

Bestimmung von Konsistenz, Schichtenzahl und Schichtenaufbau bei Farbproben. Bei der Untersuchung von Metallproben verwendet man zusätzlich zweckmäßig mikroskopische Oberflächenuntersuchungsmethoden sowie die üblichen Verfahren der Metallographie, sofern die Menge des vorhandenen Untersuchungsmaterials dies erlaubt. Die Sicherheit der Aussage, auf die gerade bei kriminalistischen

Untersuchungen besonderer Wert gelegt werden muß, wird durch derartige zusätzliche Beweise wesentlich erhöht. Zum Schluß wird an einem Beispiel die Technik der Bestimmung von Schlußentfernung auf spektralanalytischem Wege beschrieben und gezeigt, daß dies Verfahren allen bekannten Verfahren auf diesem Gebiet überlegen ist.

Eingeg. am 12. September 1952 [A 462]

Phosphatgläser und ihre technische Beurteilung

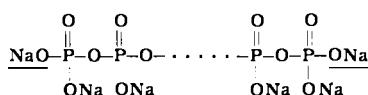
Von Dr. W. DEWALD und HEINZ SCHMIDT, Wiesbaden-Biebrich

Anorganisch-analytisches Forschungslaboratorium der Chemischen Werke Albert

Phosphatgläser mit einem Molverhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$ zwischen 1:1 und 5:3 können Calcium, Magnesium und andere Metalle komplex in Lösung halten. Das Lösevermögen für Calciummoleat ist bei Zimmertemperatur bei Gläsern der Molverhältnisse 1:1 bis 7:5 annähernd dasselbe, während bei höheren Temperaturen ein ausgesprochenes Optimum bei einem Molverhältnis von 9:7 bis 12:10 liegt. Gegenüber dem „Hexametaphosphat“ ($\text{NaPO}_3)_x$ (Glas des Molverhältnisses $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1:1$) sind diese Gläser aber empfindlicher gegen Lagern an feuchter Luft.

Durch Abschrecken von Natriumphosphat-Schmelzen des Molverhältnisses $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1:1$ bis etwa 5:3 erhält man Natriumphosphatgläser. Ihre wäßrigen Lösungen vermögen wie die von Natriumtri(poly)phosphat $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ Calcium, Magnesium und andere Metalle komplex in Lösung zu halten. Vor allem dieser Eigenschaft verdanken sie ihre ausgedehnte Anwendung zum Weichmachen von Gebrauchswasser und zum Auflösen und Dispergieren von Kalkseife, z.B. in der Textilienwäscherei.

Erst seit kurzer Zeit ist über den molekularen Aufbau der Phosphatgläser etwas Genaues bekannt. Nach van Wazer¹⁾ liegen vor allem kettenförmig kondensierte Phosphate verschiedenen Kondensationsgrades vor (allgemeine Formel $\text{Na}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$, wobei n alle Werte bis über 100 annehmen kann).



Die Verteilung der einzelnen Molekelgrößen in den Phosphatgläsern ist abhängig vom Molverhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$. Je höher der P_2O_5 -Gehalt, desto mehr überwiegen die hochkondensierten Phosphat-Anionen. Das Glas des Molverhältnisses $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1:1$, gewöhnlich Grahamsches Salz oder Hexametaphosphat genannt, hat einen durchschnittlichen Kondensationsgrad von über 100. Die Endgruppen (in der Strukturformel unterstrichen) sind bei ihm nicht durch die Bestandteile von Na_2O , sondern durch die des Wassers (zumindest in wäßriger Lösung) abgesättigt.

A. Herstellung der Präparate

Phosphatgläser verschiedener stöchiometrischer Zusammensetzung wurden hergestellt, indem Gemische von $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ und $(\text{NaPO}_3)_3$ im Pt-Au-Tiegel geschmolzen wurden. Dann temperte man 1 h entweder bei 1000° (Reihe I), dicht über der Temperatur, bei der gerade alles klar geschmolzen war (Reihe II), bzw. bei 870° (Reihe III) (das P_2O_5 -ärmste Produkt der Reihe III, also „ $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ “ III, war bei 1000° getempert worden) und schreckte durch Eintauchen des Tiegels in kaltes Wasser ab. Die Proben der Reihen I und II wurden in Portionen zu 15 g bis 20 g, die der Reihe III zu 1 g hergestellt. Die Präparate „ $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ “ I und II sowie „ $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ “ I und II (Formel in Anführungszeichen gibt nur stöchiometrische Zusammensetzung des Glases an; $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ dagegen bedeutet kristallisiertes Natriumtri(poly)phosphat) waren infolge zu langsamem Abkühlens mehr oder weniger trüb, während bei den P_2O_5 -reicherem Gläsern die Abkühlungsgeschwindigkeit nicht so groß zu sein brauchte.

