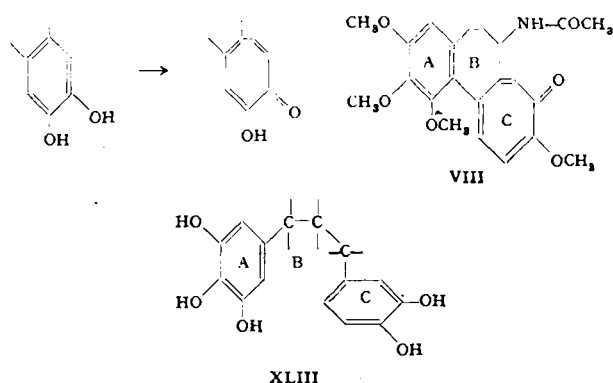


Formaldehyd oder eines biologischen Äquivalents (wie Glycin in Gegenwart eines oxydierenden Systems) in Betracht.



In diesem Zusammenhang wird die Bildung des Colchicins (VIII) über eine hypothetische Zwischenstufe vom Typus XLIII für möglich gehalten. Diese Verbindung enthält das Kohlenstoffgerüst der Anthocyane, so daß ein genetischer Zusammenhang zwischen Anthocyanen und Colchicin nicht ausgeschlossen zu sein scheint.

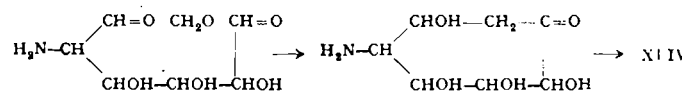
Die verhältnismäßig leichte Isomerisierung der Tropolone zu Derivaten der Benzoesäure veranlaßt Dewar⁵⁶⁾ zu der beachtenswerten Vermutung, daß das p-Aminotropolon (XLIV) eine natürliche Vorstufe der p-Aminobenzoesäure darstellen könnte und hält auch den Verlauf der Biogenese anderer natür-

⁵⁶⁾ Nature [London] 166, 790 [1950].

licher Benzoessäure-Derivate über Tropolon-Zwischenstufen für möglich.

Für das p-Aminotropolon schlägt Dewar folgendes biogenetisches Schema vor: Glucosamin wird zum Dialdehyd oxydiert, mit Formaldehyd kondensiert und dehydratisiert.

Auf die toxischen Eigenschaften der Tropolone wurde bereits im Abschnitt über die Thujaplicine kurz eingegangen. Die Frage nach dem Zusammenhang zwischen Wirkung und Konstitution ist hierbei



noch offen und bedarf erst einer eingehenden experimentellen Untersuchung.

Zusammenfassung

Das Tropolon hat in den letzten Jahren wachsendes Interesse beansprucht. Erst 1945 von Dewar rein hypothetisch in die organische Systematik eingeführt, erwies es sich als die Stammsubstanz einer ganzen Reihe von Naturstoffen. Daneben besitzt das Tropolon auf Grund seines durch besondere Resonanzstabilität bedingten aromatischen Verhaltens großes theoretisches Interesse.

Die Erforschung des synthetisch zugänglichen Tropolons befindet sich noch in vollem Gange, doch sind die bisherigen Ergebnisse bereits sehr beachtenswert.

Eingeg. am 30. Juli 1951 [A 377]

Aus der Chemie der kondensierten Phosphate

Von Prof. Dr. E. THILO, Berlin*)

I. Chemisches Institut der Humboldt-Universität

Die Ermittlung des Baues der Anionen der kondensierten Phosphorsäuren ermöglichte wichtige Rückschlüsse auf ihre Konstitution. Man kann die nunmehr in Metaphosphate, Polyphosphate, Isometaphosphate und eine weitere Gruppe mit noch nicht restlos geklärter Konstitution einteilen. Zu letzteren gehören das Grahamsche und das Kurrolsche Salz. Zur Chemie der Umwandlungen des Kurrolschen Salzes konnte ein neuer wichtiger Beitrag geleistet werden.

