



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° entwickelt

Nr.	cm ² NaMnO ₄ rd. n/10	cm ² BiOClO ₄ rd. n/10	cm ² HClO ₄ 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 BiOClO₄ sind zu vermeiden,

^{1a)} $F = 0,7290$.

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

Nr.	cm ² NaMnO ₄ rd. n/10	cm ² BiOClO ₄ rd. m/10	cm ² HClO ₄ 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 werden²⁾.

Es wurden alsdann Fällungsversuche in Gegenwart von Eisen durchgeführt. Die angegebenen Eisen-Mengen wurden dabei in Perchlorsäure aufgelöst, deren Überschuß mit NH_4OH 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 ² NaMnO ₄ rd. n/10	cm ² BiOClO ₄ 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].

²⁾ 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

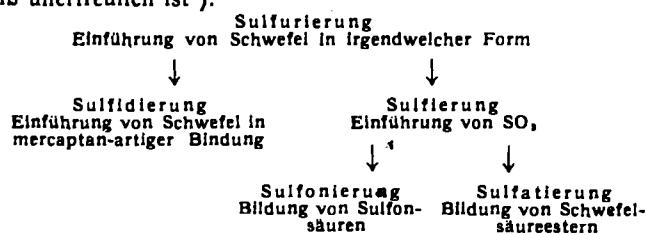
Die Methode wasserunlösliche organische Verbindungen durch Behandlung mit Schwefelsäure löslich zu machen, hat in der Farbstoffchemie schon früh Bedeutung gewonnen. Da es sich bei Farbstoffen in der Hauptsache um aromatische Verbindungen handelt, so daß also z. B. Abkömmlinge der Benzolsulfinsäure oder 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.

Um das Nomenklaturschema etwas weiter auszubauen, wird im folgenden als Sammelbegriff für die Einführung von Schwefel in irgendeiner Form die Bezeichnung „Sulfurierung“ verwendet. Alle diese Ausdrücke wurden bisher ad libidum nebeneinander gebraucht, ein Zustand, der für die exakte Naturwissenschaft gewiß unerfreulich ist¹⁾.

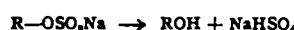


Man kann an dieses Schema andere Spezialreaktionen, wie die „Chlorsulfonierung“ bzw. „Sulfochlorierung“, die „Sulfitierung“ usw. ohne Schwierigkeit angliedern.

Die Fragen der Terminologie haben für den Analytiker Bedeutung, weil sie dazu beitragen, Mißverständnisse zu vermeiden. So wollen wir z. B. als „organisch gebundene Schwefelsäure“ die gesamte durch Sulfonierung und Sulfatierung umgesetzte Schwefelsäure ausdrücken, während die durch Sulfatierung gebundene als „abspaltbare“ Schwefelsäure bezeichnet werden soll. Sie kann durch saure Hydrolyse wieder entfernt werden.

Die vorgeschlagenen Bezeichnungsweisen werden in den folgenden Ausführungen benutzt, welche die Grundlage für die Analytik von Alkylsulfaten liefern sollen.

Durch Erhitzen von Alkylsulfat mit verdünnten Säuren tritt Hydrolyse ein. Man erhält einerseits (als ölige Schicht) den Gesamtalkohol, andererseits Schwefelsäure bzw. saures Alkalisulfat:



Der Gesamtalkohol kann ähnlich wie die Gesamtfettsäure bei der Analyse von Seifen volumetrisch oder gravimetrisch bestimmt werden. Die volumetrische Bestimmung erfolgt in einem Bürettenkolben und verlangt die Umrechnung auf Gewichtsprozent mit Hilfe eines empirischen Faktors. Bei der gravimetrischen Bestimmung durch Ausschütteln mit Äther oder Petroläther ist darauf zu achten, daß die Entfernung des Lösungsmittels keine Verluste an Fettalkohol verursacht, da die technischen Alkylsulfate häufig flüchtige Anteile enthalten.