¹⁾ J. van Wazer u. Mitarbb., J. Amer. Chem. Soc. 72, 639, 644, 647, 655 [1950].

B. Lösevermögen für Kalkseife

Für die Beurteilung von Phosphatgläsern ist die Kenntnis ihres Kalkkomplexbindevermögens bei Zimmertemperatur und höheren Temperaturen wichtig. In der Praxis kommt es meist auf eine Verhinderung oder Verzögerung der Ausfällung der schwer löslichen Kalkseifen bzw. das Wiederauflösen oder die Dispergierung schon vorhandener Kalkseife an. Zur Kennzeichnung des Kalkkomplexbindevermögens wird deshalb diejenige Menge Phosphat angegeben, die ausreicht, um eine bestimmte Menge Kalk in Gegenwart von Seife in Lösung zu halten.

Ein bei Zimmertemperatur brauchbarer Test schien die Schaummethode von Rudy, Schloesser und Watzel²⁾ zu sein. Sie titrieren ein künstlich hergestelltes „hartes Wasser“ von 10° dH (CaCl_2 -Lösung), das wechselnde Mengen des zu untersuchenden Phosphats enthält, mit Seifenlösung nach Boutron und Boudet bei einem bestimmten p_{H} -Wert, um die Resthärte zu ermitteln. Als Endpunkttest geben sie einmal an, daß „ein beständiger kleinblasiger Schaum entstehen muß“, an einer anderen Stelle heißt es: „Bleib der Schaum 5 min bestehen, so galt das Wasser als enthärtet“. Wir fanden, daß die Forderung eines „nichtknisternden Schaumes“ zwar bei Phosphat-freiem hartem Wasser sehr gut zu erfüllen ist, die Gegenwart von kondensierten Phosphaten aber schlecht reproduzierbare und zum Teil völlig unsinnige Ergebnisse liefert. Wir verlangten deshalb für unsere Messungen, daß der Schaum 3 min lang 1 cm hoch stehen bleibt. Das ist natürlich eine willkürliche Forderung, aber es kam nur darauf an, reproduzierbare, vergleichbare Werte für die einzelnen Phosphat-Proben zu erhalten. Auch die Angabe der zur völligen Enthärtung notwendigen Menge Phosphat hielten wir, da schlecht reproduzierbar, für ungeeignet. Wir gaben vielmehr die Menge an, die zur Verminderung der Härte auf 50 oder 10% nötig war. Beide gaben durchaus parallellaufende Werte; wir zogen die Angabe des „Härtehalbierungswertes“ wegen besserer Reproduzierbarkeit aber vor. Zum Vergleich mit den Verhältnissen der Praxis ist die Angabe des „Härtehalbierungswertes“ genau so gut brauchbar wie die eines „Härteunterdrückungswertes“, da ja in Deutschland zum Weichmachen von Wasser ohnehin durchweg unterstöchiometrische Mengen Phosphat angewandt werden. Angenähert konstanten p_{H} -Wert erzielten wir durch dauernde Zugabe von Natronlauge oder Salzsäure bis zur gerade erkennbaren Rot-

²⁾ H. Rudy, H. Schloesser u. R. Watzel, diese Ztschr. 53, 525 [1940].

färbung von Phenolphthalein bzw. Bläuing von Thymolphthalein. Im letzteren Falle streuten die Werte stärker, weshalb wir davon wieder Abstand nahmen.

Arbeitsvorschrift:

In 250 ml Schüttelmeßzyindern legten wir je 10 ml 99,6 grädiges Wasser (Calciumchlorid-Lösung) und variable Mengen einer 1 proz. Lösung des zu untersuchenden (wasserfreien) Phosphats vor und füllten mit destilliertem Wasser auf nahezu 100 ml auf. Dann gaben wir 3 Tropfen Phenolphthalein und so viel Natronlauge oder Salzsäure zu, bis eine eben wahrnehmbare Rotfärbung bestehen blieb. Sodann titrierten wir, nach Auffüllen auf genau 100 ml, mit Seifenlösung nach *Boutron* und *Boudet*. Dabei wurde immer wieder die notwendige Menge HCl zugegeben, um den pH-Wert konstant zu halten. Die Titration war beendet, wenn nach 30 sec gleichmäßigem, kräftigem Schütteln sich ein Schaum bildete, der 3 min mindestens 1 cm hoch stehenblieb (r ml verbraucht). Zur Feststellung der „Resthärte 100%“ wurde die gleiche Titration ohne Phosphat-Zusatz vorgenommen (h ml Seifenlösung verbraucht). Der Blindwert wurde ermittelt, indem zu destilliertem Wasser so viel Seifenlösung zugegeben wurde, bis der gewünschte Schaum entstand (b ml Seifenlösung verbraucht). Die jeweilige Resthärte wurde nach der Gleichung

