

Gehalte geändert werden, indem Cl/Br-Ionen zwischen festem Salz und an sich gesättigter Salzlösung in Richtung auf das Brom-Gleichgewicht ausgetauscht werden.

Besonders von *Baar*²⁾ ist im Süduhrgebiet der Brom-Gehalt als „Leitfossil“ bei der Ausdeutung von Bohrprofilen benutzt worden. *Baar* kann auf etwa 1 m genau — auf Grund von Brom-Analysen am erbohrten Salz — sagen, wieweit eine Bohrung noch vom Kalilager entfernt steht. Eine wissenschaftliche Anwendung ist die Berechnung der Meerestiefe des Zechsteinmeeres aus dem Brom-Gehalt der Salze. In der Kaliregion dient die Brom-Methode dazu, primäre und nichtprimäre Salze klar zu unterscheiden.

Es gelang, die Brom-Gehalte quantitativ abzuleiten, wodurch die unterlegten Umbildungsvorgänge einen zusätzlichen Beweis ihres tatsächlichen Verlaufs erhielten. Z. B. ist der Koenenit mancher hannoverscher Hartsalze bei der Umbildung eines ursprünglichen Carnallits zu diesem Hartsalz unverändert übernommen worden, kenntlich noch am hohen und zu Steinsalz paragenetischen Brom-Gehalt. Infiltrationen in Salzgesteinen lassen sich am Brom-Gehalt von Mutterlaugenresten, die mit absolutem Alkohol aus dem zerkleinerten Salzgestein extrahiert wurden, nachweisen. Aber ebenso kann die Brom-Methode entscheidend bei der Untersuchung von Laugenvorkommen helfen. Von den neuendrungen von *Bloch* und *Schnerb*³⁾ bei der Untersuchung der flüssigen Salzlagerstätte von Palästina, des Toten Meeres, mit der Brom-Methode gewonnenen Befunden wurde berichtet. [VB 866]

Chemisches Kolloquium der Freien Universität Berlin

am 22. November 1956

E. HAYEK, Innsbruck: *Reaktionen im System Metalloxyd-Salzlösung*.

In Bezug auf die Stabilität der im System Metalloxyd-Salzlösung auftretenden festen Phasen gegen Hydrolyse werden vier Möglichkeiten unterschieden:

- 1.) Bildung neutraler oder basischer Salze, die durch reines Wasser hydrolysiert werden (z. B. Kupferchloride).
- 2.) Bildung löslicher basischer Salze, die (bei 20 °C) nicht hydrolysiert werden (z. B. $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2$).
- 3.) Bildung eines Neutralsalzes als schwerlösliches und nicht hydrolysierbares Produkt (z. B. PbWO_4).
- 4.) Bildung eines basischen Salzes als schwerlösliches und nicht hydrolysierbares Produkt (z. B. $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$).

Hieraus ergeben sich Hinweise für Darstellung definierter Produkte in diesen Systemen. Ein neues Verfahren, welches häufig zu

²⁾ *A. Baar*, *D. Bergakademie* 4, 138 [1952]; *Bergbau-Techn.* 4, 284 [1954]; 5, 40 [1955].

³⁾ *M. R. Bloch* u. *J. Schnerb*, *Bull. Res. Council Israel* 3, 151 [1953].

Rundschau

⁹⁰Strontium-Niederschläge aus Atombombenversuchen. *Ch. I. Campbell* hat auf die Unsicherheiten hingewiesen, die in den Überlegungen von *Libby* über die Akkumulation von ⁹⁰Sr in der Stratosphäre und am Erdboden enthalten sind, insbesondere die Tatsache, daß nur die Atombombenversuche bis 1955 einbezogen wurden. Verf. berechnet unter Voraussetzung gleichmäßiger Verteilung in der Stratosphäre für den Fall einer ⁹⁰Sr-Erzeugung von 2,5 μC pro Quadratmeile und Jahr, was ungefähr der Schätzung von *Libby* für die letzten drei Jahre entspricht, eine maximale Akkumulation von 80 μC pro Quadratmeile am Erdboden, d. h. mehr als das 10fache des von *Libby* auf Grund der Explosionen bis 1955 errechneten Wertes. Damit würde für den Fall der Inkorporation bei der Bevölkerung etwa $1/10$ der für die Gewerbehygiene als zulässig angesehenen Menge erreicht, also praktisch die Grenze, die für die Gesamtbevölkerung heute — allerdings ebenfalls noch mit Unsicherheiten behaftet — aus genetischen Gründen im Gegensatz zur Gewerbehygiene als Toleranzwert angesehen wird. (Science [Washington] 124, 894 [1956]). — *Sn.* (Rd 455)

Radioaktivitätsverteilung in Flüssen. *R. C. Palange*, *G. G. Robeck* und *C. Henderson* untersuchten Wasserproben und Organismen aus dem Columbia-Fluß unterhalb der Hanford-Werke auf ihre Aktivität. Die höchste β -Aktivität ($1,9 \cdot 10^{-5} \mu\text{C}/\text{cm}^3$ im Wasser, $8 \cdot 10^{-2} \mu\text{C}/\text{g}$ im Plankton) fand sich unmittelbar unterhalb der Reaktorstation. Bis zur Mündung über 350 Meilen unterhalb blieb die Verseuchung messbar über dem Untergrund, der $10^{-8} \mu\text{C}/\text{cm}^3$ Wasser und $10^{-6} \mu\text{C}/\text{g}$ für Wasserorganismen betrug. Die Aktivität nimmt ihren Weg vom Wasser über das Plankton, Algen, Tiere am Grunde des Wassers, junge Fische bis zu den

gut kristallisierten Neutral- oder basischen Salzen führt, ergibt sich durch Ausfällung aus alkalischer Komplexsalz-Lösung als Folge der Verminderung des pH -Wertes in homogener Lösung.

