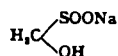


darin sich in der Größe nicht sehr vom O unterscheidet. Unter den hier betrachteten Ionen mit koordinativ gesättigtem Schwefel sind also die am meisten symmetrischen gleichzeitig die stabilsten. Von den zugehörigen freien Säuren sind nur die Schwefelsäure die Fluorsulfonsäure isolierbar.

Sieht man die Dinge so an, so läßt sich das Verhalten der Sulfinssäure-Form der Sulfoxylsäure gegen Sauerstoff oder gegen oxydierende Stoffe sowie gegen reaktionsfähigen Schwefel beschreiben als das „Streben“ nach der Ko.Z. 4. Bei der Anlagerung von Sauerstoff würde als erstes Reaktionsprodukt Bisulfit-Ion zu erwarten sein, das dann natürlich noch weiter reagieren kann zum symmetrischen Sulfat-Ion; die Anlagerung von Schwefel an HSOOH liefert, wie oben gesagt worden ist, in ganz analoger Reaktion thioschweflige Säure, wobei sich vermutlich die zuerst entstehende unsymmetrische Form von $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in eine isomere umlagern kann. Der Rongalit, das Formaldehyd-Additionsprodukt von HSOOH, hat die Konstitution



(vgl. oben); auch hierin hat der Schwefel die Ko.Z. 3, und dementsprechend ist die Verbindung empfindlich gegen Oxydationsmittel, im Gegensatz zum Formaldehydbisulfit $\text{H}_2\text{C}-\text{SO}_3\text{Na}$ mit seinem koordinativ gesättigten Schwefel-Atom.



Die Schwefel(II)-hydroxyd-Form der Sulfoxylsäure und andere Verbindungen, in denen der Schwefel die Ko.Z. 2 hat, z.B. die thioschweflige Säure, stabilisieren sich nach unseren Versuchen, indem sie – letzten Endes – in elementaren Schwefel übergehen. Hier wird also der besonders stabile S_8 -Ring angestrebt; infolgedessen wirken diese Substanzen oxydierend. Die Bildung von Polythionat-Ion aus Bisulfit und $\text{S}(\text{OH})_2$ bzw. $\text{S}_2(\text{OH})_2$ ist einerseits aufzufassen als ein erster Schritt auf dem Wege zur Verkettung von S-Atomen wie im elementaren Schwefel; diese Reaktion wird andererseits noch begünstigt durch die Tendenz des $[\text{HSO}_3]^-$ zur Aufnahme von S an Stelle von H^+ (Gl. (40)).

Der Zusammenhang zwischen Koordinationszahl und Reaktionsvermögen, wie wir ihn bei den zwei Formen der Sulfoxylsäure festgestellt haben, scheint auch sonst in der Schwefel-Chemie von wesentlicher Bedeutung zu sein. Es ist z.B. bekannt¹²⁾, daß SO_2 (Ko.Z. 2) auf Jodwasserstoff oxydierend wirkt, während SO_3^{2-} (Ko.Z. 3) und HSO_3^- (Ko.Z. 4) bekanntlich Jod reduzieren. Derivate von Sulfensäuren (Ko.Z. 2) sind starke Oxydationsmittel¹³⁾, während Organosulfinsäuren (Ko.Z. 3) oxydierbar sind.

Eingeg. 22. August 1944.

[A 12].

¹²⁾ Vgl. die Versuche von J. Volhard, Liebigs Ann. Chem. 242, 93 [1887].
¹³⁾ Siehe z. B. A. Guimann, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 2821 [1907]; 41, 1651 [1908]; 48, 1162 [1915].

Beitrag zur Kenntnis der Hefephosphatide

I. Mitteilung

Von Prof. Dr. Dr. W. DIEMAIR und Dr. J. KOCH.

