

fand *W. D. Austin*<sup>20</sup>) in Hefe (Weinhefe) ein Gemenge beider Phosphatide. Die hier untersuchten Trockenhefen unterscheiden sich durch einen verschiedenen Gehalt an Lecithin und Kephalin. Die Fettsäuren der verschiedenen Hefephosphatide haben, ebenso wie die Phosphatide selbst, die gleichen Jodzahlen. Der Fettsäureanteil der Phosphatide wurde allerdings zu niedrig gefunden; er beträgt theoretisch etwa 70%. (Palmitoyl-oleyl-Lecithin = 69,2%, Palmitoyl-arachidonyl-Lecithin = 70,1%, Stearyl-oleyl-Lecithin = 70,3%, Stearyl-arachidonyl-Lecithin = 71,1%). Da das Hefe-Lecithin noch Kephalin enthält, sollte der ermittelte Wert noch höher liegen als der errechnete.

*C. G. Daubney* und *J. Smedley MacLean*<sup>21</sup>), die das Phosphatid der Weinhefe näher untersuchten, fanden 50–60% Fettsäuren sowie 51–59% Lecithin und 40–49% Kephalin.

Der Glycerin-Anteil des Phosphatids wurde ebenfalls etwas zu niedrig gefunden. Für reines Lecithin liegt der Wert um 11,5% (Stearoyl-oleyl-Lecithin = 11,4%, Palmitoyl-oleyl-Lecithin = 11,8%, Palmitoyl-arachidonyl-Lecithin = 11,5%). Nach Angaben von *M. L. Foster*<sup>22</sup>) gibt die Bestimmungsmethode auch für reine Glycerinlösungen keine einwandfreien Werte. Die Colamin- und Cholin-Werte sind befriedigend. Vergleicht man den Amino- und Cholin-Stickstoff mit dem nach *Kjeldahl* bestimmten Gesamtstickstoff, so ergibt sich eine Differenz von etwa 10%, was bei dem biologischen Material unvermeidbar ist.

Zur näheren Charakterisierung der Fettsäuren wurde eine Trennung nach *J. Twitchell*<sup>23</sup>) durchgeführt: 1,5 g Fettsäuren werden in 30 cm<sup>3</sup> 95%igem Alkohol gelöst und mit einer siedenden Lösung von 1,5 g Bleiacetat in 50 cm<sup>3</sup> 95%igem Alkohol versetzt. Nach dem Stehenlassen über Nacht im Eisschrank wird filtriert. Der Niederschlag – Bleisalze der gesättigten Fettsäuren – wird in verdünnter Salpetersäure (1 + 2) zersetzt und die Fettsäuren mit Äther ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert.

<sup>20</sup>) *J. biol. Chemistry* 59, Proc. LII [1924].

<sup>21</sup>) *Biochemic. J.* 21, 1, 373 [1927].

<sup>22</sup>) *J. biol. Chemistry* 20, 403 [1929].

<sup>23</sup>) Siehe *Berl.-Lunge: Chem. techn. Untersuchungsmethoden* 8. Aufl., Bd. IV, S. 462, Berlin, J. Springer [1933].

Die alkoholische Lösung der Fettsäuren – Bleisalze der ungesättigten Fettsäuren – wurde in gleicher Weise aufgearbeitet und die Jodzahl der flüssigen Fettsäuren bestimmt.

Der Schmelzpunkt der festen Fettsäuren betrug 62,5°C; mit Palmitinsäure versetzt, zeigte die Substanz keine Schmelzpunktdepression. Die Jodzahl der flüssigen Fettsäuren beträgt 133,70. Neben Palmitinsäure sind demnach auch ungesättigte Fettsäuren am Aufbau des Hefephosphatids beteiligt. Außer Ölsäure dürften noch stärker ungesättigte Säuren wie Linol- oder Linolensäure vorliegen, worauf die Jodzahl hinweist. *C. G. Daubney* und *J. Smedley Mac Lean* geben an, daß das Phosphatid der Weinhefe an gesättigten Fettsäuren nur Palmitinsäure enthält, was mit unserem Ergebnis übereinstimmt; allerdings bestimmten sie die Jodzahl der ungesättigten Fettsäuren mit 90 und bewiesen somit das ausschließliche Vorkommen von Ölsäure. Eine Trennung der ungesättigten Fettsäuren über die Methyl-ester, wie sie von *Th. P. Hilditch* und *Y. A. H. Zaky*<sup>24</sup>) bei Phosphatiden aus Pflanzensamen durchgeführt wurde, ist in Angriff genommen, worüber zu gegebener Zeit berichtet wird.

