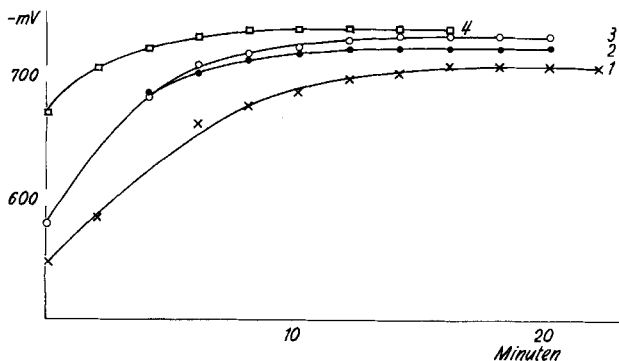


Fig. 1. Redoxpotentiale von Viskosen bei 20°

Küpenfarbstoffe, die von der Viskose nicht reduziert werden sollen, müssen ein negatives Potential als diese aufweisen. So wird z. B. Indanthren gelb G¹⁾ mit dem Leukopotential von -605 mV bei 20° von der Viskose schon nach 1 Std., Indanthrenrot RK (-660 mV, 20°) erst nach einigen Std. reduziert³⁾. Alle Farbstoffe, deren Potential negativer als -735 mV ist, werden nicht reduziert.

Setzt man nun der Viskose ein schwaches Oxydationsmittel, wie *m*-nitrobenzolsulfosaures Natrium, in kleinen Mengen zu, wird das Redoxpotential der Viskose um ca. 150 mV weniger negativ (Fig. 2). Bei Zusätzen von 0,08–0,16% *m*-Nitrobenzolsulfonat bleibt dieser Wert während ca. 25 Std. konstant; nach dieser Zeit steigt das Potential an und erreicht nach ca. 10 Std. wieder den Ausgangswert. Bei Konzentrationen von 0,01% stellt sich das Ausgangspotential schon nach 5 Std. wieder ein. Selbst bei Zusätzen von 0,32% wird der Endwert nach 30 Std. fast wieder erreicht.

Bei unseren Versuchen wurde die gewogene Menge des Oxydationsmittels mit einer kleinen Menge Viskose gut vermischt, dann wurde diese Mischung unter intensivem Rühren der gesamten Viskosemenge zugesetzt.

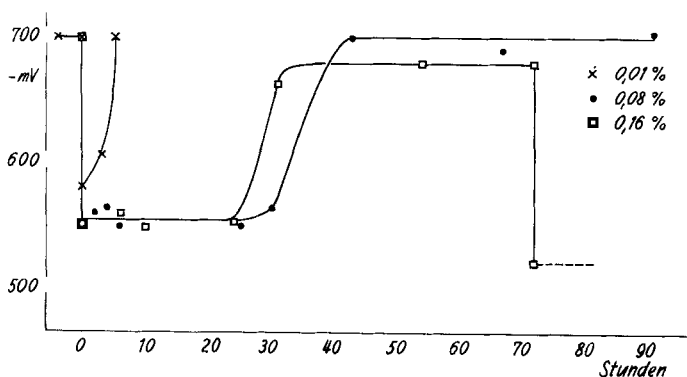


Fig. 2. Ungereifte Viskose mit verschiedenen Zusätzen von *m*-nitrobenzolsulfosaurem Natrium

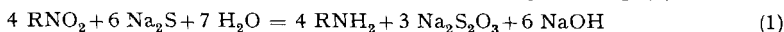
Will man das Potential für längere Zeit niedrig halten, muss erneut *m*-nitrobenzolsulfosaures Natrium zugesetzt werden. Der Zusatz kann bei jedem Potentialwert erfolgen. Bei welchem Potential wieder Oxydationsmittel zugesetzt werden muss, entscheidet das Leukopotential des Farbstoffes. Ist das Potential des Küpenfarbstoffes nur wenig verschieden von demjenigen der Viskose, kann eventuell eine Zugabe unterbleiben, da die Reduktion des Farbstoffes sehr langsam erfolgt.

Fig. 3 zeigt die Beeinflussung des Viskosepotentials durch verschieden grosse Zusätze von *m*-Nitrobenzolsulfonat. Konzentrationen über 0,16% erniedrigen das Potential nicht weiter. Die Erfahrung zeigt aber, dass bereits Konzentrationen von 0,08% ausreichen, um eine genügende Konstanz des Potentials zu gewährleisten.