Aus dem Universitätsinstitut für Lebensmittelchemie Frankfurt a. M.*)

Die raschwüchsige Torula-Hefe (*torula utilis*) vermag, unter besonderen Bedingungen gezüchtet, größere Mengen Fett zu produzieren und in ihrem Zelleib zu speichern. Hierbei versteht man unter Fett nicht nur die Neutralfette, sondern alle Stoffe, die unter der Bezeichnung „Lipide“ zusammengefaßt werden. Im Rahmen dieser Untersuchungen interessierten nur die in biologischem Material meist in Form von Symplexen vorkommenden Lipide, von denen wiederum den Phosphatiden eine besondere Aufmerksamkeit gewidmet wurde, da ihnen im tierischen Organismus eine größere Bedeutung zukommen dürfte, als man bisher angenommen hat. Die hydrophilen und hydrophoben Eigenschaften der Phosphatide machen sie zum Mittler zwischen wäßrigen und fettigen Systemen; sie steuern die Durchlässigkeit der Zellwände, und ihre Fähigkeit Symplexe zu bilden, läßt sie eine „Vehikelfunktion“ ausüben, durch die Kohlenhydrate und Eiweißstoffe und auf Grund der chemischen Zusammensetzung der Phosphatide auch Fettsäuren transportiert werden. Da die Trockenhefe wegen ihres Fett- und Eiweißgehaltes für die menschliche Ernährung herangezogen wird, erschien es von Bedeutung, den Phosphatid-Anteil der *torula utilis* näher zu studieren und auf das Vorkommen von Phosphatidsäuren zu achten, um einen Beitrag zur Aufklärung des Fettstoffwechsels in der Hefe zu liefern. Für pflanzliches Material wurde bereits von A. Ch. Chibnall und H. J. Channon¹⁾ sowie H. J. Channon und C. A. M. Foster²⁾ die Anwesenheit von Phosphatidsäuren nachgewiesen und die Vermutung ausgesprochen, daß sie intermediäre Stoffwechselprodukte der Phosphatid-Biosynthese darstellen. Th. Wagner-Jauregg und H. Arnold³⁾ konnten zeigen, daß die Phosphatidsäuren ebenso wie die Phosphatide mit Eiweißstoffen Symplexe zu bilden vermögen, die durch verschiedene Bindungsarten zusammengehalten eine unterschiedliche Stabilität gegen chemische Eingriffe besitzen. Neben den echten Symplexen, die salzartige, koordinationsartige und kovalenzartige Verbindungen darstellen, kennt man noch Pseudosymplexe, die durch apolare Gruppen kohäsionsartige Bindungen aufweisen⁴⁾.

Um eine erfolgreiche Isolierung der Phosphatide aus Trockenhefe durchführen zu können, war zunächst das geeignete

Mittel zur Spaltung der Symplexe zu ermitteln, zumal in jüngster Zeit von verschiedenen Seiten⁵⁾ darauf hingewiesen wurde, daß Lipide aus biologischem Material mit den üblichen Fettlösungsmitteln nicht quantitativ erfaßt werden können. Nach R. Kuhn⁶⁾ lassen sich Symplexe durch Invertseifen oder nach Th. Wagner-Jauregg und E. Helmert⁷⁾ durch alkalische Harnstoff-Lösung spalten. Eine Behandlung der Trockenhefe mit 10%iger Zephirol-Lösung oder 2%iger Natronlauge mit 30% Harnstoff führte jedoch bei anschließender Methanol- oder Ätherextraktion zu keiner befriedigenden Ausbeute an Hefephosphatid.

R. Reichert⁸⁾ hat eine Vorschrift zur quantitativen Bestimmung der Gesamtlipide von Naturstoffen veröffentlicht, die eine Spaltung der Lipoproteide mit 90%igem Methanol vorsieht, eine Methode, die auch von K. Dirr und O. v. Soden⁹⁾ mit Erfolg angewandt wurde. Nach dem Abdampfen des Alkohols wird das Lipid aus dem Rückstand mit Äther erschöpfend extrahiert. Diese Angaben wurden an Trockenhefe „Toq“ überprüft und können bestätigt werden, was vermuten läßt, daß das Hefe-Lipoprotein als Pseudosymplex vorliegt und durch die Alkohol-Behandlung die schwarm-artig angelagerten Komponenten getrennt werden.