Schließlich wurde eine Isolierung des Lecithins aus dem gereinigten Phosphatid der Waldhof-Trockenhefe durch Behandeln mit abs. Alkohol, in dem Kephalin unlöslich ist, durchgeführt. Das so erhaltene Reinlecithin zeigte die allgemein bekannten Eigenschaften der Lecithine. Aus Äther ist es mit Aceton in der Kälte als weißer, flockiger Niederschlag leicht fällbar. Selbst nach längerem Stehenlassen unter der Äther-Aceton-Lösung ändert es sein Aussehen nicht, bei Luftzutritt färbt sich das Produkt braun, zieht Wasser an und wird plastisch. Der Geschmack des Lecithins ist angenehm nußartig. Wie aus den angegebenen Daten (Tabelle 4 und 5) hervorgeht, handelt es sich um ein Lecithin, das frei von Kephalin ist. Da die Jodzahlen des Reinlecithins und die der Hefephosphatide praktisch gleich groß sind und ebenso die der Fettsäuren untereinander fast übereinstimmen, kann man annehmen, daß am Aufbau des Lecithins und Kephalins die gleichen ungesättigten Fettsäuren beteiligt sind.

Eingeg. am 10. Nov. 1947.

[A 87].

<sup>24</sup>) *Biochemic. J.* 36, 815 [1942].

#### Analytisch-technische Untersuchungen

## Versuche zur fällungsanalytischen Abscheidung bzw. Bestimmung des Mangans als Triwismutoxypermanganat $\text{Bi}_3\text{O}_5\text{H}_2\text{MnO}_4$

Von Prof. Dr. F. R. HEIN und D. ARVAY, Institut für anorganische Chemie der Universität Jena

Das von *Fr. Hein* und *H. Holzapfel*<sup>1)</sup> aufgefundene basische Wismutpermanganat der Zusammensetzung  $\text{Bi}_3\text{O}_5\text{H}_2\text{MnO}_4$  sollte auf seine Anwendungsmöglichkeit in der analytischen Chemie geprüft werden.

Die Verbindung wird erhalten, wenn man folgende Bedingungen einhält:

200 cm<sup>3</sup> etwa m/10  $\text{BiOClO}_4$ -Lösung werden nach Hinzufügen von 1,5 cm<sup>3</sup> 20prozentiger Perchlorsäure in der Kälte portionsweise unter Rühren mit 100 cm<sup>3</sup> einer etwa m/50  $\text{NaMnO}_4$ -Lösung versetzt. Es entsteht ein Niederschlag von Diwismutoxypermanganat<sup>1</sup>  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{HMnO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , der nach *Fr. Hein* und *H. Holzapfel* beim 1tägigen Erhitzen auf dem Wasserbad quantitativ in das Triwismutoxypermanganat übergeht.

Zunächst sollte festgestellt werden, ob sich diese Verbindung bei noch längerem Erhitzen auf dem Wasserbad verändert. So

der quantitativen Untersuchung beider Präparate sind bis auf unwesentliche Abweichungen übereinstimmend.

