

Beispiel kennen wir durch Emmy Stein (1939) von Pflanzen: Eine Zwergrasse der Tomate wird zu normaler Entwicklung gebracht, wenn man ihrem Sproß auf eine normale Pflanze aufpflanzt, von der ihr Stoffe zufließen, die der Mutationsrasse infolge eines Erbdefektes fehlen. Wir kennen auch schon genbedingte Wirkstoffe bei Pflanzen, die, wie die Metamorphosenhormone bei Tieren, den Übergang zu einer neuen Entwicklungsphase herbeiführen: Beim Bilsenkraut gibt es ein- und zweijährige Rassen, die sich in einem Genpaar unterscheiden (Melchers 1937). Pflanzt man blühreife Reiser der einjährigen Rasse neben die Vegetationspunkte nicht blühreifer (erstjähriger) der zweijährigen Rasse, so werden diese zum Schossen und Blühen veranlaßt. Umgekehrt kommen auch erstjährige Reiser der zweijährigen Rasse auf den einjährigen als Pfropfunterlage zum Blühen. Hierdurch ist erwiesen, daß ein die Blütenbildung auslösender Stoff von der zweijährigen Pflanze in die einjährige übertritt. Dieser Stoff ist nicht artspezifisch. Er kann auch von anderen Arten oder Gattungen (z. B. Tabak) zugeführt werden, wenn sich blühreife Reiser auf die einjährige Bilsenkrautrasse transplantieren lassen.

Auch die hormonale Steuerung der Insektenmetamorphose konnte schon zu einzelnen Erbanlagen in Beziehung gesetzt werden: Bei einer Mutationsrasse der Taufliege (*Drosophila melanogaster*) tritt die Verpuppung sehr verzögert oder gar nicht ein, so daß ein großer Teil der Tiere als Larven abstirbt. Durch Transplantation einer über dem Gehirn der Larve gelegenen „Verpuppungsdrüse“ aus normalen Tieren in solche der Mutationsrasse wird in diesen die Verpuppung ausgelöst (Hadorn 1937). Eine bestimmte Erbanlage ist also die Vorbedingung für die normale Ausbildung der Verpuppungsdrüse und die Bildung des Metamorphosehormons. In gewissem Sinn bildet ein pflanzliches Gegenstück hierzu eine Rasse des Löwenmäulchens, die einen unverzweigten Längenwuchs aufweist und die Fähigkeit zur Blütenbildung ganz verloren hat; ihre Individuen sind vegetative Dauersprosse geworden, entsprechend den zur Weiterentwicklung unfähigen Taufliegen-Larven. Sie können aber durch Pfropfung auf normale Pflanzen zur Blütenbildung kommen (E. Stein). Die Zeit ist wohl nicht mehr fern, in der man die Stoffe in die Hand bekommen wird, welche die Blütenbildung auslösen.

In rascher Folge mehren sich die Entdeckungen von Wirkstoffen, durch welche die Organismen ihre Entwicklungs-vorgänge steuern. Wir sehen vielfach in großen Organismengruppen dieselben Wirkstoffe verwandt, um entsprechende Vorgänge hervorzurufen, wie das Thyroxin, die Sexualhormone bei den Wirbeltieren, Metamorphosenhormone bei Insekten, das Auxin und Blütenbildung auslösende

Stoffe bei Pflanzen. Wir sehen, daß die Bildung von Wirkstoffen von bestimmten Einzelerbanlagen abhängig ist. Aber rätselhaft steht uns noch die Spezifität der Reaktion gegenüber. Wir wollen nun wissen, warum auf denselben auslösenden Stoff die eine Pflanze mit der Bildung einer Löwenmaulblüte, die andere mit einer Tabakblüte antwortet, warum eine Zelle mit den einen Erbanlagen auf einen Wirkstoff froschgemäß, eine Zelle mit anderen Erbanlagen molchgemäß antwortet. Wie bewirken die Erbanlagen die Spezifität der Reaktion? Geschieht dies auch auf chemischem Wege? Und gibt es für uns einen Weg, auch in dieses Geschehen experimentell einzudringen? Das ist die Frage, die sich jetzt dringend erhebt.

Es ist wie immer: Wir besteigen einen Berg und gewinnen eine weite Aussicht; aber dahinter erhebt sich ein Gebirge mit höheren Spitzen; hinter jedem gelösten Problem steigt für den Forscher eine Fülle neuer, schwererer auf — zu seiner Pein und zu seinem Glück!