$$\times \% = \frac{r - b}{h - b} \cdot 100 \%$$

berechnet. Aus der „Enthärtungskurve“ (2 Beispiele s. Bild 1) wurde der Härtehalbierungswert (HHW) ermittelt, d. h. diejenige Menge mg des zu prüfenden wasserfreien Phosphats die die ursprüngliche Härte auf 50 % reduziert.

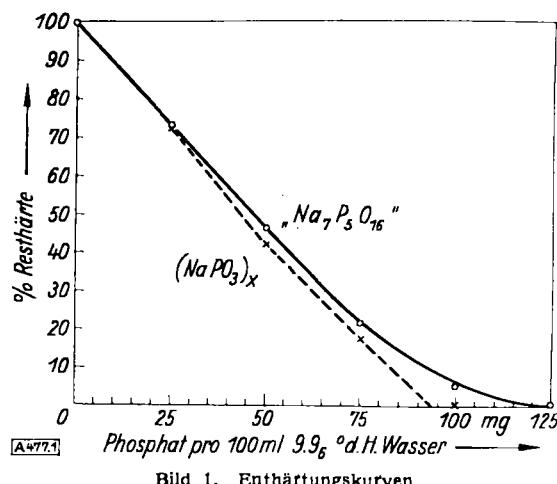


Bild 1. Enthärtungskurven

Ein für höhere Temperaturen verwendbarer Test ist die Ermittlung des Kalkseifenlösewertes nach *Huber*³⁾, den wir etwas modifizierten. Als Calciumoleat-Lösewert bei 96° (COW₉₆) bezeichnen wir diejenige Anzahl ml 2proz. Lösung des zu untersuchenden wasserfreien Phosphats, die bei Anwendung unten angegebener Arbeitsvorschift gerade völlige Auflösung des zuerst gebildeten Calciumoleats bewirkte.

Arbeitsvorschrift:

An Zubehör sind besonders zu nennen: 1) Gerät zur visuellen Feststellung von Trübungen (Bild 2) mit 160 Watt Tageslichtbirne. 2) Festes Natriumoleat, davon 1,000 g in 20 ml dest. Wasser (mit Pipette abzumessen) lösen, nur frisch hergestellte Lösungen verwenden.

10 ml 100° hartes Wasser (CaCl₂-Lösung) werden in einem Reagenzglas mit 25 ml Eichmarke z. B. mit 6,0 ml 2proz. Phosphat-Lösung und nach Umschütteln mit 0,5 ml Natriumoleat-Lösung versetzt. Dann wird mit destilliertem Wasser bis fast zur Marke aufgefüllt und mit n/10 NaOH versetzt, bis das pH 9,1–9,4 beträgt. Darauf wird das Reagenzglas ins Bad von 95–97 °C gehängt (hohes 11-Becherglas mit zweifach durchlochter Deckplatte, das mit destilliertem Wasser gefüllt, in dem Gerät (Bild 2) auf einer Heizplatte steht) und 2–3 min beobachtet, ob die Flüssigkeit klar wird oder nicht. Hat man den ungefähren COW₉₆, so wiederholt man den Versuch mit den in Frage kommenden Mengen Phosphat, indem

³⁾ H. Huber, diese Ztschr., 50, 323 [1937]; vgl. auch A. Chwala, Melland-Textilber., 22, 285 [1940].

man zum Vergleich ein Reagenzglas daneben hängt, das bei sonst gleichen Bedingungen einen Überschuß des zu untersuchenden Phosphates enthält.