Dabei wurde das Wismut in der üblichen Weise als  $\text{BiOCl}$  ermittelt, während der  $\text{MnO}_4$ -Anteil nach folgender Vorschrift bestimmt wurde:

In einen Schliifkolben wurden 1–2 g KJ gebracht und dann die Luft durch  $\text{CO}_2$  verdrängt. Hierauf wurde von etwa 80 cm<sup>3</sup> ausgekochter 2 n  $\text{HCl}$  ein zur Lösung der Analysensubstanz hinreichender Anteil hinzugegeben und gleichzeitig in einem anderen Kolben ebenfalls nach Verdrängung der Luft durch  $\text{CO}_2$  1 g KJ mit dem restlichen Hauptteil der Salzsäure vermischt. Nun wurde die Einwaage möglichst vollständig in den ersten Kolben gebracht und der Rest mit der weiteren Salzsäure-KJ-Lösung nachgespült. Dann wurde nochmals  $\text{CO}_2$  eingeleitet, der Stopfen fest aufgesetzt und unter Schütteln und Rühren die Auflösung vervollständigt. Schließlich wurde schnell mit Thiolsulfat titriert.

Außer der quantitativen Untersuchung wurden Röntgenaufnahmen gemacht. Die Gegenüberstellung der Linienbilder beider Präparate läßt eine gewisse, wenn auch geringfügige Abweichung in der Struktur erkennen (Bild 1 u. 2, S. 158).

Nach diesen Vorarbeiten wurde untersucht, inwieweit das Permanganat-Ion als  $\text{Bi}_3\text{O}_5\text{H}_2\text{MnO}_4$  quantitativ zur Fällung gebracht werden konnte. Durch Variieren der  $\text{BiOClO}_4$ -Zusätze und der Säuremenge wurden die günstigsten Bedingungen festgestellt.

	8-Tage-Präparat in %	8-Std.-Präparat in %	berechnete Werte in %
$\text{MnO}_4$	1. 14,61	14,70	14,36 %
	2. 14,48	14,58	
$\text{Bi}$	1. 75,57	75,47	75,85 %
	2. 75,65	75,55	

wurde die Zeit von acht Stunden auf acht Tage erhöht. Das dabei abdampfende Wasser wurde jeweils nachgefüllt. Die Ergebnisse

<sup>1)</sup> Über basische Wismutpermanganate, Anorgan. Chem. 248, 77 [1941].



Bild 1  
 $\text{Bi}_3\text{O}_5\text{H}_2\text{MnO}_4$ . 8 Stunden-Präparat



Bild 2  
 $\text{Bi}_3\text{O}_5\text{H}_2\text{MnO}_4$ . 8 Tage-Präparat

Die Aufnahmen wurden unter folgenden Bedingungen mit  $\text{Cu}-\text{K}\alpha$ -Strahlung hergestellt: 14 mA, 37 KV, 30 min belichtet, 5 min bei  $18^\circ$  entwickelt

Nr.	cm <sup>2</sup> NaMnO <sub>4</sub> rd. n/10	cm <sup>2</sup> BiOClO <sub>4</sub> rd. n/10	cm <sup>2</sup> HClO <sub>4</sub> rd. n/10	theoret. Niederschlag	erhalt. Niederschlag	Fehler in %	erhitzt in h
1	20	40	—	0,2414	0,2331	-3,42	8
2	20	40	—	0,2414	0,2307	-4,65	8
3	20	80	—	0,2414	0,2297	-4,85	8
4	20	80	—	0,2414	0,2315	-4,10	8
5	20	40	—	0,2414	0,2319	-3,98	8
6	20	40	—	0,2414	0,2289	-5,18	8

Tabelle 1

Bei den Versuchen 1—6 Tabelle 1 wurde auf der Glassfritte G 3 filtriert, die sich als nicht genügend dicht erwies; das hatte zur Folge, daß der sehr feine Niederschlag etwas durch die Fritte lief und somit erhebliche Fehler entstanden. Bei den weiteren Versuchen wurde daher, um das Durchlaufen der Niederschläge zu vermeiden, Porzellanfilteriegel A II verwendet, wobei die Filtrationsgeschwindigkeit kaum beeinträchtigt und trotzdem das angestrebte Ziel erreicht wurde.

Gleichzeitig erwies es sich als möglich, die Nachbehandlung der Fällung erheblich abzukürzen, da bereits nach Verschwinden der schwachen Permanganatfarbe der überstehenden Lösung die Umwandlung in das Triwismutoxymanganat und damit die Ausscheidung des Permanganat-Ions quantitativ erfolgt war.