Der Potentialanstieg nach 30–40 Std. (s. Fig. 2) zeigt, dass die Reaktion der Nitroverbindung mit den Viskosekomponenten beendet ist. Ob die Reaktion mit dem Natriumsulfid, dem Natriumtrithiocarbonat oder dem Cellulosexanthogenat stattfindet, lässt sich so nicht feststellen.

³⁾ Es handelt sich hierbei nur um Potentialvergleiche. Die Brauchbarkeit dieses Farbstoffes für Viskosefärbungen soll hier nicht untersucht werden.

H. GOLDSCHMIDT & H. LARSEN⁴⁾ haben die Reduktion der Nitrogruppe mit Schwefelwasserstoff eingehend untersucht und die Summengleichung (1) erhalten.



Zum gleichen Resultat gelangt S. RASCHEWSKAJA⁵⁾. Diese Autorin erhält die entsprechende Aminoverbindung mit 98,5-proz. Ausbeute in Gegenwart von genügend NaOH.

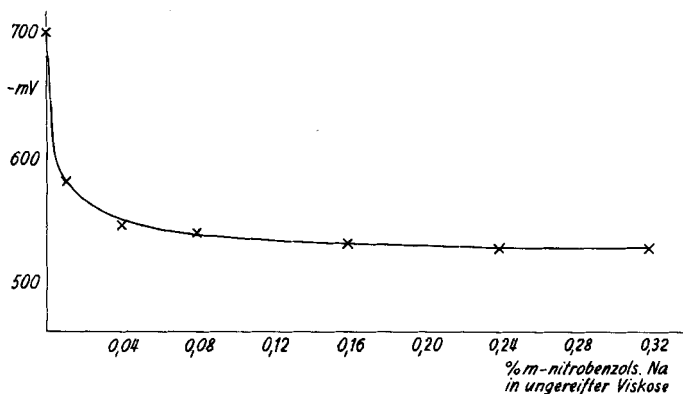


Fig. 3. Beeinflussung des Viskosepotentials durch *m*-Nitrobenzolsulfosaures Natrium

Wir wiederholten diese Versuche, indem wir zu je 1 l Natriumsulfidlösung (mit 1,5–1,7 g Na₂S/l 1-n. Natronlauge) 250 mg, 1000 mg und 20 g *m*-Nitrobenzolsulfosaures Natrium zusetzten. Diese Lösungen wurden zu verschiedenen Zeiten auf ihren Gehalt an Na₂S, Na₂SO₃ und Na₂S₂O₃ nach A. KURTENACKER⁶⁾ untersucht (Fig. 4).

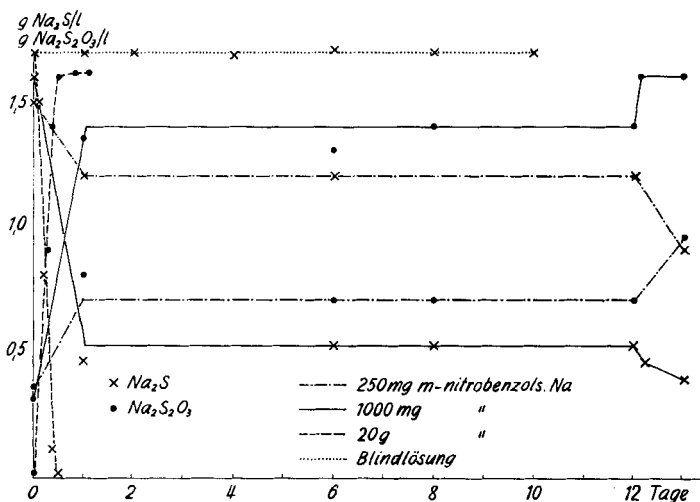


Fig. 4. Oxydation von Sulfid durch *m*-Nitrobenzolsulfonat

⁴⁾ Z. physikal. Chem. 71, 437/512 (1910).

⁵⁾ Chem. Zbl. 1940, 2873.

⁶⁾ Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels, Ferdinand-Enke-Verlag, Stuttgart, S. 127 (1938).