Zur Isolierung des Hefe-Phosphatids läßt sich diese Methode vereinfachen. Man dampft das Methanol nicht ab, sondern trennt es nach erschöpfender Extraktion im Soxhlet von der Hefe, die mit Äther extrahiert wird und erhält aus 100 g mit Methanol extrahierter Hefe einen Äther-Rückstand von 0,5774 g. Dieses ätherlösliche Produkt ist nicht durch Aceton oder Methylacetat fällbar und daher nicht als Phosphatid zu bezeichnen. Das Hefephosphatid geht demnach vollständig in den Methanolextrakt über, der nach dem Lösen in kaltem Äther und Fällen mit Aceton ein P:N-Verhältnis von 1:1,40 bis 1,62, je nach Art der Trockenhefe, zeigt. Bereits K. Dirr und O. v. Soden wiesen darauf hin, daß die Lipoid-Fraktion der Hefen am stärksten auf Änderungen in den Züchtungsbedingungen anspricht. Da das Extrahieren der Hefe im Soxhlet einerseits zeitraubend ist und andererseits eine genügend große Apparatur nicht zur Verfügung stand, wurde ein zweimaliges Kochen mit Methanol unter kräftigem Rühren für ausreichend gefunden, um eine genügende Aus-

* Die Arbeit wurde im Herbst 1944 abgeschlossen.

¹⁾ Biochemic. J. 21, 225, 233, 479, 1112 [1927].

²⁾ Biochemic. J. 28, 853 [1934].

³⁾ Biochem. Z. 299, 274 [1938]; Th. Wagner-Jauregg u. E. Helmert, Biochem. Z. 315, 53 [1943].

⁴⁾ Siehe „Die Methoden der Fermentforschung“, Bamann-Myrbäck, Bd. I, 432 [1940].

⁵⁾ A. Schloemer u. K. Rauch, Z. Unters. Lebensmittel, 83, 289 [1942]; A. Schloemer, ebenda 83, 305 [1942]; J. Großfeld, ebenda 83, 322 [1942].

⁶⁾ R. Kuhn u. H. J. Bietig, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 1080 [1940].

⁷⁾ Helv. Chim. Acta 27, 961 [1944].

⁸⁾ Biochem. Z. 312, 263 [1942].

beute an Rohphosphatid zu erhalten. In der Hefe bleiben noch 0,3% des ursprünglich vorhandenen Phosphatids zurück. Sehr gut bewährte sich eine Vorbehandlung der Hefe mit Wasser, wobei eine teilweise Spaltung der Lipoproteide eintritt, was auch F. E. Nottbohm und F. Mayer⁹⁾ beobachteten; außerdem gehen Stoffe in Lösung, die den wäßrigen Methanol-Auszug (90%iges Methanol) verunreinigen können.

Darstellung des Hefe-Rohphosphatids: 1 kg Hefe wird mit 4 l Wasser 6 h bei Zimmertemperatur gerührt. Nach dem Zentrifugieren wird der Rückstand bei 50° getrocknet und fein gemahlen. 500 g der so gereinigten Hefe werden 2mal mit 1 l Methanol (90%) unter Rückfluß und kräftigem Rühren 1 h auf 65° erhitzt. Die Methanol-Auszüge werden abgesaugt, vereinigt und im Vakuum auf 1/2 ihres Volumens eingeengt. Nach 12stündigem Stehenlassen im Eisschrank wird das ausgeschiedene Hefesterin abgetrennt und die klare Lösung bei 35° im Vakuum zur Trockne gebracht. Der braune Rückstand wird in Äther von 0° gelöst und mit Aceton in der Kälte gefällt. Der flockige, gelblichweiße Niederschlag, der nach 12stündigem Stehenlassen im Eisschrank gut von der überstehenden Flüssigkeit getrennt werden kann, stellt das Hefe-Rohphosphatid dar.