Die Versuche Nr. 7—20 (Tabelle 2) zeigen günstige Ergebnisse. Eine kleine Säuremenge (Versuch 17—18) erwies sich sogar vorteilhaft. Größere Überschüsse an BiOClO<sub>4</sub> sind zu vermeiden,

1<sup>\*)</sup> F = 0,7290.

da dann merkwürdigerweise wieder erhebliche Fehlbeträge auftraten, deren Ursachen nicht weiter nachgegangen wurde.

Nr.	cm <sup>2</sup> NaMnO <sub>4</sub> rd. n/10	cm <sup>2</sup> BiOClO <sub>4</sub> rd. m/10	cm <sup>2</sup> HClO <sub>4</sub> rd. m/10	theoret. Niederschlag	erhalt. Niederschlag	Fehler in %	erhitzt in h
7	20	80	—	0,2414	0,2403	-0,46	2
8	20	80	—	0,2414	0,2407	-0,29	2
9	20	40	—	0,2414	0,2400	-0,58	2
10	20	40	—	0,2414	0,2397	-0,71	2
11	20	160	—	0,2414	0,2392	-0,91	7
12	20	160	—	0,2414	0,2403	-0,46	7
13	10	40	—	0,1207	0,1205	-0,21	1,5
14	10	40	—	0,1207	0,1204	-0,25	1,5
15	20	80	—	0,2414	0,2396	-0,75	2
16	20	80	—	0,2414	0,2399	-0,62	2
17	20	40	0,3	0,2414	0,2413	-0,04	2
18	20	40	0,3	0,2414	0,2410	-0,17	2
19	40	80	—	0,4828	0,4812	-0,33	2
20	40	80	—	0,4828	0,4814	-0,29	2
21	20	160 0,2m	—	0,2414	0,2281	-5,50	6
22	20	160 0,2m	—	0,2414	0,2288	-5,22	6
23	20	160 0,2m	2,4	0,2414	0,2271	-5,92	9
24	20	160 0,2m	2,4	0,2414	0,2263	-7,49	9

Tabelle 2

Bei den Bedingungen der Versuche Nr. 11 und 12 konnte das  $\text{Bi}_3\text{O}_5\text{H}_2\text{MnO}_4$  erstmalig krystallin erhalten werden. Betrachtet man die so erhaltenen Niederschläge durch das Mikroskop, so erkennt man schön ausgebildete hexagonale Krystalle. An einem derart erzielten Präparat konnte die Struktur des  $\text{Bi}_3\text{O}_5\text{H}_2\text{MnO}_4$  durch W. Klemm magnetochemisch endgültig sichergestellt werden<sup>1)</sup>.

Es wurden alsdann Fällungsversuche in Gegenwart von Eisen durchgeführt. Die angegebenen Eisen-Mengen wurden dabei in Perchlorsäure aufgelöst, deren Überschuß mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  neutralisiert wurde. Die Ergebnisse waren, wie die Tabelle 3 zeigt, unbefriedigend, denn die Fällungen waren mit Ausnahme von Nr. 5 und 6, wo die zugesetzte Eisen-Menge nur 10% des im Permanganat enthaltenen Mangans betrug, nicht vollständig. Die Versuche wurden daher vorläufig zurückgestellt.

Nr.	cm <sup>2</sup> NaMnO <sub>4</sub> rd. n/10	cm <sup>2</sup> BiOClO <sub>4</sub> rd. m/10	Fe in %	theoret. Niederschlag	erhalt. Niederschlag	Fehler in %	erhitzt in h
1	20	40	90	0,2414	0,2190	-9,27	3
2	20	40	90	0,2414	0,2181	-9,66	3
3	20	80	90	0,2414	0,2330	-3,44	4
4	20	80	90	0,2414	0,2341	-3,12	4
5	20	80	10	0,2414	0,2391	-0,95	3
6	20	80	10	0,2414	0,2393	-0,87	3
7	20	80	45	0,2414	0,2381	-1,37	3
8	20	80	45	0,2414	0,2289	-5,17	3
9	20	80	90	0,2414	0,2261	-7,57	3
10	20	80	90	0,2414	0,2257	-7,74	3

Tabelle 3

Eintrag. 30. Januar 1945. [A. 34].