Bei seiner, die noch heute gültige Theorie der Säuren begründenden Arbeit über die Phosphorsäure entdeckte Thomas H. Graham¹⁾ 1834, also vor rund 120 Jahren, das nach ihm als Grahamsches Salz bezeichnete Natriummetaphosphat. Er stellte es durch Schmelzen von zweifachsaurem Natriumphosphat NaH_2PO_4 oder von Phosphorsalz $\text{NH}_4 \cdot \text{Na} \cdot \text{HPO}_4$ her und erteilte ihm die Formel NaPO_3 . Seitdem sich bald darauf zeigte, daß es mehrere, chemisch verschiedene Verbindungen der gleichen Zusammensetzung gibt und besonders Robert Maddrell²⁾ 1847 das heute nach ihm benannte Salz vermeintlich gleicher Bruttozusammensetzung hergestellt hatte, ist eine heute nach vielen Hundert zählende Reihe von Arbeiten über diese und ihnen ähnliche Verbindungen erschienen. Diese Reihe wuchs besonders schnell an, seit man erkannte, daß einige dieser Verbindungen als Enthärtungsmittel von Wasser in der Lebensmittelindustrie und als Katalysatoren bei technischen Verfahren von größter und allergrößter Wichtigkeit sind. Man kam bald zu der Vermutung, und besonders Fleitmann³⁾ (1848), G. Tammann⁴⁾ (1890), G. v. Knorre⁵⁾ (1900) und F. Warschauer⁶⁾ (1903) sind hierbei zu nennen, daß der Unterschied dieser Substanzen auf verschiedenem Polymerisationsgrad beruhen müsse. Aber man traf, soweit wir heute wissen, nur in wenigen Fällen eine richtige Wahl für die Formeln und ganz besonders der Na-

men der verschiedenen Substanzen, und es dürfte kaum ein zweites Gebiet der anorganischen Chemie geben, bei dem bis noch vor kurzem ein solcher Wirrwarr in Bezug auf Namengebung, Formulierung und Konstitutionsvorschläge bestand.

Eine erste, allerdings auch nur vorläufige Ordnung in dieses Gebiet brachten Arbeiten von A. Boullée⁷⁾ (1935), Partridge⁸⁾ (1941) und B. Topley⁹⁾ (1949), und heute¹⁰⁾ (1950) zeigt sich auf Grund systematischer Konstitutionsbeweise mit fast rein chemischen Methoden, daß man vier Gruppen von polymeren oder besser kondensierten Phosphaten unterscheiden muß.

- I. Die Metaphosphate im eigentlichen Sinne und der Zusammensetzung $(\text{NaPO}_3)_x$.
- II. Die Polyphosphate $(\text{NaPO}_3)_x \text{Na}_2\text{O}$ bzw. $(\text{NaPO}_3)_x \text{H}_2\text{O}$.
- III. Kombinationsverbindungen aus Bausteinen der Gruppe I und II, die man zumindest vorläufig am besten als Isometaphosphate bezeichnet, und
- IV. allem Anschein nach sehr kompliziert aufgebaute Verbindungen bisher nur vermutungsweise angegebener Konstitution.

Alle diese Verbindungen sind Salze meist sehr starker, kondensierter Phosphorsäuren, und das Wesentliche ihres Baues ist erkannt, wenn man den Bau der Anionen kennt. Die Polyphosphat-Chemie ist daher eine Konstitutionschemie ihrer Anionen.

*) Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung der GDCh am 28. 9. 1951.

¹⁾ Poggendorfs Ann. Chem. 32, 33 [1834].

²⁾ Lieb. Ann. Chem. 61, 53 [1847].

³⁾ Th. Fleitmann u. Henneberg, Lieb. Ann. Chem. 65, 304 [1848].

⁴⁾ Th. Fleitmann, Poggendorfs Ann. Chem. 78, 233, 338 [1849].

⁵⁾ Z. physik. Chem. 6, 122 [1890]; J. prakt. Chem. 45, 417 [1892].

⁶⁾ Z. anorg. allg. Chem. 24, 369 [1900].

⁷⁾ Ebenda 36, 137 [1903].

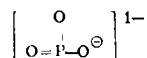
⁸⁾ C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 200, 635, 1403 [1935]; 206, 517, 915, 1732 [1938].

⁹⁾ E. P. Partridge, V. Hicks u. G. W. Smith, J. Amer. Chem. Soc. 63, 454 [1941].

¹⁰⁾ Quart. Rev. Chem. [London] 3, Nr. 4 [1949].

¹¹⁾ E. Thilo, Forsch. u. Fortschr. 26, 284 [1950], vgl. diese Ztschr. 61, 33 [1949].