Die abspaltbare Schwefelsäure läßt sich als Aciditätszuwachs nach der Hydrolyse messen. Sie wird zweckmäßig als

¹⁾ Nach Mitteilung von Herrn Dr. F. Richter (BASF-Institut) liegen gegen die vorgeschlagenen Bezeichnungsweisen keine prinzipiellen Einwendungen vor.

$NaSO_3H$ ausgerechnet, weil man in diesem Fall durch Addition von Gesamtalkohol und abspaltbarer Schwefelsäure sofort den Wert für Gesamtalkylsulfat erhält, der ein Maß für die Beurteilung der Probe auf ihren Gehalt an Aktivsubstanz darstellt. Es muß noch darauf hingewiesen werden, daß bei der Bestimmung der abspaltbaren Schwefelsäure die Alkalität des Analysenmusters zu berücksichtigen ist. Sie wird bestimmt durch Titration gegen einen Indikator von der Art des Methylorange. Wenn die titrierten cm^3 prozentmäßig ausgewertet werden sollen, rechnet man sie meist auf Soda um, da Ätznatron in Feinwaschmitteln nicht in Frage kommt.

Zu einer vollständigen Analyse gehört noch die Ermittlung des Unsulfierten, welches bei primären Alkylsulfaten ähnlich wie das Unverseifte in der Fettchemie abgetrennt werden kann. Jedoch erfordert die Einstellung der richtigen Konzentrationen an festen Substanzen sowohl wie bei den verwendeten Lösungsmitteln weit mehr Sorgfalt, als es die Bestimmung des Unverseiften oder Unverseifbaren erfordert, denn die hier vorliegenden Stoffe sind ausgezeichnete Dispersionsmittel. Bei sekundären Alkylsulfaten wird die Bestimmung des Unsulfierten ausgesprochen schwierig. – Durch Subtraktion des Unsulfierten vom Gesamtalkylsulfat erhält man den Wert für Reinalkylsulfat.

Man hat das Verhältnis von Unsulfiertem zu Gesamtalkohol zur Feststellung des Sulfiergrads verwendet, doch ist es richtiger, den Sulfiergrad oder genauer „Sulfatiergrad“ unter Verwendung der Hydroxylzahl des Ausgangsalkohols zu berechnen, da ja das Unsulfatierbare bei der Beurteilung der Vollständigkeit der Umsetzung außer Betracht bleiben muß. Aus der Hydroxylzahl des Ausgangsmaterials kann errechnet werden, wieviel Schwefelsäure bei vollständiger Umsetzung ester-artig gebunden werden kann und diese Zahl wird zur tatsächlich gebundenen Menge an abspaltbarer Schwefelsäure in Beziehung gesetzt. Der Sulfatiergrad drückt also aus, wieviel Prozent vom Reinalkohol zu Alkylsulfat umgesetzt wurden.

Technische Alkylsulfate enthalten als anorganische Bestandteile neben Feuchtigkeit, die nach der Xylool-Methode ermittelt werden muß, und Alkali in geringen Mengen nur Natriumsulfat und manchmal etwas Kochsalz. Der Prozentgehalt an Natriumsulfat wird mit hinreichender Genauigkeit erhalten, indem man den Schwefel der abspaltbaren Schwefelsäure vom Gesamtschwefel, den man nach einer der üblichen elementaranalytischen Methoden bestimmt, abzieht und die Differenz auf Natriumsulfat umrechnet. Kochsalz wird nach Mohr titriert.

Eingeg. am 21. Jan. 1948. [A 90].

Zuschrift

Polyacrylnitril-Fasern

Eine neue Gruppe von synthetischen Fasern

Von Dr. HERBERT REIN, Augsburg.