<sup>1)</sup> Ber. Dtsch. Chem. Ges. 75, 1600 [1943].

## Über die Analyse von Alkylsulfaten und Vorschläge zur Nomenklatur

Von Dr. A. HINTERMAIER, Düsseldorf

Aus dem analytischen Laboratorium der Firma Henkel, Düsseldorf

Die Methode wasserunlösliche organische Verbindungen durch Behandlung mit Schwefelsäure löslich zu machen, hat in der Farbstoffchemie schon früh Bedeutung gewonnen. Da es sich bei Farbstoffen in der Hauptsache um aromatische Verbindungen handelt, so daß also z. B. Abkömmlinge der Benzolsulfinsäure oder der Naphthalinsulfinsäure entstehen, ist in diesen Fällen die Bezeichnung „Sulfonierung“ durchaus am Platze. Man hat aber später jede Einwirkung von Schwefelsäure als Sulfonierung bezeichnet, auch dann, wenn keine oder nur nebenbei Sulfinsäuren gebildet werden. Beim Türkischrotöl mag das zunächst in Unkenntnis des Verlaufes der Reaktion und des Charakters des Erzeugnisses geschehen sein, bei den Fettalkoholen hingegen hat man sich dann an die Analogie zur Türkischrotöl-Erzeugung gehalten.

Da bei der Behandlung von Fettalkoholen mit Schwefelsäure nach dem üblichen Verfahren echte Sulfinsäuren nur in sehr geringer Menge entstehen, ist die Bezeichnung Sulfonierung in diesem Falle nicht exakt. Der Ausdruck „Sulfurierung“ ist zu unbestimmt. Bei der Behandlung von Fettalkoholen entstehen in der Hauptsache saure Alkylsulfate. Ein Wasserstoffatom der Schwefelsäure ist durch einen längeren Alkyl-Rest („Fettalkyl“) ersetzt. Durch nachträgliche Neutralisation mit Basen entstehen neutrale Salze, z. B. Natriumalkylsulfate von der Formel  $\text{R}-\text{OSO}_3\text{Na}$ . Diese Verbindungen sind die wirksamen Substanzen der betreffenden Handelsprodukte, welche unter dem Namen

Gardinol, Texapon, Fettalkoholsulfonat usw. bekannt sind.

Diese Nomenklaturfragen spielten solange keine Rolle, als in der Waschmittelpraxis außer Seife nur Alkylsulfate vorkamen. Seitdem aber in steigendem Maß sowohl aliphatische wie aromatische echte Sulfonate eingesetzt werden, muß sich der Chemiker doch Gedanken machen, wie man die ganz verschiedenen Stoffgruppen der Alkylsulfate und der echten Sulfonate sowie die zu ihrer Bildung führenden Reaktionen bezeichnen soll. In den Sulfonaten ist der Schwefel direkt an den Kohlenstoff gebunden, die Sulfonate sind durch „Sulfonierung“ entstanden. Die Alkylsulfate dagegen sind neutralisierte Schwefelsäureester, die zu ihrer Bildung führende Reaktion wollen wir „Sulfatierung“ nennen. Nun gibt es aber auch Fälle, in welchen sowohl Sulfinsäuren wie saure Schwefelsäureester bzw. deren Salze entstehen. Bei der Behandlung von Olefinen mit Schwefelsäure und deren Derivaten bilden sich neben sauren Schwefelsäureestern auch echte Sulfinsäuren. Aus praktischen Gründen ist es nützlich, wenn für beide Reaktionen, die Sulfonierung und die Sulfatierung, ein Sammelbegriff vorhanden ist. Es wird dafür der Ausdruck „Sulfierung“ vorgeschlagen. Wenn man sich also nicht im klaren ist, ob bei einer Reaktion Schwefelsäureester oder Sulfinsäuren entstehen, kann man die Bezeichnung „Sulfierung“ verwenden, ohne eine Entscheidung vorwegzunehmen, welche manchmal erst nach längeren Untersuchungen gefällt werden kann.