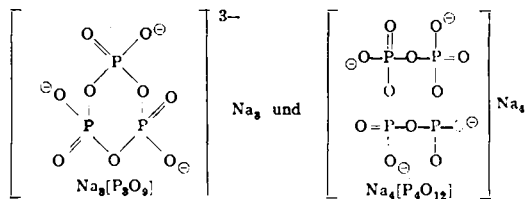
Das Grundprinzip der Konstitution aller dieser Anionen ist die durchgehende Koordinationszahl vier des V-wertigen Phosphors dem Sauerstoff gegenüber. Ein Anion



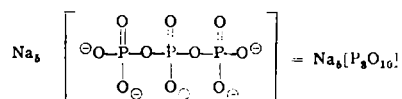
wäre koordinativ ungesättigt, daher instabil und lagert sich am leichtesten an Metalloxyde oder Wasser, aber auch an seinesgleichen an. Dabei entstehen Polymerisationsprodukte verschiedenen Grades und Baues, die den vier oben genannten Hauptgruppen angehören.

I. Metaphosphate im eigentlichen Sinne

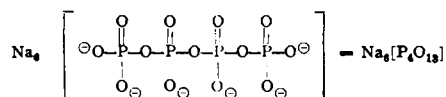
Hält man an dem Grundprinzip der Koordinationszahl vier des Phosphors dem Sauerstoff gegenüber fest, so kann ein Monometaphosphat NaPO_3 , wie es *Graham* formulierte, nicht existieren. Alle echten Metaphosphate müssen Polymere dieser Baugruppe mit ringförmig gebauten Anionen sein. Zwei Verbindungen dieses Types sind bis heute bekannt: das Tri- und das Tetrametaphosphat^{11, 12} (1949), denen die Konstitutionen



zukommen. Das Trimetaphosphat $\text{Na}_3[\text{P}_3\text{O}_9]$ hat als Anion einen 6-gliedrigen Ring aus 3 über Sauerstoff miteinander verknüpften (PO_4) -Tetraedern, das Tetrametaphosphat $\text{Na}_4[\text{P}_4\text{O}_{12}]$ einen 8-gliedrigen aus 4 (PO_4) -Tetraedern. Diese Konstitutionen ergaben sich daraus, daß beide Verbindungen durch Alkali aufgespalten werden und unter geeigneten Bedingungen quantitativ in die zur Gruppe II gehörigen Polyphosphate



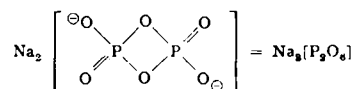
und



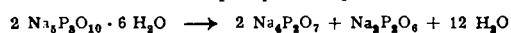
das Natrium-Tri- bzw. -Tetraphosphat übergehen.

Das *Grahamsche Salz*, das auch heute noch, besonders im technischen Schrifttum, ohne jede stichhaltige Begründung als Hexametaphosphat bezeichnet wird, gehört sicher nicht in diese Gruppe, sondern in Gruppe IV (s. u.).

Von mehreren, besonders französischen Forschern wird die Existenz eines Dimetaphosphates angenommen, dem die Konstitution



zukommen müßte. Besonders *P. Bonnemant Bémia*¹³ (1941) vertritt diese Ansicht und glaubt, daß sich diese Verbindung in sehr komplizierter Reaktion beim Entwässern des Triphosphat-6-hydrates



bildet. Nach den Valenzregeln von *L. Pauling*¹⁴ (1929) und allem, was wir bis heute über den Bau von Ionenverbindungen mit komplexen Anionen wissen, sind aber Anionen, die aus zwei PO_4 -Tetraedern bestehen und über 2 O-Atome miteinander verknüpft sind, nicht existenzfähig. Tatsächlich bildet sich, zumindest nach der Reaktion von *Bonnemant*, kein Dimetaphosphat (s. u.).

Es hat den Anschein, daß von echten Metaphosphaten nur die genannten tri- und tetrameren Formen existenzfähig sind. Beide bilden sich beim thermischen Entwässern zweifach saurer Monophosphate, und welches entsteht, scheint, abgesehen von der Art des Erhitzens, im wesentlichen von der Größe und Ladung der jeweiligen Kationen abzuhängen. Beides sind Salze sehr starker Säuren.

¹¹) *E. Thilo u. R. Rätz*, Z. anorg. allg. Chem. 258, 33 [1949]; vgl. a. diese Ztschr. 61, 439 [1949].

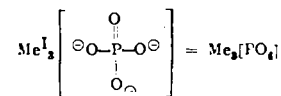
¹²) *E. Thilo u. R. Rätz*, Z. anorg. allg. Chem. 260, 255 [1949].

¹³) *Ann. Chimie* 16, 395 [1941].

¹⁴) *J. Amer. Chem. Soc.* 51, 1010 [1929] u. The nature of the Chemical Bond. New York [1945], S. 397.