#### Schriftenverzeichnis.

(Es enthält nur einige zusammenfassende Darstellungen mit ausgiebigen Literaturangaben und einzelne Arbeiten, auf die besonders Bezug genommen ist.)

- Fischer, F. G., Zur chemischen Kenntnis der Induktionsreize in der Embryonal-Entwicklung. Verh. D. Zool. Ges. 1935.  
Haberlandt, G., Zur Physiologie der Zellteilung. S.-B. preuß. Akad. Wiss., Physik.-math. Kl. Berlin. I. 1913, II. 1914, VI. 1921.  
Hadorn, E., Hormonale Kontrolle der Pupariumbildung bei Fliegen. Naturwiss. 25, 681 [1937].  
Kühn, A., Zur Entwicklungsphysiologie der Schmetterlingsmetamorphose. Ber. VII. Internat. Entomologenkongr. Berlin 1938.  
Kuhn, O., Über morphogenetische Schilddrüsenhormonwirkungen in frühen Entwicklungsstadien. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. 1933.  
Mangold, O., Probleme und Ergebnisse bei der Erforschung der individuellen Entwicklung. D. Biologe. 1936.  
Melchers, G., Versuche zur Genetik und Entwicklungsphysiologie der Blütreife. Biol. Zbl. 58 [1936].  
Otto, K.: Die Wuchsstoffe im Leben der höheren Pflanzen. Braunschweig 1937.  
Piepho, H., Über den Determinationszustand der Vorpuppenhypodermis bei der Wachsmotte *Galleria mellonella* L. Biol. Zbl. 59 [1939].  
Schulze, W., Der Einfluß der inkretorischen Drüsen und des Nervensystems auf Wachstum und Differenzierung. Handb. d. norm. u. path. Physiol. 16, II/1 [1930].  
Spemann, H.: Experimentelle Beiträge zu einer Theorie der Entwicklung. Berlin 1936.  
Smith u. McDowell, The differential effect of hereditary mouse dwarfism on the anterior-pituitary hormones. Anat. Rec. 50 [1931].  
Stein, E., Über einige Pfropfversuche mit erblichen, durch Radiumbestrahlung erzeugten Varianten von *Antirrhinum majus*, *Antirrhinum siculum* und *Solanum lycopersicum*. Biol. Zbl. 59 [1939].  
Went, F. W., u. Thimann, K. V.: Phytohormones. New York 1937.  
[A. 28.]

### Analytisch-technische Untersuchungen

#### Zur Frage der Citronensäurelöslichkeit von Naturphosphaten (Apatiten)

Von Prof. Dr. A. SCHLEEDE, Dr. B. MEPPEN u. Dr. O. B. JØRGENSEN. Anorg.-chem. Institut T. H. Berlin

Meppen, 11. März 1939

Seitdem die sog. weicherdigen Rohphosphate zur direkten Düngung empfohlen werden, ist man bemüht, eine Laboratoriumsmethode zur Ermittlung ihrer Dünge-wirkung zu finden. Die für die Bewertung von Thomasmehl angewandte Bestimmung der Citronensäurelöslichkeit nach Wagner<sup>1)</sup> darf angesichts der verschiedenen Bindungsformen der Phosphorsäure: im Thomasmehl als Silicocarnotit, in den Rohphosphaten als Fluor- und Hydroxylapatit, nicht kritiklos auf andere Phosphate übertragen

<sup>1)</sup> 5 g Thomasmehl werden mit 500 cm<sup>3</sup> 2%iger Citronensäure bei Zimmertemperatur 1/2 h geschüttelt; die nach dieser Zeit in Lösung gegangene Phosphorsäure wird bestimmt.

werden, wovor auch von Wagner<sup>2)</sup> ausdrücklich gewarnt wird. In zahlreichen Untersuchungen wurde im Gegensatz zu den Ergebnissen bei Thomasmehlen nur eine sehr schlechte oder keine Übereinstimmung der Citronensäurelöslichkeit der Rohphosphate mit den in Vegetationsversuchen erzielten Ergebnissen festgestellt. Auch andere Methoden, die rein empirische Abänderungen der Wagnerschen Vorschriften darstellen, erzielen keine besseren Ergebnisse<sup>3)</sup>.

<sup>2)</sup> P. Wagner, Chemiker-Ztg. 18, 1153 [1894], 21, 905 [1897].

<sup>3)</sup> So wurde z. B. von G. S. Robertson u. F. Dickenson (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 42, 59 [1923]) vorgeschlagen, anstatt 5 g Einwaage nur 1 g anzuwenden.