Das Hefe-Rohphosphatid besitzt, an der Luft oder im Vakuumexsikkator über P₂O₅ getrocknet, eine gelb-braune Farbe und läßt sich in trockenem Zustand pulverisieren, zieht aber leicht Wasser an und wird wachsig. Es schmeckt lecithin-ähnlich, hat jedoch einen bitteren, kratzigen Beigeschmack, der auf Verunreinigungen zurückzuführen sein dürfte. Es ist löslich in Benzol, Äther, Petroläther, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff, teilweise löslich in abs. Alkohol, unlöslich in Aceton und Methylacetat; mit Wasser gibt es eine trübe kolloidale Lösung. Durch mehrfaches Lösen in kaltem Äther (0°) und Fällen mit Aceton in der Kälte läßt sich das Rohphosphatid reinigen. In der Regel genügt ein drei- bis vierfaches Umfällen, um zu einem Produkt mit dem P:N-Verhältnis 1:1 zu gelangen. Es konnte beobachtet werden, daß stets geringe Mengen Phosphor und Stickstoff abgespalten werden und die Äther-Aceton-Lösung gelblich bis braun färben, zum Teil werden Sterine abgetrennt, zum Teil treten Spaltprodukte von Phosphatid-Komponenten auf.

Das gereinigte Hefephosphatid hat nur im Äther-Aceton-Gemisch eine flockige Struktur, an der Luft wird es zu einer plastischen Masse, die leicht Wasser anzieht, aber über P₂O₅ getrocknet, pulverisierbar ist. Es ist nach dem Fällen, selbst bei längerem Stehenlassen unter der Flüssigkeit, rein weiß. An der Luft dunkelt es sofort, ebenso im Vakuumexsikkator und wird gelblich-braun. Die Löslichkeit des gereinigten Phosphatids ist die gleiche wie die des Rohphosphatids. Ein eindeutiger Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt werden.

In älteren Arbeiten über Phosphatide ist von B. Hansteen-Cranner¹⁰⁾, V. Grafe und H. Magistris¹¹⁾ sowie H. Magistris und P. Schäfer¹²⁾ das Vorkommen von wasserlöslichen Phosphatiden beschrieben worden, was von B. Bleyer und W. Diemair¹³⁾ bestritten wurde. Da die Trockenhefe vor der Methanol-Behandlung mehrere Stunden mit Wasser gerührt wurde, mußte der wäßrige Auszug auf Anwesenheit von Phosphatiden oder Phosphatidsäuren untersucht werden. Der wäßrige Hefeauszug wurde bei 35° im Vakuum eingeengt und über P₂O₅ im Vakuum völlig getrocknet und pulverisiert. Das erhaltene braune Pulver enthält Phosphor und Stickstoff etwa im gleichen Verhältnis wie die Hefen (siehe Tabelle 1 und 2). Ein geringer Teil des Phosphors ist alkohol-löslich, doch zeigt die Hydrolyse, daß kein

Glycerin vorhanden ist (Bestimmung nach S. Zeisel und R. Fanto¹⁴⁾). Beim Behandeln der Trockenhefe mit Wasser gehen praktisch weder Phosphatide noch Phosphatidsäuren in Lösung, wohl aber anorganischer Phosphor, Aminosäuren, Cholin und reduzierende Zucker. Selbst wenn man annimmt, daß die Genauigkeit der Methode nicht ausreicht, um die Menge Glycerin zu bestimmen, die 0,84 mg % organischem Phosphor entspricht, der durch Spaltung aus dem Hefelipoprotein der Toq-Hefe entstanden sein könnte, ist das Vorhandensein von wasserlöslichen Phosphatiden in der Trockenhefe fraglich.