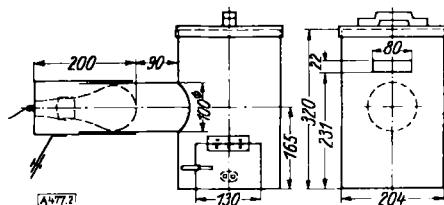
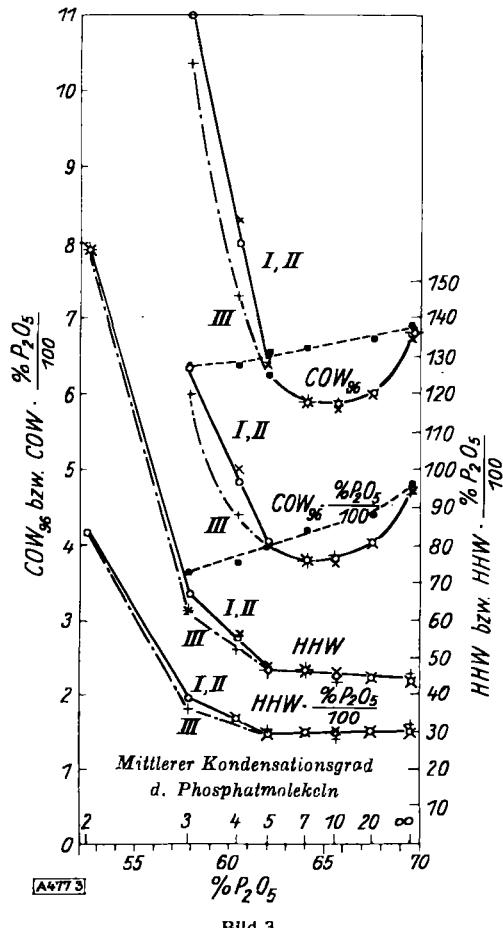


Bild 2
Gerät zur visuellen Feststellung von Trübungen

Beispiel: 6,9 trüb, 7,0?, 7,1?

Zum Vergleich wird ein Reagenzglas mit ca. 8,0 ml Phosphatlösung neben ein solches mit 7,0, 7,1 ml usw. gehängt. So kann man z. B. erkennen: Das Reagenzglas mit 7,0 ml Phosphat erscheint gegenüber dem mit 8,0 ml trüb, dagegen erscheinen die Reagenzgläser mit 7,1 und 8,0 ml gleich klar. Als COW₉₆ wird die Anzahl ml Phosphat-Lösung angegeben, die genügt, damit die Flüssigkeit eben klar (gegenüber Vergleichslösung mit Überschuß Phosphat-Lösung) bzw. fast klar erscheint. (Mit 0,1 ml weniger muß die Lösung deutlich trüb, mit 0,1 ml mehr völlig klar erscheinen.)

In Bild 3 sind Härtehalbierungs- (HHW) und Calciumoleat-Lösewerte (COW₉₆) in Abhängigkeit vom P₂O₅-Gehalt aufgetragen, außerdem auch dieselben Werte multipliziert



mit dem hundertsten Teil des P₂O₅-Gehalts, die statt der Phosphat-Menge die P₂O₅-Menge angeben, die den gewünschten Effekt hervorbringt. Außerdem sind (gestrichelt) die entsprechenden Werte für Mischungen Na₅P₅O₁₀/„Natrium-hexametaphosphat“ eingezeichnet.

Bild 3 zeigt, daß in der Kälte Phosphat-Gläser von 62 bis 69,6% P₂O₅ etwa die gleiche Wirkung haben, während bei höherer Temperatur ein ausgesprochenes Optimum bei

etwa 65% P_2O_5 auftritt⁴⁾. Besonders bemerkenswert ist, daß ein solches Phosphat-Glas ein besseres Kalkseifen-Lösevermögen hat als einerseits $Na_5P_3O_{10}$ ⁵⁾ und andererseits „Natriumhexametaphosphat“.

Verwendet man als „100° hartes Wasser“ an Stelle einer reinen $CaCl_2$ -Lösung eine solche, in der pro Mol $CaCl_2$ ein halbes Mol $MgCl_2$ enthalten ist (also ein künstliches hartes Wasser mit 66% Kalk- und 33% Magnesiahärte), und verfährt im übrigen, wie bei der Ermittlung des Calciummoleat-Lösegewertes angegeben, so erhält man ein noch schärfer ausgeprägtes Optimum bei einem P_2O_5 -Gehalt des Phosphat-Glases von 64%. Unter diesen Bedingungen schneidet reines $Na_5P_3O_{10}$ noch etwas besser ab als das Glas der optimalen Zusammensetzung. Die in der Praxis vorkommenden Gebrauchswässer liegen in ihrem Verhältnis von Kalk zu Magnesiahärte fast durchweg zwischen den beiden verwendeten Modell-Lösungen für hartes Wasser.

Man kann den Calciummoleat-Lösegewert in ganz entsprechender Weise wie bei 96° auch bei 70° ermitteln, mit dem Unterschied, daß man die Lösungen statt 2–3 min mindestens 1/2 h lang belassen muß, ehe man die Entscheidung fällen kann, ob die Lösungen klar werden oder trüb bleiben. Wegen des hohen Temperaturkoeffizienten der Calciummoleat-Lösegewerte bei dieser Temperatur muß diese mit Hilfe eines über ein Kontaktthermometer und Relais geschalteten Tauchsieders genau konstant erhalten werden.