Um zu einer brauchbaren Bewertungsmethode für Rohphosphate zu gelangen, ist es notwendig, Kenntnis von den sich bei der Auflösung der Rohphosphate in Citronensäure abspielenden Vorgängen zu haben.

Die Arbeiten, die sich mit diesem Problem befassen, sind weniger zahlreich und haben bis jetzt nur wenig Klarheit schaffen können. Besonders auf zwei Veröffentlichungen der letzten Jahre, nämlich von D'Ans, Pohle u. Schuppe<sup>a)</sup> und Krügel, Dreysspring u. Heinrich<sup>b)</sup> sei hingewiesen. In ihnen finden sich im wesentlichen folgende Feststellungen:

1. Die Löslichkeit ist abhängig von der Konzentration der angewandten Citronensäure.
2. Die Menge der in 2%iger Citronensäure in Lösung gehenden Phosphorsäure ist abhängig von dem Verhältnis der Einwaage zu der angewandten Menge Citronensäure: Die Konzentration der Lösung nimmt mit steigender Einwaage zu, der gelöste Anteil Phosphorsäure, auf die Einwaage bezogen, jedoch ab. Geästigte Lösungen werden erst erhalten, wenn sehr hohe Einwaagen angewandt werden.
3. Basische Beimengungen setzen die Löslichkeit herab (Herabsetzung der Konzentration der Säure).
4. Die Löslichkeit ist von der Korngröße abhängig.

Um zu vergleichbaren Citronensäurelöslichkeitswerten zu kommen, schlagen die vorstehend genannten Verfasser vor, angesichts der sehr unterschiedlichen  $P_2O_5$ -Gehalte verschiedener Rohphosphate die Einwaage so zu wählen, daß immer die gleiche Menge  $P_2O_5$  eingewogen wird.

Die Abhängigkeit der gelösten Menge  $P_2O_5$  von der Einwaage, auch wenn in jedem Falle größere Mengen Bodenkörper vorliegen, und die Frage, warum geästigte Lösungen erst mit einem sehr großen Überschuß an Phosphat erzielt werden, werden nicht geklärt. D'Ans u. Mitarb. nehmen an, daß die Rohphosphate Gemenge von verschiedenen löslichen Apatiten sind, so daß beim Lösungsvorgang die schwerer löslichen zurückbleiben. Diese Vorstellung trägt allerdings nicht der gleichzeitig vermerkten Tatsache Rechnung, daß der ungelöste Rückstand von frischer Säure fast in demselben Maße gelöst wird, und daß diese Operation sich bis zu viermal wiederholen läßt.

Eigene Lösungsversuche mit Rohphosphaten führten zu den gleichen experimentellen Ergebnissen wie die vorher genannten.

Um die bei Verwendung von Rohphosphat unübersichtlichen Verhältnisse zu vereinfachen, gingen wir dazu über, das Verhalten der einzelnen Rohphosphatkomponenten gegen Citronensäure zu untersuchen. Es interessierten nur die phosphorsäurehaltigen Komponenten. Von diesen spielen in den Rohphosphaten nur Fluor- und Hydroxylapatit eine Rolle. Andere Apatite kommen kaum darin vor, Eisen- und Aluminiumphosphate nur in geringer Menge.

Unsere Versuche mit Rohphosphat hatten gezeigt, daß der Korngröße eine bedeutende Rolle zukommt, weshalb wir bemüht waren, die reinen Verbindungen, Fluor- und Hydroxylapatit, in definierter Korngröße darzustellen.

#### Darstellung der reinen Apatitpräparate.

##### I. Fluorapatit.

Auf eine synthetische Darstellung von Fluorapatit wurde verzichtet, da durch Auslesen von Fluorapatitkristallen aus Kalzophosphat ein genügend reiner Fluorapatit gewonnen werden konnte:

Analyse Theoretische Zusammensetzung von Fluorapatit

$P_2O_5$	40,6 %	42,3 %
$CaO$	53,7 %	55,6 %
$CaO:P_2O_5$	3,36:1	3,33:1
F	3,4 %	3,77 %
$SiO_2$	1,0 %	—
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	0,6 %	—

<sup>a)</sup> J. D'Ans, F. Pohle u. W. Schuppe, Z. Pflanzennährg. Düng. Bodenkunde Abt. A, 38, 70 [1933]. In dieser Arbeit sind auch Arbeiten anderer Verfasser über die Citronensäurelöslichkeit von Rohphosphaten aufgeführt.

<sup>b)</sup> O. Krügel, O. Dreysspring u. F. Heinrich, Forschungsdienst, Sonderheft 6, 267 [1937].