Wird die eingesetzte Menge der Nitroverbindung mit dem Abfall der Na_2S -Konzentration verglichen, so zeigt sich, dass für die Oxydation des Na_2S zu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ nur ca. die Hälfte der nach GOLDSCHMIDT & LARSEN einzusetzenden Nitroverbindung benötigt wird. Wir müssen deshalb annehmen, dass die von den Autoren aufgestellte Reaktionsgleichung in stark alkalischer Lösung nicht gilt. Das Molenvverhältnis für die Oxydation von Na_2S zu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ liegt innerhalb des Analysenfehlers bei 2:1. Bei allen Lösungen konnten wir nach einiger Zeit kleinere Mengen Na_2SO_3 nachweisen. Diese Mengen sind aber zu klein, um das Molenvverhältnis $\text{Na}_2\text{S}:\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ wesentlich zu ändern. Na_2SO_4 bildet sich nicht. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bzw. Na_2SO_3 müssen deshalb die Oxydationsendstufen darstellen und als solche also nicht von Nitrobenzolsulfonat oxydiert werden.

Zur Kontrolle wurden je 250 ml alkalische Thiosulfat- und Sulfit-Lösungen mit 250 mg m-nitrobenzolsulfosaurem Natrium versetzt und deren Jodverbrauch nach 0 und 24 Std. kontrolliert. Der Jodtiter der Lösungen bleibt während 24 Std. konstant (Tab. 2).

Tabelle 2. *Thiosulfat- und Sulfit-Lösungen mit Nitrobenzolsulfonat-Zusätzen*

Zeit	0,1-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/1\text{-n. NaOH}$		ca. 0,1-n. $\text{Na}_2\text{SO}_3/1\text{-n. NaOH}$		
	Std.	+ 250 mg m-nitrob.Na	ohne Zusatz	+ 250 mg m-nitrob. Na	ohne Zusatz
0		10,4	10,4	38,2	38,1
24		10,3	10,3	38,2	38,3

Analog wie bei den Sulfitlösungen setzten wir ferner zu alkalischen Na_2CS_3 -Lösungen verschiedene Mengen m-nitrobenzolsulfosaures Natrium zu und analysierten die Proben zu verschiedenen Zeiten (Tab. 3).

Tabelle 3. *Trithiocarbonatlösungen mit verschiedenen Nitrobenzolsulfonat-Zusätzen*

Zeit	ohne Zusatz			500 mg m-nitrob. Na			2000 mg m-nitrob. Na		
	Std.	-mV	ml 0,1-n. AgNO_3	ml 0,1-n. J	-mV	ml 0,1-n. AgNO_3	ml 0,1-n. J	-mV	ml 0,1-n. AgNO_3
0	695	4,78	2,59	500	4,63	2,44	465	—	—
19	695	4,80	2,47	505	4,69	2,53	480	4,86	2,37
41	—	—	—	520	4,83	2,49	480	4,86	2,53
65	705	4,75	2,45	525	4,80	2,57	500	4,76	2,45

Für die Herstellung von reiner, Na_2S -freier Trithiocarbonatlösung perkolierten wir frisch hergestellte Bariumtrithiocarbonatlösung durch eine Austauscherkolonie mit Amberlite IR 120. Das Perkolat wurde in kalter 10-n. Natronlauge aufgefangen und dann so mit ausgekochtem dest. Wasser verdünnt, dass wir eine Trithiocarbonatlösung in 1-n. NaOH erhielten. Diese Lösung wurde, um spätere O_2 -Oxydation auszuschalten, 2 Tage im Dunkeln aufbewahrt, dann wurden je 2 l davon mit 500 mg und mit 2000 mg der Nitroverbindung versetzt. In diesen Lösungen sowie in einer ohne Zusatz wurden die H_2S - und CS_2 -Gehalte nach der Zersetzungsmethode⁷⁾ bestimmt. Während mit den entsprechenden Nitroverbindungen disubstituierte Thioharnstoffderivate entstehen⁸⁾, wird die Nitroverbindung auch nach 65 Std. nicht reduziert. Die Potentiale steigen zwar etwas an, der Gehalt an H_2S und CS_2 bleibt aber konstant. Das Molenvverhältnis $\text{H}_2\text{S}:\text{CS}_2$ ist innerhalb der Fehlergrenzen 1:1. Alle Lösungen wurden bei Zimmertemperatur im Dunkeln aufbewahrt. Trithiocarbonat reagiert also nicht mit m-Nitrobenzolsulfonat.