Substanz	COW ₇₀
$Na_5P_3O_{10}$ rein	7,4–7,7
„ $Na_5P_3O_{10}$ “	7,1–7,2
„ $Na_{10}P_8O_{25}$ “	6,8–6,9
($NaPO_3$) _x	7,4–7,6

Tabelle 1

Nach Tabelle 1 ist bei 70° die Abhängigkeit des Calciummoleat-Lösegewertes von der Glaszusammensetzung parallel der von 96 °C. Hier kommt noch deutlicher die Überlegenheit der Gläser von 64–65% P_2O_5 über das kristallisierte $Na_5P_3O_{10}$ zum Ausdruck als bei 96°.

Ergebnis:

Ein Natriumphosphat-Glas mit einem Gehalt von 64 bis 65% P_2O_5 kommt in seiner Anwendung zum Wasserweichmachen in der Kälte dem „Natriumhexametaphosphat“ und bei erhöhten Temperaturen dem Natriumtri(poly)-phosphat mindestens gleich. Es vereinigt somit die Vorteile dieser beiden Produkte in sich. (Reines Natriumtri-(poly)phosphat ist in der Kälte dem „Natriumhexametaphosphat“ stark unterlegen, bei Temperaturen über 70 °C überlegen.)

C. Verhalten beim Lagern in feuchter Atmosphäre

Der Überlegenheit der Phosphatgläser über das kristallisierte Natriumtri(poly)phosphat steht deren Empfindlichkeit beim Lagern in feuchter Atmosphäre gegenüber.

⁴⁾ Zu demselben Ergebnis waren bereits H. Huber sowie Chwala gekommen⁶⁾.

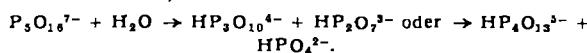
⁵⁾ $Na_5P_3O_{10} \cdot 6H_2O$ (Darstellung nach den Angaben von Dewald u. Schmidt, Z. analyt. Chem., 136, 420 [1952]), das einige Monate im Laboratorium aufbewahrt worden war und dabei seine stöchiometrische Zusammensetzung nicht geändert hatte, ergab COW₉₆ = 6,3, auf wasserfreie Substanz bezogen, während frisch bei Temperaturen unter 20 °C hergestelltes Hexahydrat den Wert 6,1 hat. Den gleichen Wert 6,1 fanden wir auch bei wasserfreiem $Na_5P_3O_{10}$, das aus Hexahydrat durch intermediäre Zersetzung (vgl. Thilo u. Seemann, Z. anorg. allg. Chem. 267, 65 [1951]) bei 100° und anschließendem Erhitzen auf 250° auf etwas über 500° erhalten worden war. $6,1 \pm 0,1$ sehen wir deshalb für den COW₉₆ von reinstem $Na_5P_3O_{10}$ an. $Na_5P_3O_{10} \cdot 6H_2O$ scheint sich, zumindest bei sonnlichen Temperaturen, in geringem Maße nach



zu zersetzen, was sich deshalb in einer merklichen Änderung des COW₉₆ ausdrückt, weil auch schon sehr kleine Mengen Pyro- und vor allem Orthophosphat eine recht starke Änderung des COW₉₆ verursachen. Eine Erhöhung des COW₉₆ von 6,1 auf 6,3 wird bereits durch die Zersetzung eines Bruchteils von 1% der Substanz hervorgerufen.

Die auffällige Verschlechterung des Calciummoleat-Lösegewertes durch geringe Mengen Pyrophosphat trat nur bei Temperaturen über 70° ein, während unterhalb 70° Pyrophosphat seinerseits einen Beitrag zum Kalk-komplexbindevermögen leistete. Bei 70 °C wirkte Pyrophosphat im wesentlichen wie ein Verschnittsmittel. Ausführlichere Angaben hierzu werden wir in Kürze veröffentlichen. (Z. analyt. Chem., im Druck).

Während $Na_5P_3O_{10}$ an feuchter Luft von Normaltemperatur lediglich allmählich ins Hexahydrat übergehen kann, ohne daß merkliche Hydrolyse eintritt, sind die Gläser stark hygrokopisch und setzen sich mit dem aus der Luft aufgenommenen Wasser allmählich unter Hydrolyse ihrer eigenen Anionen um, z. B.



Dabei nimmt das Kalkkomplexbindevermögen stark ab, weil Pyro- und Orthophosphat nur einen geringen oder gar keinen Beitrag leisten bzw. sogar verschlechternd wirken.