Die Größe der einzelnen Kristalle lag zwischen 0,5 und 1 mm. Durch Zerkleinern konnten in sehr einfacher Weise verschiedene Korngrößenfraktionen hergestellt werden. Vor allem war es wichtig, daß Korngröße = Kristallitgröße war und ein einzelnes Korn nicht, wie es bei den Rohphosphaten der Fall ist, ein Agglomerat von mehr oder weniger fest zusammengekitteten Mikrokristallen darstellt. Die verschiedenen Korngrößenfraktionen sind chemisch identisch, was für Rohphosphate nicht zutrifft, da eine Entmischung der einzelnen Bestandteile stattfindet.

##### II. Hydroxylapatit.

Im Schrifttum wird ein grobkristalliner Hydroxylapatit mit Fundort Kemmeleten bei Hospental (Kanton Uri) beschrieben<sup>c)</sup>. Ein Muster dieses Apatits stand uns zur Verfügung. Es erwies sich aber, daß er, entgegen der angeführten Analyse, 1,16 % Fluor enthielt. Er kam somit für unsere Versuche nicht in Betracht. Andere Vorkommen von grobkristallinem Hydroxylapatit sind uns nicht bekanntgeworden. Wir versuchten deshalb, grobkörnigen Hydroxylapatit synthetisch herzustellen:

##### a) Aus Fluorapatit.

Die gewünschten Korngrößen des beschriebenen Fluorapatits wurden im Wasserdampfstrom bei Temperaturen bis zu 1360° erhitzt. Nach etwa 48 h war das Fluor bis auf 0,03 % ausgetrieben und durch OH ersetzt. Die Kristalle waren vollständig erhalten. Die Apatitstruktur wurde durch Röntgendiagramm bestätigt.

##### b) Aus den Komponenten.

Ein Gemisch von Dicalciumphosphat und Calciumcarbonat im stöchiometrischen Verhältnis des Apatits wurde in der Knallgasflamme geschmolzen, die Schmelze auf die gewünschte Korngröße zerkleinert und im Wasserdampfstrom bei Temperaturen zwischen 1300 und 1360° mindestens 4 h getempert. Die fast amorphe Schmelze, die im Röntgendiagramm nur sehr schwache Apatitlinien zeigt, nimmt die zur Apatitbildung nötige Menge Wasser auf und wird kristallin. Das Röntgendiagramm ergab ausgeprägte Apatitstruktur. Die optische Prüfung (mit polarisiertem Licht) ergab ebenfalls, daß eine Kristallisation der Körner eingetreten war. Die Gewichtszunahme beträgt 1,4%; wäre die Schmelze vollkommen apatitfrei gewesen, so müßte sie 1,8% betragen. Die Differenz von 0,4% ist bereits aus der die Knallgasflamme umgebenden Atmosphäre beim Abkühlen der Schmelze aufgenommen worden (Apatitlinien der Schmelze). Die Zusammensetzung entsprach der Theorie. Für das einzelne Korn und für die Korngrößenfraktionen trifft das beim Fluorapatit Gesagte zu.

Da die nach a) und b) hergestellten Hydroxylapatite sich gegen Citronensäure gleich verhielten, wurde wegen der leichteren Herstellungsmöglichkeit nach b) dieser Hydroxylapatit für die Lösungsversuche angewandt.

In den zitierten Arbeiten wurde eine Schütteldauer von nur 1–2 h angegeben, so daß die beobachteten Effekte z. T. einfach durch verschiedene Auflösungsgeschwindigkeiten erklärt werden könnten. Wir entschlossen uns dehalb, die Auflösung der verschiedenen Korngrößenfraktionen beider Apatite auch zeitlich zu verfolgen.

Außer von den mit DIN-Sieben zu erfassenden Korngrößenfraktionen 20/40, 40/60, 60/80, 80/120 verfolgten wir die Auflösung von Pulvern <120 DIN, die durch verschiedene längere Mörsern von gleichen Mengen Substanz im Achatmörser hergestellt worden waren.

##### Lösungsversuche.

Von jeder Korngrößenfraktion beider Apatite wurden gleichzeitig je 1 g in eine Reihe von Körbchen (5–7 Stück) mit 100 cm<sup>3</sup> 2%iger Citronensäure gebracht und die Körbchen in die Schüttelmaschine gestellt. Diese stand in einem temperaturkonstanten Raum von 20°. Nach 1/2, 1, 2, 8 und 24 h usw. wurde je ein Körbchen herausgenommen und die gelöste Phosphorsäure nach der Citratmethode<sup>d)</sup> bestimmt.