⁷⁾ B. PHILIPP, Faserforschung und Textiltechn. 5, 210 (1954).

⁸⁾ H. KLEIN & W. FLEMMING, Chem. Zbl. 1929, 95.

Ungereifte Viskose enthält, wie eingangs erwähnt, 0,4–0,5% Na_2S . Setzt man nun der Viskose m-nitrobenzolsulfosaures Natrium zu und bestimmt nach einiger Zeit den Jodverbrauch für die Nebenverbindungen und für die Xanthogenatgruppen nach der sog. Jodtitrationmethode⁹⁾, so sollte der Jodverbrauch für die Nebenverbindungen (sog. A-Titration) sinken. Da bei der Reduktion von m-Nitrobenzolsulfosäure Metanilsäure gebildet wird, welche ihrerseits mit dem freien CS_2 der Viskose nach (2) reagieren kann, ist auch mit einem Abfall des Xanthogenierungsgrades (XG) zu rechnen.



Der Versuch bestätigt diese Erwartungen.

Wir setzten je einem Teil einer ungereiften Viskose 0,08% und 0,32% m-nitrobenzolsulfosaures Natrium zu und reiften diese Proben, sowie eine ohne Zusatz, bei 18° (Tab. 4).

Tabelle 4. *Beeinflussung des Xanthogenierungsgrades (XG) durch m-nitrobenzolsulfosaures Natrium*

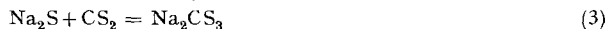
Zeit Std.	ohne Zusatz			0,08% m-nitrob. Na			0,32% m-nitrob. Na		
	A	B-A	XG	A	B-A	XG	A	B-A	XG
0	1,44	2,59	50	1,44	2,59	50	1,44	2,59	50
	1,46	2,68		1,46	2,68		1,46	2,68	
15	2,15	2,20	43	2,06	2,04	39	1,80	2,03	39
	2,11	2,28		2,11	2,06		1,74	2,04	
47	2,68	1,90	36	2,45	1,71	33	2,06	1,80	34
	2,62	1,84		2,37	1,79		2,11	1,80	

A = Verbrauch ml 0,1-n. Jod pro 1,0 g Viskose für die Nebenverbindungen.

B-A = Verbrauch ml 0,1-n. Jod pro 1,0 g Viskose für das Cellulosexanthogenat.

Die mittleren XG-Werte berechnen sich nach der Formel: $\text{XG} = (\text{B}-\text{A}) 162/8,5$ (8,5 = % Cellulose in Viskose).

Der stetige, wenn auch langsamere Anstieg des Jodverbrauches der A-Titration in Gegenwart der Nitroverbindung zeigt ausserdem, dass die Bildung von Trithiocarbonat nach Gleichung (3)



schneller verläuft als die Oxydation des Na_2S zu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Lässt man auf reines Cellulosexanthogenat, hergestellt nach J. P. DUX & L. H. PHIFER¹⁰⁾, m-nitrobenzolsulfosaures Natrium einwirken, kann schon nach einer Std. Trithiocarbonat nachgewiesen werden.

Wir danken Herrn KARL JURZI für die Mithilfe bei der Ausführung der praktischen Arbeiten.

Zusammenfassung

1. Das scheinbare Redoxpotential der Viskose wird mit der Kette Platin-Kalomel gemessen. Das Potential ist abhängig von dem Reifezustand der Viskose.

2. Zusätze von 0,08% m-nitrobenzolsulfosaurem Natrium erniedrigen das Potential um rund 150 mV.

3. m-Nitrobenzolsulfosaures Natrium oxydiert Na_2S zu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, während Trithiocarbonat nicht oxydiert wird.

4. m-Nitrobenzolsulfosaures Natrium beschleunigt die Viskosereifung.

Chem. Laboratorium der STECKBORN KUNSTSEIDE AG.

⁹⁾ E. GEIGER, Helv. 13, 299 (1930).

¹⁰⁾ Anal. Chemistry 29, 1842 (1957).