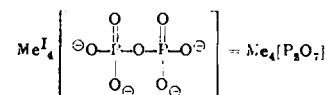
II. Die Polyphosphate

Von dieser Gruppe der Zusammensetzung $(\text{Me}^1\text{PO}_3)_x$ Me^1_2O sind die Monomeren am stabilsten, es sind die altbekannten Orthophosphate

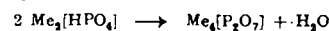


die der Systematik halber besser als Monophosphate bezeichnet werden.

Die dimeren Verbindungen sind die Pyrophosphate oder richtiger Diphosphate

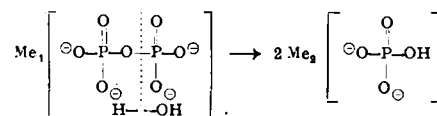


sie werden am bequemsten nach dem Schema

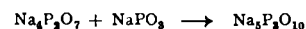


durch thermische Entwässerung der einfach sauren Monophosphate hergestellt. Die Alkalisalze sind in Wasser löslich, von den Salzen mit Schwermetall- oder mehrwertigen Ionen nur die sauren.

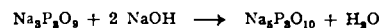
In alkalischen Medien sind die Diphosphate sehr beständig, in sauren werden sie aber, langsam in Kälte, schnell in der Wärme, hydrolytisch zu Monophosphaten aufgespalten



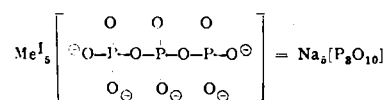
Die Triphosphate, von denen zunächst das Natriumsalz $\text{Na}_5[\text{P}_3\text{O}_{10}]$ von *F. Schwarz*¹⁵ (1895) durch Zusammenschmelzen von Diphosphat und *Grahamschem Salz*



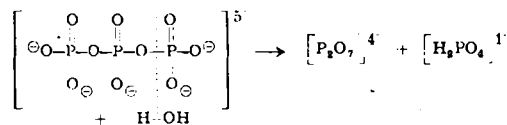
gewonnen wurde, leiten sich von der Säure $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ab. Die laboratoriumsmäßig bequemste Darstellung¹¹) geht vom Trimetaphosphat aus, das wie gesagt, durch Alkali gemäß



zum Triphosphat aufgespalten wird¹¹). Seine Konstitution



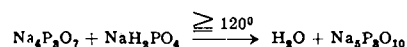
wird, abgesehen von der analytischen Zusammensetzung der verschiedensten Salze, durch seine Reaktion mit kochender, stark ammoniakalischer Magnesiamixtur bewiesen, bei der es sich quantitativ hydrolytisch in genau ein Mol Mono- und Diphosphat spaltet.



Dieselbe Reaktion läuft auch ab, wenn man das Natriumtriphosphat-6-hydrat bei etwa 100° entwässert¹⁶) (1951).



Dabei werden nur fünf Molekeln Wasser abgegeben, die sechste wirkt hydrolysierend. Erst bei langem Erhitzen oder bei höheren Temperaturen tritt unter Abspaltung des nun chemisch gebundenen Wassers eine Kondensation



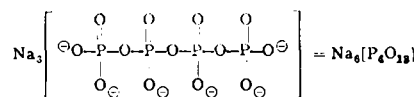
unter Bildung des nun wasserfreien Triphosphates ein.

Von der von *Bonnemant* angenommenen intermediären Bildung eines Dimetaphosphates kann, wie uns vor kurzem abgeschlossene Versuche zeigten¹⁶), keine Rede sein.

Die Alkalitriphosphate sind leicht, die der anderen Kationen schwer löslich in Wasser.

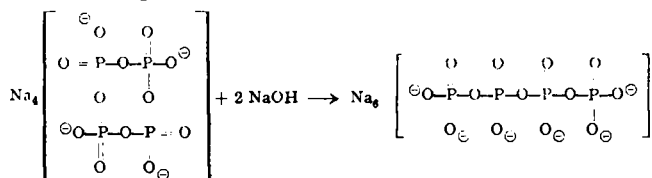
¹⁵) Z. anorg. allg. Chem. 9, 249 [1895]; *M. Stange*, ebenda 12, 444 [1896].
¹⁶) *E. Thilo u. H. Seemann*, ebenda, im Druck.

Die Existenz von Tetraphosphaten war lange Zeit sehr umstritten. Sicher ist^{12, 13)} (1949), daß oberhalb von etwa 100°

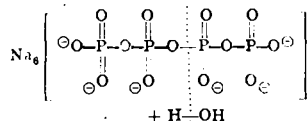


kein Tetraphosphat herstellbar ist, und auch bei Zimmertemperatur erleiden sie zwar langsam, aber ausnahmslos hydrolytische Spaltung. Bisher konnte kein wasserfreies Salz dieser Art hergestellt werden.