Die Anwendung dieser Erkenntnisse auf die verwickelten Vorgänge bei der Chromatographie von anorganischen Ionen ohne Komplexbildner oder fremdes Lösungsmittel ergibt, daß diese überwiegend als Sukzessivfällung aufzufassen ist. Hierfür spricht insbesonders die Analogie der Reihung der Kationen an allen pH -erhöhenden Säulen, ferner, daß die Reihung der Anionen an verschiedenen Oxydsäulen, die ausführlicher untersucht wurde, vollkommen voneinander verschieden ist, wobei sich in der Regel basische oder Neutralsalze des Säulenkations mit dem in Lösung verwendeten Anion bilden.

am 23. November 1956

E. HAYEK, Innsbruck: *Apate als synthetische und biologische Produkte*.

Um die verwickelten Vorgänge bei der Bildung der Knochen- und Zahnsubstanz zu klären, muß das Verhalten der einfachsten reinen Verbindungen in den entsprechenden Systemen bekannt sein. Als solche sind CaHPO_4 wasserfrei und mit 2 H_2O sowie Hydroxylapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ anzusprechen, während Tricalciumphosphat unter biologischen Bedingungen in reiner Form nicht existenzfähig ist. Es bildet sich aber in Gegenwart eines gewissen Magnesium-Gehaltes (*Trautz*). Dieses Fällungsprodukt entspricht röntgenographisch dem β -Tricalciumphosphat, ein Hydrat existiert nicht.

Kristalliner Hydroxylapatit bildet sich bei 100 °C aus Lösungen im pH -Bereich von etwa 6 bis 14. Die Präparate zeigen sich elektronenmikroskopisch als sechseitige Säulen wie das makroskopisch kristalline Hydrothermalprodukt¹⁾. Bei 20—40 °C rasch entstandene Fällungsprodukte haben eine Teilchengröße von 100 bis 1000 Å und zeigen auch bei Entstehung im alkalischen Bereich bis pH 11 ein noch erheblich geringeres Ca/P-Verhältnis als Hydroxylapatit. Die Ursache hierfür ist das bei allen Fällungen stets mitentstehende HPO_4^{2-} -Ion.

Modelle für die Knochenstruktur beruhen meist auf unzureichenden elektronenmikroskopischen Aufnahmen natürlicher Produkte und haben irrtümlich die Formen von $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Kristallen zum Vorbild. Die besser ausgebildeten Zahnsäurekristalle entsprechen morphologisch eher dem synthetischen Hydroxylapatit. Die bei Karies festgestellten Neubildungen (*Heimke*) dürften CaHPO_4 sein und sich oberhalb des Beständigkeitssatzes des Dihydrates bilden. Möglicherweise wird der Calcificationsprozeß durch eine der Kontraktion von Kollagen durch pH -Erniedrigung entsprechende pH -Änderung durch Zug-Druck-Beanspruchungen beeinflußt.

[VB 879]

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 66, 326 [1955].

ausgewachsenen Fischen. Bei diesen war die Aktivität in dem eßbaren Muskelfleisch und der Haut nur $1/10$ von der in den inneren Organen und den Gräten. Die radiochemische Analyse ergab, daß hauptsächlich kurzlebige β -Strahler vorhanden sind, wie ^{64}Cu , ^{56}Mn , ^{24}Na , ^{76}As , ^{31}Si , ^{33}P , letzteres besonders in den Fischen, wo es über 90 % der Gesamtkaktivität ausmacht gegenüber nur 2 % im Wasser. (Ind. Engng. Chem. 48, 1847 [1956]). — *Sn.* (Rd 456)

Boltwoodit, ein neues Uran-Mineral, beschreiben *Cl. Frondel* und *Jun Ito*. Es wurde in der Delta-Mine, Utah, aufgefunden und hat nach der chemischen Analyse und der spektroskopischen Untersuchung annähernd die Zusammensetzung $\text{K}_2(\text{UO}_4)_2(\text{SiO}_4)_1(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Es ist das einzige bekannte U-Mineral, das ein Alkalimetall als wesentliches Kation aufweist. Strukturell steht es zu dem Mg-Uranylsilicat *Sklodowskit* in Beziehung. *Boltwoodit* ist gelb, optisch biaxial (—), zeigt || Extinktion und schwachen Pleochroismus; $n_X, 1,668$ (farblos), $n_Y, 1,696$ (gelb), $n_Z, 1,703$ (gelb), orthorhombisch oder monoklin, d ca. 3,6. Das schwach fluoreszierende Mineral kommt zusammen mit *Becquerelit*, *Gips* und *Brochantit* vor. (Science [Washington] 124, 931 [1956]). — *Ma.* (Rd 458)

Simplotit, ein neues Vanadium-Mineral, beschrieben *M. E. Thompson*, *C. H. Roach* und *R. Meyrowitz*. Das Mineral, ein *Ca-Tetravanadit* der Formel $\text{CaV}_4\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, wurde in mehreren Vanadium-Uran-Minen des Colorado-Plateaus gefunden, wo es in halbkugeligen Aggregaten dunkelgrüner Kristalle vorkommt. Die Farbe schwankt von fast schwarz bis gelbgrün. *Simplotit* ist monoklin und pseudotetragonal, Inhalt der Elementarzelle 4 $\text{CaV}_4\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. (Science [Washington] 123, 1078 [1956]). — *Ma.* (Rd 479)