Art der Hefen	Wasser- gehalt %	Phosphor % in TS ¹⁵⁾	Stickstoff % in TS ¹⁵⁾	P:N- Verhältnis
Toq-Hefe ..	8,37	3,70	8,04	1:5,03
Waldhofhefe	8,33	2,94	7,05	1:6,68

Tabelle 1
P:N-Verhältnisse in den Trockenhefen

Auszug aus	Phosphor %	Stickstoff %	P:N- Verhältnis
Toq-Hefe 1	2,32	5,96	1:5,70
Toq-Hefe 2	2,29	5,91	1:5,66
Toq-Hefe 3	2,39	5,28	1:4,89
Waldhof-Hefe 1	2,87	6,44	1:4,20
Waldhof-Hefe 2	3,06	5,60	1:4,05

Tabelle 2
P:N-Verhältnis im getrockneten Wasserextrakt

Art der Hefe	Gesamt P %	Gesamt N %	Amino-N %	Amino-N in % des Ge- samt-N	Cholin % ¹⁷⁾	Glycerin % ¹¹⁾	red. Zucker (Glukose) %	alk. lösl. Phosphor mg %
Toq ..	2,39	5,28	3,21	57,12	0,65	0	1,13	0,84
Wald- hof ...	2,19	5,78	3,57	61,76	0,64	0	0,15	0

Tabelle 3
Inhaltsbestandteile des getrockneten wäßrigen Auszuges aus Trockenhefe

Zur Untersuchung des Aufbaues des Hefephosphatids wurde es einer Säurespaltung unterworfen. Entsprechend den Angaben von P. A. Levene und H. S. Simms¹⁸⁾ wurde das Phosphatid mit 10%iger Salzsäure 12 h unter Rückfluß gekocht. Nach W. Diemair und B. Bleyer¹⁹⁾ werden für 1,5 g Phosphatid 25 cm³ Säure benutzt. Das Hydrolysat wurde nach dem Abkühlen über Asbest filtriert, mit peroxyd-freiem Äther ausgeschüttelt und die ätherlöslichen Fettsäuren nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Einengen im Vakuum abgetrennt. Die übrigen Spaltstücke der Hydrolyse – Glycerin, Cholin oder Colamin – sind in der wäßrigen Phase ermittelt. (Siehe Tabelle 4 und 5). Das Hefephosphatid enthält, ähnlich wie andere tierische Phosphatide, Lecithin und Kephalin nebeneinander. Als erster

Phosphatid aus:	Lecithin %	Kephalin %	Differenz %
Toq-Hefe	50,85	54,95	+ 5,80
Waldhof-Hefe 1	62,71	35,81	- 1,48
Waldhof-Hefe 2	61,69	34,05	- 4,26
Reinlecithin aus Waldhof-Hefe	103,50	0	+ 3,50

Tabelle 5
Verteilung von Lecithin und Kephalin im Hefephosphatid

Phosphatid aus	P %	N %	P:N- Verhältnis	Amino-N mg %	Colamin %	Cholin %	Fett- säure %	Jodzahlen Fett- säuren	n. Wt/s Phos- phatid	Glycerin % d. Phos- phatids
Toq-Hefe	3,80	1,76	1:1,02	1074,5	4,68	7,93	56,23	104,30	74,74	—
Waldhof-Hefe 1	4,81	2,04	1:0,90	699,3	3,05	9,78	53,23	97,96	74,50	—
Waldhof-Hefe 2	4,45	2,04	1:1,01	665,7	2,99	9,62	48,83	120,93	72,02	10,61
Reinlecithin aus Waldhof-Hefe ..	4,01	1,81	1:0,99	0	0	16,14	54,66	119,80	76,00	10,81

Tabelle 4
Zusammensetzung des Hefephosphatids

⁹⁾ Z. Unters. Lebensmittel 67, 369 [1934].
¹⁰⁾ Meldinger fra Norges Landbrukshøyskole 2, 1 [1922]: Planta 2, 438 [1926].
¹¹⁾ Planta 2, 429 [1926].
¹²⁾ Biochem. Z. 214, 401 [1929].
¹³⁾ Ebenda 238, 197 [1931].