Die einfachste Methode zur Darstellung von Tetraphosphaten beruht auf der Spaltung des Natriumtetrametaphosphates mit Alkali bei 40° gemäß:



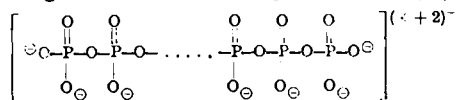
Durch Fällung oder über das unlösliche Silbersalz lassen sich andere Salze herstellen. Bisher ist, wie gesagt, kein wasserfreies, aber auch kein kristallisiertes Salz der Tetraphosphorsäure $\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{10}$ erhalten worden. Anscheinend ist keines auf die Dauer stabil. Nach mehreren Tagen hydrolysiert das Natriumsalz



unter Bildung von zwei Molekeln Tri-natrium-diphosphat $\text{Na}_3[\text{HP}_2\text{O}_6]$, was eindeutig seine Konstitution beweist.

Das letzte bisher bekannte Glied aus der Reihe der Polyphosphate ist das *Maddrellsche* Salz $(\text{NaPO}_3)_x \cdot \text{H}_2\text{O}$, das neben dem Trimetaphosphat beim Erhitzen von zweifach saurem Natrium-mono- oder Diphosphat auf 230° bis 500° C entsteht. Nach *Partridge*⁸⁾ kommt es in einer Tief- und einer Hochtemperaturform vor. Die Tieftemperaturform ist nur unterhalb 330° beständig. Beide Formen sind in Wasser unlöslich. Unterscheidbar sind sie bis heute nur durch ihr Debyogramm und durch ihren stets vorhandenen Gehalt an sehr schwer abgebbarem Wasser, der bei der Tieftemperaturform 1,0 bis 0,5, bei der Hochtemperaturform 0,49 bis 0,27% beträgt.

Die Anionen der Hochtemperaturform bestehen aus langen unverzweigten Ketten von PO_4 -Tetraedern¹⁷⁾ (1949)



deren endständige Sauerstoff-Atome wahrscheinlich durch Wasserstoff neutralisiert werden. Berechnet man die Gliederzahl der Anionenkette, unter der Annahme, daß der Wassergehalt allein auf diesen Endgruppen beruht, so erhält man für die Hochtemperaturform des *Maddrellschen* Salzes eine Zahl von 36 bis 72 (PO_3) -Gliedern.

Eine analoge Berechnung für die Tieftemperaturform würde 16–32 (PO_3) -Glieder im Anion ergeben, unter der Voraussetzung, daß auch das Anion der Tieftemperaturform eine unverzweigte PO_4 -Tetraederkette ist.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen den Polyphosphaten und den eigentlichen Metaphosphaten besteht darin, daß die Metaphosphate mehrbasische Säuren sind, in denen alle Wasserstoffatome sehr stark und praktisch gleich stark dissoziieren.

Die Polyphosphate dagegen enthalten, worauf als erste *H. Rudy* und *H. Schlosser*¹⁸⁾ (1940) hinwiesen, nebeneinander stark und schwach dissoziierende Wasserstoffatome, und zwar ist (Tab. 1) die Zahl der stark dissoziierenden H-Atome gleich der Zahl der P-Atome im Anion, die Zahl der schwach dissoziierenden immer gleich zwei. Es beruht dies darauf, daß jede erste OH-Gruppe an jedem P-Atom stark dissoziiert, jede weitere nur schwach. Eine Titration der betreffenden Säure gegen Methylorange und Phenolphthalein gibt daher sofort Aufschluß darüber,

¹⁷⁾ E. Thilo u. J. Plaetschke, ebenda 260, 297 [1949], vgl. diese Ztschr. 61, 439 [1951].

¹⁸⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 484 [1940].

mit welcher Säure man es jeweils zu tun hat. Über die Säurestärke der H-Atome in den *Maddrellschen* Salzen liegen bisher keine zuverlässigen Messungen vor, die der praktischen Unlöslichkeit dieser Verbindungen wegen auf große Schwierigkeiten stoßen.