Die Ergebnisse sind in der Kurventafel dargestellt. Die gestrichelten Kurven beziehen sich auf Fluorapatit, die ausgezogenen auf Hydroxylapatit.

Es ergibt sich die sehr überraschende Feststellung, daß sowohl von Fluorapatit als auch von Hydroxylapatit jede Korngrößenfraktion eine andere „Löslichkeit“ in der 2%igen Citronensäure besitzt, die feinkörnigen eine höhere als die grobkörnigen.

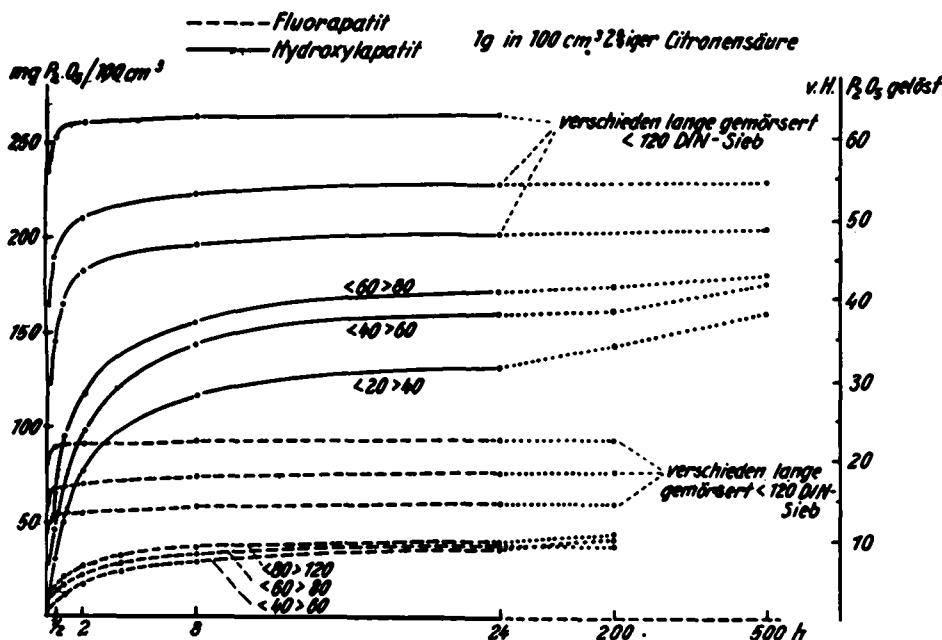
Die maximale „Löslichkeit“ wird für die grobkörnigen Fraktionen nach etwa 24stündigem Schütteln, für die fein-

<sup>c)</sup> O. Burri, J. Jacob, R. L. Parker u. H. Strunz, Schweiz. Min. Petr. Mitt. 15, 327 [1935].

<sup>d)</sup> Methoden zur Untersuchung der Kunstdüngungsmittel, Verein Deutscher Düngerfabrikanten, Verlag Vieweg, Braunschweig 1925.

körnigen nach etwa 2—4 h erreicht. Ein weiteres Schütteln bis zu 500 h erhöht die gelöste Menge praktisch nicht. Auf die merkliche Zunahme bei den grobkörnigen Fraktionen wird weiter unten noch eingegangen werden.

Bei Erhöhung der Einwaage — das ist gleichbedeutend mit einer Vergrößerung der Oberfläche — lassen sich noch



bedeutend konzentriertere Lösungen, als sie in der Kurventafel dargestellt sind, mit beiden Apatiten erhalten. So konnte von Hydroxylapatit nach 4stündiger Schütteldauer bis zu 418 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pro 100 cm<sup>3</sup> 2%iger Citronensäure in Lösung gebracht werden, von Fluorapatit 300 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/100 cm<sup>3</sup>.

Weiter ist aus der Kurventafel zu ersehen, daß die beiden Apatite sehr unterschiedliche Löslichkeiten besitzen: Von Hydroxylapatit wird bei derselben Korngröße in der gleichen Zeit etwa dreimal so viel in Lösung gebracht wie von Fluorapatit. Die Erklärung für diese Tatsache muß in dem stabileren Gitter des Fluorapatits zu suchen sein, das vom Lösungsmittel schwerer zerstört wird als das des Hydroxylapatits.

Die weiteren Ausführungen zur Erklärung der eigenartigen Löslichkeitsverhältnisse beziehen sich auf Hydroxylapatit.