Um das Verhalten verschiedener Gläser in dieser Hinsicht vergleichen zu können, wurden je 5 g Glas so lange einer wassergesättigten Atmosphäre bei Zimmertemperatur ausgesetzt, bis sie 3% bzw. 10% ihres Gewichtes an Wasser aufgenommen hatten. Dies war nach spätestens 48 h der Fall. Sodann wurden die Substanzen 2 bzw. 37 Tage unter Luftabschluß aufbewahrt, danach wurden die Calciummoleat-Lösegewerte gemessen.

Untersuchtes Glas	Behandlung	Calciummoleat-Werte, auf wasserfreie Substanz bezogen	
		COW ₇₀	COW ₉₆
"Na ₅ P ₃ O ₁₀ "	—	7,15	6,5
	+ 10 % Wasser, nach 2 Tg.	—	8,0
	+ 3 % Wasser, nach 37 Tg.	8,9	8,4
	+ 10 % Wasser, nach 37 Tg.	—	12,3
"Na ₁₀ P ₈ O ₂₅ "	—	6,85	5,9
	+ 10 % Wasser, nach 2 Tg.	—	6,4
	+ 3 % Wasser, nach 37 Tg.	8,2	7,7
	+ 10 % Wasser, nach 37 Tg.	—	10,5
(NaPO ₃) _x	—	7,5	6,7
	+ 10 % Wasser, nach 2 Tg.	—	7,0
	+ 10 % Wasser, nach 37 Tg.	—	8,0

Tabelle 2

Außerdem wurde die „Bariumchlorid-Methode“ angewandt⁶⁾. Diese beruht darauf, daß sämtliche Phosphate außer den ringförmigen Metaphosphaten mit $BaCl_2$ Niederschläge ergeben, wobei der p_H-Wert desto niedriger sein kann, je größer die Anionen des betreffenden Phosphats sind. Behandelt man daher Gemische aus verschiedenen kettenförmig kondensierten Phosphaten, wie sie in Gläsern vorliegen, in verschieden stark sauren Lösungen mit $BaCl_2$ und trägt den ausgefällten Anteil des Gesamt- P_2O_5 -Gehalts gegen die angewandte Menge Säure auf, so erhält man charakteristische „Bariumchlorid-Kurven“, die desto höher liegen, je höher das durchschnittliche Anionengewicht im untersuchten Glase ist. Eine teilweise Hydrolyse wird sich daher so bemerkbar machen, daß sich die Kurven mehr oder weniger stark nach unten bewegen.

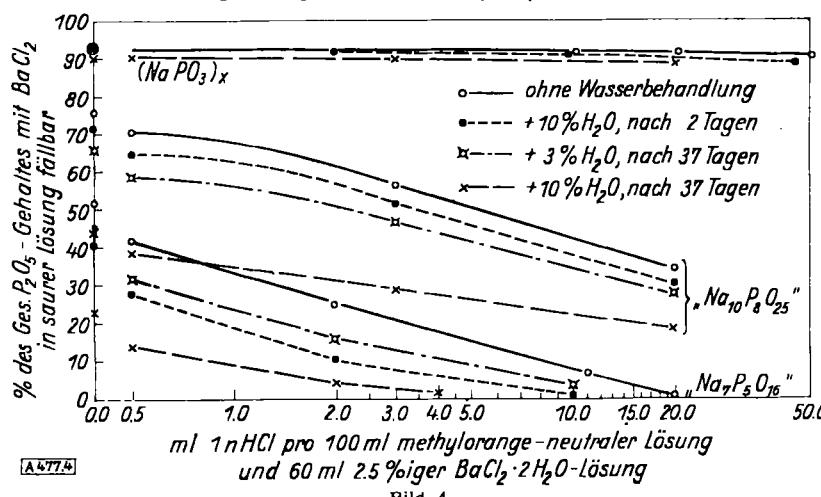
Arbeitsvorschrift:

100 ml 0,5000 g wasserfreies Phosphat enthaltende wäßrige Lösung wurden mit HCl gegen Methylorange neutralisiert (d. h. die Farbe wurde auf „eben rot“ eingestellt) und mit variablen Mengen 1 n HCl versetzt. Unter Umrühren wurden 60 ml einer 2,5 proz. Lösung von $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ zugesetzt und der entstehende Niederschlag nach Ausflocken (nach 10–20 min) filtriert und mit 0,1 proz. Bariumchlorid-Lösung gewaschen.