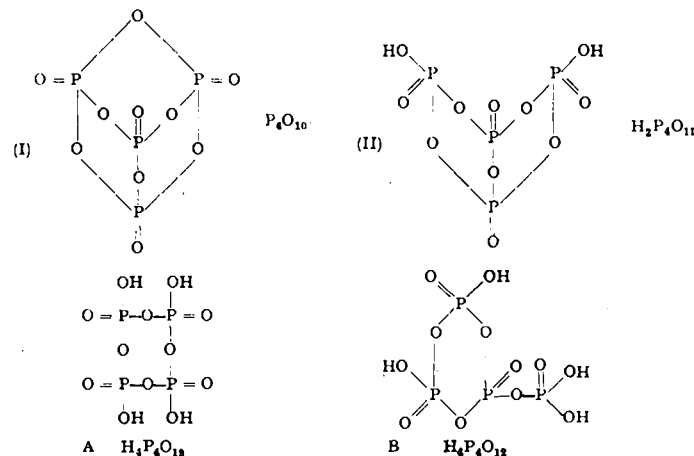
Konstitution	Name	stark dissoziierende H-Atome	schwach dissoziierende H-Atome
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HO}-\text{P}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Mono-	1	2
$\begin{array}{c} \text{O} & \text{O} \\ & \\ \text{HO}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{OH} \\ & \\ \text{OH} & \text{OH} \end{array}$	Di-	2	2
$\begin{array}{c} \text{O} & \text{O} & \text{O} \\ & & \\ \text{HO}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{OH} \\ & & \\ \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} \end{array}$	Tri-	3	2
$\begin{array}{c} \text{O} & \text{O} & \text{O} & \text{O} \\ & & & \\ \text{HO}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{OH} \\ & & & \\ \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} \end{array}$	Tetra- phosphor- säure	4	2
$\begin{array}{c} \text{O} & \text{O} & & \text{O} & \text{O} \\ & & & & \\ \text{HO}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O} \cdots \cdots \text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{OH} \\ & & & & \\ \text{OH} & \text{OH} & & \text{OH} & \text{OH} \end{array}$	<i>Maddrell-</i> <i>sche Säure</i>	?	?

Tabelle 1. Die Polyphosphorsäure

III. Die Iso-Metaphosphate

Es ist lange bekannt, daß das Oxyd des V-wertigen Phosphors eine der Formel P_4O_{10} entsprechende Molekulargröße hat. Die Konstitution der normalen, rhomboedrischen Form ist von *G. C. Hampson* und *A. J. Stosick*¹⁹⁾ (1938) auf Grund von Elektronenbeugungsaufnahmen ermittelt worden.

Es ist aus vier (PO_4) -Tetraedern aufgebaut, die über je ein O-Atom miteinander verknüpft sind. In Projektion auf eine Ebene entspricht dies folgender Konstitutionsformel (I). Schrittweise Hydrolyse des P_4O_{10} müßte nach Anlagerung von Wasser zu den Produkten A und B führen:

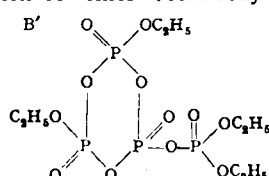
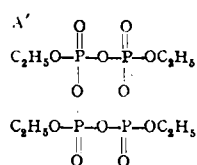


zunächst nach Anlagerung von einer Molekel H_2O zu einer sicher sehr instabilen zweibasischen Säure $\text{H}_2\text{P}_4\text{O}_{11}$ (II), die bei Anlagerung einer zweiten Molekel entweder in Tetrametaphosphorsäure (A) oder Iso-tetrametaphosphorsäure (B) übergeht und als Anhydrid je einer Molekel Trimetaphosphorsäure und Monophosphorsäure aufzufassen ist. Daß sich die Tetrametaphosphorsäure bei Hydrolyse des P_4O_{10} in alkalischen Lösungen mit guter Ausbeute bildet, gibt *B. Raistrick*²⁰⁾ (1949) an. Seine Angaben kann ich insofern bestätigen, als wir bei Hydrolyse mit reinem Wasser Ausbeuten an Tetrametaphosphorsäure bis zu etwa 10% erhielten. Aber außerdem finden wir bei noch im Gang befindlichen Untersuchungen Andeutungen für die gleichzeitige Bildung einer bisher unbekannten Säure, die nur die Iso-tetrametaphosphorsäure (B) sein kann. Sie ist verständlicherweise sehr wenig stabil, und bisher ist es uns noch nicht gelungen, sie in Form reiner Salze zu isolieren. Wenn die Wahrscheinlichkeit für die Hydrolyse der $(\text{P}-\text{O}-\text{P})$ -Bindungen in der $\text{H}_2\text{P}_4\text{O}_{11}$ -Säure für alle $(\text{P}-\text{O}-\text{P})$ -Bindungen gleich groß wäre, sollte man

¹⁹⁾ J. Amer. Chem. Soc. 60, 1814 [1938]. ²⁰⁾ Royal Coll. Sci. J. 19 [1949].