Da sich von einem gewissen Zeitpunkt ab für jede Korngrößenfraktion eine andere Endkonzentration der Lösung einstellt, obwohl das Lösungsmittel in jedem Falle weit größere Mengen zu lösen vermöchte, muß jeweils ein neuer Bodenkörper entstanden sein, der mit der Lösung im Gleichgewicht steht und den Apatit vom Lösungsmittel abriegelt.

Wenn auch analytisch kein neuer Bodenkörper nachgewiesen werden konnte, so sprechen doch folgende weitere Beobachtungen für sein Bestehen: Bei analogen Lösungsversuchen mit Essigsäure, die ein vollkommen gleiches Bild ergaben — es trat nur eine proportionale Senkung der Löslichkeitswerte ein — war der ungelöste Rückstand eines Hydroxylapatitpulvers äußerst schwer filtrierbar und schleimig anzufühlen. Beim Trocknen des Filterrückstandes bildete sich ein harter, von Rissen durchsetzter Kuchen. Dies läßt auf das Vorhandensein eines Gels schließen.

Man muß sich vorstellen, daß beim Aulösen von Apatit in schwachen Säuren ein neuer labiler Bodenkörper entsteht, der von Konzentration zu Konzentration der Lösung

wechselt. Bei der Ausbildung dieses Bodenkörpers handelt es sich offensichtlich um eine Zeitreaktion, da der Lösungsvorgang anfänglich noch nicht behindert wird.

Diese oberflächliche Schicht wird bei größerem Korn durch die Mahlwirkung während des Schüttelns, z. T. abgerieben, wodurch ein weiteres allmähliches Auflösen ermöglicht wird. Die Ablösung der Oberflächenschicht wird in verstärktem Maße erreicht, wenn man das bereits zur Reaktion gekommene Lösungsmittel durch frisches Lösungsmittel ersetzt. Die Auflösung erfolgt erneut wie bei der Verwendung frischen Apatits von derselben Korngröße.

Daß ein echtes Gleichgewicht zwischen dem jeweiligen oberflächlich neu gebildeten Bodenkörper und der dazugehörigen Lösung vorliegt, geht daraus hervor, daß das Gleichgewicht gestört werden kann: Setzt man die Calciumionenkonzentration in der Lösung herab — z. B. durch Animpfen höher konzentrierter Lösungen (über 280 mg CaO/100 cm<sup>3</sup>, entsprechend 213 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/100 cm<sup>3</sup>) mit Calciumcitrat —, so erfolgt eine weitere Auflösung des Apatits.

Ein Hydroxylapatit, der durch Hydrolyse von Dicalciumphosphat hergestellt war<sup>9)</sup> und dem in den Rohphosphaten vorliegenden Hydroxylapatit nahe kommt, löste sich wegen seiner äußerst feinen Verteilung bei einer Einwaage von 1 g in 100 cm<sup>3</sup> 2%iger Citronensäure zu 73% = 308 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/100 cm<sup>3</sup>. Bei Erhöhung der Einwaage tritt hier ebenfalls eine Erhöhung der Konzentration der Lösung und eine Herabsetzung der prozentual gelösten Menge ein. Sein Verhalten ist demnach dem des grobkörnigen Hydroxylapatits analog. Es bestehen lediglich graduelle Unterschiede.

Das für den Hydroxylapatit Gesagte gilt sinngemäß auch für den Fluorapatit. Daß dessen „Löslichkeit“ erheblich geringer ist als die eines Hydroxylapatits gleicher Korngröße, ist hierbei bedeutungslos.

Bei Löslichkeitsbestimmungen von Gemischen aus Fluor- und Hydroxylapatit, die im Hinblick auf die Zusammensetzung der Rohphosphate interessierten, ergab sich die unerwartete Feststellung, daß die „Löslichkeit“ des Gemisches nur der Löslichkeit der schwer löslichen Komponente, Fluorapatit, entsprach. Um diese Erscheinung noch näher zu untersuchen, wurde Hydroxylapatit in einer Citronensäure gelöst, die mit Calciumfluorid gesättigt war. Eine solche Citronensäure enthält nur 0,01% Calciumfluorid. Schon dieser geringe Fluorgehalt genügt, um die „Löslichkeit“ von Hydroxylapatit fast auf die von Fluorapatit derselben Korngröße herabzusetzen. Wahrscheinlich werden die Fluorionen durch den Hydroxylapatit oberflächlich gebunden und dieser dadurch stabilisiert. Da diese Stabilisierung sich nur auf eine außerordentlich dünne Schicht beschränkt, war es nicht möglich, eine oberflächliche Fluorapatitbildung analytisch festzustellen.