¹⁴⁾ Z. Landw. Versuchsw. i. Österreich 4, 977 [1901]; 5, 729 [1902]; siehe auch „Handbuch der Lebensmittelchemie“, Band IV, 234 [1930].
¹⁵⁾ Bestimmt nach G. Embden, Hoopes-Seyler Z. physiol. Chem. 113, 138 [1921].
¹⁶⁾ Bestimmt nach J. Kjeldahl (Mikroverfahren).
¹⁷⁾ Bestimmt nach W. Roman: Biochem. Z. 219, 218 [1930].
¹⁸⁾ J. biol. Chemistry 58, 859 [1924].
¹⁹⁾ Biochem. Z. 275, 244 [1935].

fand W. D. Austin²⁰) 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%. (Palmityl-oleyl-Lecithin = 69,2%, Palmityl-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 MacLean²¹), 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% (Stearyl-oleyl-Lecithin = 11,4%, Palmityl-oleyl-Lecithin = 11,8%, Palmityl-arachidonyl-Lecithin = 11,5%). Nach Angaben von M. L. Foster²²) 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. Twitchell²³) durchgeführt: 1,5 g Fettsäuren werden in 30 cm³ 95%igem Alkohol gelöst und mit einer siedenden Lösung von 1,5 g Bleiacetat in 50 cm³ 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 umkrystallisiert.

²⁰) J. biol. Chemistry 59, Proc. LII [1924].

²¹) Biochemic. J. 21, 1, 373 [1927].

²²) J. biol. Chemistry 20, 403 [1929].

²³) 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 Methylester, wie sie von Th. P. Hilditch und Y. A. H. Zaky²⁴) 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 Reinecithin 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 Reinecithins 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 Kephalsins die gleichen ungesättigten Fettsäuren beteiligt sind.

Eingeg. am 10. Nov. 1947. [A 87].

²⁴) Biochemic. J. 36, 815 [1942].

Analytisch-technische Untersuchungen

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

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

Das von Fr. Hein und H. Holzapfel¹) aufgefundenene 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 cm³ etwa m/10 BiOClO_4 -Lösung werden nach Hinzufügen von 1,5 cm³ 20prozentiger Perchlorsäure in der Kälte portionsweise unter Rühren mit 100 cm³ einer etwa m/50 NaMnO_4 -Lösung versetzt. Es entsteht ein Niederschlag von Diwismutoxpermanganat¹ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{HMnO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, der nach Fr. Hein und H. Holzapfel beim 1tägigen Erhitzen auf dem Wasserbad quantitativ in das Triwismutoxpermanganat 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 BiOCl ermittelt, während der MnO_4 -Anteil nach folgender Vorschrift bestimmt wurde:

In einen Schliffkolben wurden 1–2 g KJ gebracht und dann die Luft durch CO_2 verdrängt. Hierauf wurde von etwa 80 cm³ ausgekochter 2 n HCl ein zur Lösung der Analysesubstanz hinreichender Anteil hinzugegeben und gleichzeitig in einem anderen Kolben ebenfalls nach Verdrängung der Luft durch 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 CO_2 eingeleitet, der Stopfen fest aufgesetzt und unter Schütteln und Rühren die Auflösung vervollständigt. Schließlich wurde schnell mit Thiosulfat 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 BiOClO_4 -Zusätze und der Säuremenge wurden die günstigsten Bedingungen festgestellt.

	8-Tage-Präparat in %	8-Std.-Präparat in %	berechnete Werte in %
MnO_4 . . . 1.	14,61	14,70	
2.	14,48	14,58	14,36 %
Bi 1.	75,57	75,47	
2.	75,65	75,55	75,85 %

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

¹) Über basische Wismutpermanganate, Anorgan. Chem. 248, 77 [1941].