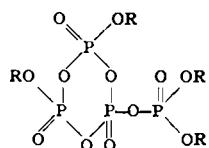
die beiden Verbindungen A und B in einem Mengenverhältnis von A:B = 1:3 erwarten.

Das P_4O_{10} reagiert aber nicht nur mit Wasser, sondern wie K. Langheld²¹⁾ (1910) fand, auch mit Äther. Dabei entsteht, wie sich vor kurzem zeigte²²⁾ (1951), ein Gemisch zweier Ester, denen eindeutig die Konstitutionen A' eines Tetra-äthylesters



der Tetra-metaphosphorsäure und B' eines Tetra-äthylesters der Iso-tetrametaphosphorsäure zukommen. Im Fall der Ester ist das Ausbeuteverhältnis von A':B' = 1:8 bis 1:9.

Der Beweis der Konstitution B' ergab sich u. a. durch den Befund, daß bei der Hydrolyse dieses Esters mit Wasser neben zwei Mol Monoäthyl-phosphorsäure stets äquivalente Mengen von Monophosphorsäure und Diäthyl-monophosphorsäure auftreten.



Hiermit dürfte der erste Schritt zum Beweis der Existenz von Iso-metaphosphorsäuren getan sein. Weiteren Untersuchungen muß es vorbehalten bleiben, die Eigenschaften dieser und analoger Verbindungen zu ermitteln.

IV. Kompliziert gebaute kondensierte Phosphate

In diese Gruppe gehören zwei Verbindungen, die zu den am längsten bekannten Metaphosphaten gehören. Es sind dies das *Grahamsche* und *Kurrolsche* Natriumsalz.

Das *Grahamsche* Salz, das durch Abschrecken der aus primärem Natriumphosphat bei etwa 600° oder höher erhaltenen Schmelze als klar durchsichtiges hygroskopisches Glas entsteht, wurde und wird auch heute noch als Hexametaphosphat bezeichnet. Durch Diffusionsmessungen von K. Karbe und G. Jander²³⁾ (1942) ergab sich aber zweifelsfrei, daß es eine sehr hoch polymere Substanz ist. Auch alle seine anderen Eigenschaften, z. B. die, sich zu zähen, fadenziehenden amorphen Massen auszurollen zu lassen, sprechen dafür. Seine Konstitution ist bisher unbekannt. Sicher aber ist, wie R. N. Bell²⁴⁾ (1947) fand, daß aus ihm beim Kochen mit Wasser Trimetaphosphat entsteht. Noch nicht abgeschlossene Versuche zeigen uns, daß sein Anion mindestens zu

²¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 1857 [1910]; 44, 2076 [1911]; 45, 1125, 3737, 3760 [1912].

²²⁾ R. Rätz u. E. Thilo, Lieb. Ann. Chem. 572, 173 [1951].

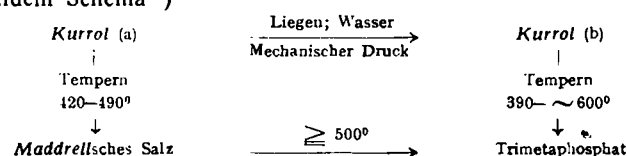
²³⁾ Kolloid-Beih. 54, [1942]. ²⁴⁾ Ind. Engng. Chem. 39, 136 [1947].

75%, wahrscheinlich aber zu mehr, aus Trimetaphosphat-Anionen als Elementarbaustein aufgebaut ist. Dabei setzen wir voraus, daß sich die Trimetaphosphat-Anionen nicht erst sekundär aus noch unbekannten Primärprodukten der Spaltung bilden. Über die Art ihrer Verknüpfung läßt sich bisher keine exakt begründbare Aussage machen.

Die wasserenthärtende Wirkung des unter dem Namen *Calgon* gehandelten *Grahamschen* Salzes stellen wir uns als Ionenaustauschreaktion an in seinen Lösungen vorhandenen Riesensalzmolekeln vor.

Das *Kurrolsche* Natriumsalz, das nach Huber²⁵⁾ (1943) aus dem *Grahamschen* Salz beim Tempern innerhalb eines ganz bestimmten Temperaturintervalls entsteht, hat wie das *Grahamsche* Salz stöchiometrisch die Zusammensetzung $(NaPO_3)_x$. Seiner äußeren Erscheinung nach hat es große Ähnlichkeit mit Asbest. Es ist aber merklich in Wasser löslich; eine ~ 1proz. Lösung ist zäh wie Glycerin. Wir halten das *Kurrolsche* Natriumsalz für die kristalline Form des *Grahamschen* Salzes, weil es wie dieses beim Kochen mit Wasser als wesentliches Aufspaltungsprodukt Trimetaphosphat ergibt.