Der Niederschlag wurde in heißer Salpetersäure gelöst, die Lösung 1–2 h fast zum Sieden erhitzt. Aus der Barium-haltigen Lösung bzw. einem aliquoten Teil wurde nach Zugabe von ca. 35 ml ammonikalischer Ammoniumcitrat-Lösung und wenn nötig Neutralisieren mit NH₃ gegen Phenolphthalein mit 30 ml Magnesiawasser ausgebildete Orthophosphat unter Röhren ausgefällt und nach mindestens 16 h Stehen abgesaugt und verglüht. Die so erhaltenen Proben hatten immer einen geringen Gehalt an BaO,

⁶⁾ Vgl. W. Dewald u. H. Schmidt, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

jedoch erhielten wir, wie ausführliche Vorversuche gezeigt haben, bei Anwendung des empirischen Faktors 0.630 (theoretischer Fak-



tor 0,6377) den P_2O_5 -Gehalt mit einem relativen Maximalfehler von $\pm 1\%$, wenn das Molverhältnis $Ba : P_2O_5$ im zu analysierenden Niederschlag sich zwischen den Werten 2:1 und 1:1 bewegte und die Auswaage höchstens 250 mg betrug.

Ergebnis:

Aus Tabelle 2 und Bild 4 geht hervor, daß die Hydrolyse infolge Aufnahme von Wasser aus der Luft sich desto verheerender bemerkbar macht, je geringer der P_2O_5 -Gehalt der Phosphatgläser ist. Der Überlegenheit des Glases von 64–65% P_2O_5 über das „Hexametaphosphat“ (69,6% P_2O_5) steht also die schlechtere Lagerfähigkeit an feuchter Luft gegenüber. Es ist daher von großer Wichtigkeit, derartige Phosphatgläser einwandfrei zu verpacken und möglichst unter Luftabschluß, zumindest aber völlig trocken, zu lagern, um starke Qualitätsverluste dieser Produkte zu vermeiden.

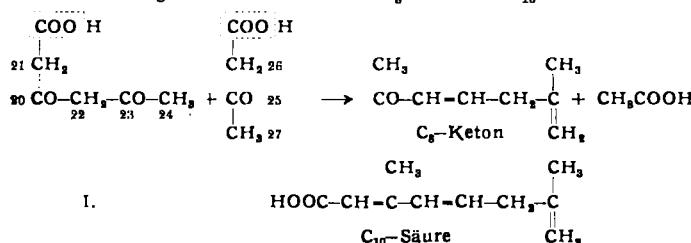
Eingelegt am 3. November 1852 [A 477]

Zuschriften

Zum biochemischen Syntheseweg der Steroide

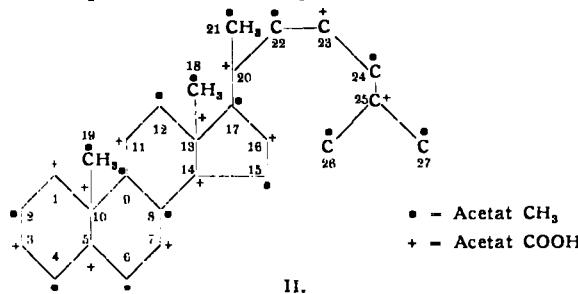
ZUM BESONDEREN ERKENNTNISSE DER STERICHE
Von Prof. Dr. R. TSCHESCHE und Dr. F. KORTE
Aus der Biochemischen Abteilung des Chemischen Staatsinstitutes
der Universität Hamburg.

Vor einigen Monaten haben wir bestimmte Vorstellungen über den biochemischen Syntheseweg der Steroide mitgeteilt¹⁾. In den letzten Wochen erhielten wir Kenntnis von einer Arbeit von *Wuersch, Huang und Bloch*²⁾, die durch Abbau von radioaktivem Cholesterin die Herkunft der C-Atome C_{20} – C_7 entweder aus dem Methyl oder dem Carboxyl der Essigsäure ermittelten. Auf Grund dieser Arbeit kann die Bildung der Seitenkette aus Acetessigsäure und Acetylacetessigsäure in der durch die Formelreihe I wieder-gegebenen Weise erfolgen. Durch erneute Umsetzung mit aktiver Essigsäure könnte aus dem C_6 -Keton die C_{11} -Säure entstehen.



Das Teilstück $\text{HOOC-CH}_2-\text{CO-CH}_2-\text{CO-H}$ der biochemischen Steroidsynthese könnte sich aus der Oxalylacetessigsäure herleiten, $\text{HOOC-CH}_2-\text{CO-CH}_2-\text{CO-COOH}$, wobei die COOH -Gruppe des Oxalyl-Restes vor oder bei der Kondensation verlorengeht. Dieses abgesägtene C-Atom muß aus einem CH_3 , dem Essigsäure herrühren. Für den Aufbau des Steran-Ringsystems einschließlich der Seitenkette wird damit 4 Mal die Molekül der Acetylacetessigsäure herangezogen.