Diese Feststellungen sind für die Beurteilung der Anwendbarkeit der Wagnerschen Methode auf Naturphosphate wesentlich. Da die Naturphosphate praktisch ausnahmslos fluorhaltig sind, ergeben sich „Löslichkeitswerte“, mithin also relative Oberflächenwerte, als wenn sie den in ihnen

<sup>9)</sup> A. Schleede, W. Schmidt u. H. Kindt, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 38, 633 [1932].

enthalteten Apatit nur als Fluorapatit enthielten. Außerdem Apatit enthalten die Naturphosphate aber noch Verunreinigungen in verschiedenen Mengenverhältnissen. Diese beeinflussen die „Löslichkeit“ in verschiedenem Maße, besonders dann, wenn diese auf die Gesamtmenge der eingewogenen Substanz bezogen wird. Um den Einfluß der Verunreinigungen möglichst weitgehend auszuschalten, dürfte es sich empfehlen, die Wagnersche Methode in Anwendung auf die Naturphosphate — dem eingangs erwähnten, bereits von anderer Seite<sup>4, 5)</sup> gemachten Vorschlag entsprechend — dahingehend zu modifizieren, daß die Einwaagen nicht auf g Gesamtsubstanz, sondern auf g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bezogen werden, d. h., daß immer die gleiche Menge P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> eingewogen wird. Es ist anzunehmen, daß die so ermittelten „Löslichkeiten“ der Naturphosphate mit ihrer Dungewirkung parallel gehen. Jedoch muß davor gewarnt werden, die Löslichkeitswerte der Naturphosphate für den Vergleich mit der Dungewirkung anderer Phosphatklassen (z. B. Thomasmehl) heranzuziehen, da die bisher vorliegenden Vegetationsversuche einen solchen Vergleich nicht zulassen scheinen.

### Zusammenfassung.

1. Es wurde das Verhalten von chemisch reinen Hydroxyl- und Fluorapatiten definierter Korngröße gegen 2%ige Citronensäure untersucht und gefunden, daß nach einem anfänglich raschen Auflösungsverlauf die Auflösung praktisch zum Stillstand kommt, wobei die Endkonzentration der Lösung an P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> von der Korngröße abhängt.
2. Die gleiche Feststellung gilt für Essigsäure gleicher Acidität als Lösungsmittel.
3. Es wurde geschlossen, daß für jede Konzentration ein bestimmter, neuer, im Gleichgewicht mit der Lösung befindlicher Bodenkörper entsteht, der den Apatit umhüllt und gegen weitere Auflösung schützt.
4. Fluorapatit besitzt bei gleicher Korngröße eine 3—4mal geringere „Löslichkeit“ als Hydroxylapatit.
5. Geringe Mengen Fluorionen setzen die Löslichkeit von Hydroxylapatit fast auf die eines oberflächengleichen Fluorapatits herab.
6. Die Bewertungsmöglichkeit der Dungewirkung von Naturphosphaten nach der Wagnerschen Methode wurde einer kritischen Betrachtung unterzogen. [A 27.]

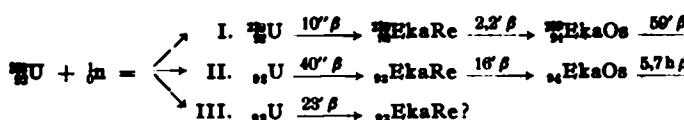
## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Chemische Gesellschaft Karlsruhe.

T. H. Karlsruhe, 7. Februar 1939.

Dr.-Ing. F. Straßmann, Berlin-Dahlem: „Die bei der Bestrahlung des Urans mit Neutronen entstehenden künstlich radioaktiven Atomarten.“

Bei seinen Arbeiten über die Beschießung der chemischen Elemente mit Neutronen fand Fermi bei der Bestrahlung des Urans vier neue aktive Atomarten, von denen zwei höhere Ordnungszahlen als 92 haben sollten. In einer Reihe sehr ausführlicher Arbeiten haben Hahn, Meitner und Straßmann gezeigt, daß mindestens zehn neue Atomarten entstehen, wobei es sich allerdings z. T. um isomere Kerne handelt. Durch eine Reihe physikalischer und chemischer Methoden konnten die verschiedenen Atomarten voneinander getrennt und in drei Reihen nach ihrem genetischen Zusammenhang geordnet werden.