Der Anklang, den Nylonstrümpfe und Nylonborsten mit vollem Recht gefunden haben, zusammen mit sachlich nicht immer richtigen Darstellungen in der Tagesspresse haben in weiten Kreisen den Eindruck aufkommen lassen, daß mit Nylon die Entwicklung auf dem Gebiet der synthetischen Fasern als abgeschlossen und Nylon als die synthetische Faser der Zukunft schlechthin angesehen werden kann. Selbst ein erheblicher Teil der an der Erschließung und Entwicklung dieses neuen Gebietes Beteiligten konnte sich der suggestiven, in mancher Hinsicht übersteigerten Einschätzung der Nylonfaser nicht entziehen. Die meisten weiteren Forschungsarbeiten in fast allen Staaten, wie eine Durchsicht der einschlägigen Patentliteratur beweist, konzentrierten sich deshalb darauf, neue Verfahren zur Herstellung polyamid-artiger Kondensationsprodukte zu finden und so die amerikanischen Nylon- bzw. deutschen Perlonpatente zu umgehen. Praktischen Erfolg haben, soweit sich bisher übersehen läßt, diese Bemühungen nirgends gehabt, da diese neuen Verfahren, sofern sie überhaupt zu brauchbaren Fasern führten, wirtschaftlich nicht mit Nylon oder Perlon konkurrierten können. Es bedeutet deshalb zweifellos eine Überraschung, wenn nunmehr gerade aus den USA, der Wiege des Nylon, Veröffentlichungen in der Fachpresse bekannt werden, die von neuen synthetischen Fasern berichten, denen man in mancherlei Hinsicht Überlegenheit gegenüber Nylon zugesteht und die als Konkurrenz zum Nylon ernst genommen werden. In der ersten Veröffentlichung dieser Art berichtet Joseph V. Sherman¹⁾ insbesondere über eine von du Pont herausgebrachte Faser A, die aus 100proz. Polyacrylnitril besteht und über deren Eigenschaften folgendes gesagt wird:

„Polyacrylnitril besitzt eine Reihe wichtiger Vorteile, die vermuten lassen, daß es in steigendem Maße Verwendung zur Herstellung synthetischer Fasern

¹⁾ Textile World 97, Nr. 3, 101 und 215 [1947].

finden dürfte. Die Verbindung ist krystallin und es kann ihr Faserorientierung erteilt werden, wie sich an Hand von Röntgenuntersuchungen ergeben hat²⁾. Die durch Strecken orientierten Fasern besitzen gute Festigkeitseigenschaften, außerdem ist das Polymere unschmelzbar und hat ausgezeichnete Widerstandsfähigkeit gegenüber Hitze, Licht und den gebräuchlichen Chemikalien. Schließlich kann damit gerechnet werden, daß das Ausgangsmaterial billig herstellbar ist, wodurch sich die Wahrscheinlichkeit eröffnet, daß hochwertige synthetische Fasern zu niedrigen Preisen auf den Markt gebracht werden können.

Bemerkenswerterweise haben diese Fasern bessere Widerstandsfähigkeit gegen Hitze, Licht und Chemikalien als Nylon und werden u. U. dieses auf dem Strumpfgebiet preislich unterbieten“.

Über die Verwendungsmöglichkeiten dieser neuen Faser wird folgende Voraussage gemacht:

„Wegen ihrer einzigartigen Eigenschaften dürften Polyacrylnitril-Fasern viele bedeutende Verwendungsmöglichkeiten finden. Die hohe Festigkeit, Schmiegsamkeit und Elastizität der Garne macht sie für die Verwendung in der Strumpfindustrie sowie der sonstigen Bekleidungsindustrie geeignet. Ihre geringe Anschmutzbarkeit sowie leichte Reinigungsmöglichkeit (die gebräuchlichen Reinigungsmittel können ohne Schädigung der Faser angewendet werden) machen sie sowohl zur Herstellung glatter Gewebe als auch von Florgeweben, wie Samte, Plüsch, Polsterbezügen und Teppichen geeignet. In letzterem Falle können die Garne mit Vorteil sowohl als Flor als auch als Grundkette in diesen Geweben Verwendung finden.“

²⁾ In der angezogenen Veröffentlichung wird nicht erwähnt, daß das Röntgendiagramm der Polyacrylnitril-Faser vollkommen von dem anderer Textilfasern abweicht. Dies wurde im Wiss. Photo-Laboratorium der Agfa-Filmfabrik, Wolfen, von den Herren Prof. J. Eggert und Dr. F. Siebe festgestellt. Beiden Herren sei auch an dieser Stelle für ihre Unterstützung bestens gedankt.