Es kommt in zwei Formen a und b vor, von denen das beim Tempern aus *Grahamschem* Salz entstandene *Kurrol(a)* nach folgendem Schema²⁶⁾



beim Liegen, beim Behandeln mit Wasser und schon bei rein mechanischer Beanspruchung in die Form b übergeht. Beide Formen unterscheiden sich durch ihr Röntgendiagramm und außerdem dadurch, daß die a-Form beim Tempern zwischen 420–490° C quantitativ in *Maddrellsches* Salz, die b-Form zwischen 390–600° quantitativ in Trimetaphosphat übergeht; Beobachtungen, die noch manche Arbeit zu ihrer Deutung benötigen werden.

Von vielen kondensierten Phosphaten sind bisher eingehend nur die Natriumsalze untersucht. Genau wie bei den Polysilicaten zeigt sich auch hier, daß die Art des sich bildenden Anions nicht nur von der Art der Herstellung, sondern auch von der Art der anwesenden Kationen abhängt. Aber auch in Bezug auf diese Probleme sind unsere Kenntnisse noch immer sehr gering, so daß bis zu einer völligen Klärung und Beherrschung der Chemie der kondensierten Phosphate noch eine erhebliche Arbeit zu leisten sein wird.

Eingeg. am 5. September 1951 [A 386]

²⁵⁾ H. Huber u. K. Klumpner, Z. anorg. allg. Chem. 251, 213 [1943].

²⁶⁾ E. Thilo u. G. Schutz, unveröffentlicht.

Weitere Versuche zur Stofftrennung durch Papierchromatographie und -Ionophorese. Purine und Aminosäuren

Von Prof. Dr. THEODOR WIELAND und LISELOTTE BAUER

Aus dem organisch-chemischen Institut der Universität Mainz

Nach Besprühen mit sehr verdünnter alkalischer Fluorescein-Lösung treten im UV-Licht von 254 mμ die dort absorbierenden Substanzen im Papierchromatogramm auf grüngelb fluoreszierendem Hintergrund als dunkle Flecken deutlich hervor. Mit diesem Test wurde das Verhalten einiger Xanthin-Derivate im Papierchromatogramm und der Spaltnucleotide von Hefenucleinsäure bei der Papier-ionophorese untersucht. Ferner wird ein Lösungsmittel zur papierchromatographischen Trennung von Leucin und Isoleucin angegeben und mit der Zimt-aldehyd-HCl-Reaktion Tryptophan in Aminosäure-Gemischen sicher nachgewiesen.

Purin- und Pyrimidin-Derivate

Außer mit dem Studium der Trennung und retentionsanalytischen Bestimmung von Aminosäuren¹⁾ und Oxyssäuren²⁾ haben wir uns vor einiger Zeit auch mit der Papierchromatographie von Purin-Substanzen befaßt. Da wir eine andere Nachweismethode benützen als Markham und Smith³⁾, die vor uns mit der Bearbeitung dieses Gebiets begonnen haben, seien unsere Versuche kurz geschildert. Zur Lokalisierung von Purinen und Pyrimidinen im Papierchromatogramm sind mehrere Verfahren beschrieben

¹⁾ Th. Wieland u. L. Wirth, diese Ztschr. 63, 171 [1951].

²⁾ Th. Wieland u. U. Feld, ebenda 63, 258 [1951].

³⁾ Biochemic. J. 45, 294 [1949].

worden. So hat man die Chromatogramme von Nucleotiden zunächst mit Salzen des Hg^{2+} behandelt und, nach dem Herauswaschen des Überschusses, gebundenes Hg mit Schwefelwasserstoff als dunkle Sulfid-Flecken nachweisen können⁴⁾. Empfindlicher und allgem. brauchbar ist die direkte Photokopie im UV (Photoprint⁵⁾), die vielerorts verwendet wird. Dabei wird von der Eigenschaft der Purine und Pyrimidine Gebrauch gemacht, Licht von 250–260 mμ zu absorbieren, so daß im Kontaktabzug bei Verwendung solchen Lichtes auf gewöhnlichem Photopapier unter den Substanzstellen helle weniger belichtete Stellen

⁴⁾ H. Huber u. E. Chargaff, J. biol. Chemistry 176, 703 [1948].