Die Anfangsglieder der Reihen II und III konnten chemisch als Uran nachgewiesen werden, für Reihe I war das natürlich nicht möglich. Alle andern aktiven Atomarten ließen sich durch Fällung mit Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung abscheiden; dabei konnte ihre Zugehörigkeit zu den Reihen I und II einwandfrei bewiesen werden. Durch verschiedene Bestrahlungsdauer konnte in Verbindung mit verschiedenen chemischen Trennungen der oben aufgezeichnete genetische Zusammenhang z. T. außerst wahrscheinlich gemacht, z. T. auch bewiesen werden. Eine Ausnahme bildet der Körper von 60 Tagen Halbwertszeit, der zwar auch die allgemeinen Eigenschaften der Transurane besitzt, dessen Stellung in der II. Reihe aber ziemlich willkürlich ist. Durch weitere Versuche konnte gezeigt werden, daß die Transurane nicht mit ihren niederen Homologen Re, Os, Ir und Pt oder anderen durch Schwefelwasserstoff aus mineralsaurer Lösung fallbaren Elementen identisch sind.

Eine Untersuchung, ob bei der Bestrahlung des an sich schon  $\alpha$ -instabilen Urans unter Abspaltung von  $\alpha$ -Teilchen etwa ein Thor-Isotop entsteht, verlief negativ, doch beschrieben Curie und Savitch in 5 Arbeiten einen Körper von 3,5 h Halbwertszeit, dessen chemische Identifizierung ihnen nicht gelang. Nach den von Curie und Savitch beschriebenen chemischen Eigenschaften mußte es sich um ein Gemisch von Erd-

alkalien und seltenen Erden handeln. Durch entsprechende chemische Trennungsversuche gelang es, drei aktive Atomarten mit Barium als Träger so abzuscheiden, daß es sich nur um Barium oder Radium handeln konnte. Sie wurden nach der allgemeinen Anschauung über die Stabilität der Kerne zunächst für Radium gehalten, das durch  $\beta$ -Zerfall Aktinium und schließlich Thorium bildete. Durch eingehende weitere Untersuchungen konnte aber bewiesen werden, daß es sich nicht um Radium-Aktinium-Thor, sondern um Barium-Lanthan-Cer handelte. Damit war zum ersten Male das Zerplatzen eines Atomkernes in große Bruchstücke bewiesen. Die einfachste Annahme des Zerplatzens in 2 Bruchstücke unter Erhaltung der Ordnungszahl führte zu der Suche nach Krypton, Rubidium, Strontium usw. ( ${}_{92}\text{U} \rightarrow {}_{56}\text{Ba} + {}_{36}\text{Kr}$ ), die infolge des vorhandenen Neutronenüberschusses durch eine Reihe von  $\beta$ -Umwandlungen auseinander entstehen mußten. Es gelang einwandfrei die Entstehung von Strontium zu beweisen, aus dem sich sicher Yttrium und Zirkon nachbildeten. Durch geeignete Versuchsanordnung gelang es ferner, die Bildung von Edelgas und Alkalimetall zu beweisen, doch konnte das aus dem Alkali entstehende Erdalkali chemisch als Barium identifiziert werden, so daß man einstweilen eine Spaltung nach dem Schema  ${}_{92}\text{U} \rightarrow {}_{54}\text{Xe} + {}_{38}\text{Sr}$  annehmen muß. Beide Bruchstücke erleiden durch  $\beta$ -Strahlung eine Reihe von

Umwandlungen, die bisher einerseits bis zum Cer, andererseits bis zum Zirkon verfolgt worden sind.

Bevor eine genaue Festlegung der einzelnen Reihen und eine Bestimmung der Halbwertszeiten ihrer einzelnen Glieder erfolgte, konnte auch für die bei der Bestrahlung des Thoriums mit Neutronen entstehenden Produkte bewiesen werden, daß es sich ebenfalls um Barium und Lanthan handelt, so daß auch für das Thorium ein Zerplatzen des Kernes bewiesen ist. Weitere Versuche über die Vorgänge beim Uran und beim Thorium sind im Gange.

## RUNDSCHEID

### Preisaufgabe der Universität Marburg für 1939.

Die Medizinische Fakultät der Universität Marburg stellt folgende Preisaufgabe: „Die Beeinflussung der Muskelermüdung durch Pharmaka.“ Der Preis beträgt 100 RM. An der Preisbewerbung können nur die zur Zeit des Ablieferungstermins der Arbeiten an der Universität Marburg immatrikulierten Studierenden teilnehmen. Das Ergebnis wird bei der akademischen Feier am 30. Januar 1940 verkündet. (?)