Auf Grund der Arbeit von Bloch und Mitarb. läßt sich nun mehr auch für das Ringsystem nachfolgende Verteilung der C-Atome aus dem CH₂ oder COOH der Essigsäure angeben (II):



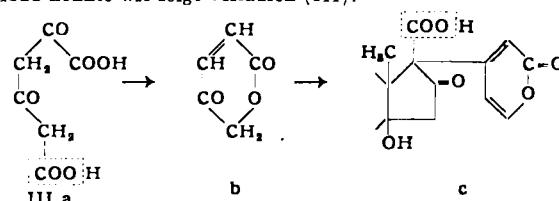
¹⁾ R. Tschesche u. F. Korte, diese Ztschr. 64, 633 [1952]. In der Formel des Mesogenitiogenins fehlt in der Hauptarbeit eine OH-Gruppe am a-C-Atom zum CO des Lacton-Ringes, s. auch diese Ztschr. 64, 624 [1952].

²⁾ J. Wiuers, R. L. Huang u. K. Bloch, J. biol. Chemistry 195, 439 [1952]; vgl. diese Ztschr. 64, 629 [1952].

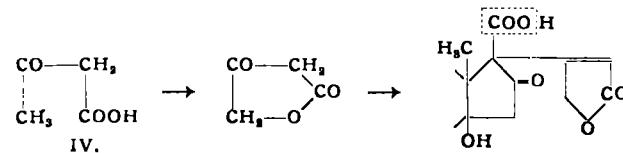
Eine derartige Annahme würde mit der Forderung der amerikanischen Autoren übereinstimmen, daß 12 C-Atome des Cholesterols aus dem COOH und 15 aus dem CH₃ der Essigsäure stammen müssen. Dabei war es notwendig, die COOH-Gruppe der Acetylacetessigsäure, die zum Aufbau des Ringes A beiträgt, zum C-Atom 1 des Steran-Systems zu machen. Dafür geht ein C-Atom der C₁₀-Säure vom späteren C-Atom 10 verloren. Da die beiden nur an C₁₀ gebundenen Kohlenstoffatome Träger von Sauerstoff-Funktionen bei der Kondensation sein müssen, wie schon früher ausgeführt wurde, erscheint die Abspaltung eines von ihnen möglich. Es ergibt sich so eine alternierende Verteilung von C' aus CH₃ und C' aus Carboxyl durch das gesamte Ringsystem mit Ausschluß der seitensteinändigen Methyl-Gruppen, die alle aus der CH₃-Gruppe der Essigsäure herrühren, wie Bloch und Mitarb.³⁾ schon früher gezeigt haben.

Wenn C-Atom 1 aus einer COOH-Gruppe der Essigsäure stammt, besteht die Möglichkeit, daß es im Intermediärprodukt der Synthese, in Cardenoliden und Bufadienoliden als Träger von Sauerstoff-Funktionen erscheint. Eine OH-Gruppe an dieser Stelle würde auch noch besser die Aromatisierung des Ringes A im Östron verständlich machen. Für Ouabagenin⁴⁾ und Acovenosigenin-A⁵⁾ ist an C₁ eine OH-Gruppe erworben worden. Wir werden dieser Frage unsere besondere Aufmerksamkeit zuwenden.

Die Oxalylacetessigsäure dürfte vermutlich auch die Basis für den Aufbau der Lacton-Seitenkette der Bufadienolide sein. Ihr Aufbau könnte wie folgt verlaufen (III):



Die Einführung einer OH-Gruppe in das durch Decarboxylierung entstandene neue Methyl in IIIb auf Acetessigsäure übertragen, ergäbe die Formelreihe IV, die zum Lacton-Fünfring der Cardenolide führen würde.



Es sei darauf hingewiesen, daß die C₁₀-Säure auch einen Hinweis für den Aufbau der Carotinoide liefert, die biochemisch ebenfalls aus Essigsäure entstehen⁶⁾. Auch das C-Gerüst der Terpene kann formalmäßig aus dieser Säure durch Ringschluß leicht abgeleitet werden.

Eingeg. am 15. Dezember 1952 [Z 53]

³⁾ H. N. Little u. K. Bloch, J. biol. Chemistry 183, 33 [1950].
⁴⁾ G. Mannich u. G. Stewart, Ber. dtach. chem. Ges. 55, 522 [1922].

⁵⁾ Ch. Tamm u. T. Reichstein, Helv. Chim. Acta 34, 1224 [1951].

⁶⁾ W. H. Schopfer u. E. C. Grob, Experientia 8, 140 [1952].

, W. W. Cope, Jr., L. G. Gross, *Experientia* 3, 146 [1952].