

Original-Mitteilungen an die Redaktion.

Ueber die Bildung des Apatits. I.

Von R. Nacken in Leipzig.

Mit 6 Textfiguren.

Die Synthese der Apatitminerale ist häufig mit Erfolg ausgeführt worden. Insbesondere wurde Chlorapatit, $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$, durch wechselseitige Umsetzung beim Zusammenschmelzen geeigneter Salzpaare, wie Natriumphosphat und Chlorcalcium, Calciumphosphat und Natriumchlorid in Kristallen erhalten¹. H. ST. CLAIRE DEVILLE und H. CARON², G. LECHARTIER³, A. DITTE⁴ stellten aus Schmelzfluß der Komponenten Apatite dar, und konnten auf diesem Wege nicht nur calciumhaltige Körper, sondern auch Blei-, Strontium- und Barium-Verbindungen gewinnen und nachweisen, daß durch Einführung von Brom oder Jod die Kristallform dieser Verbindungen nicht wesentlich geändert wird.

Aus überhitzten CaCl_2 -Lösungen, die auf phosphorsaure Salze einwirkten, erhielten H. DEBRAY⁵ und E. WEINSCHENK⁶ Apatitminerale, und schon A. DAUBRÉE⁷ hatte gezeigt, daß heiße Chlorphosphor-Dämpfe mit kohlen-saurem Kalk unter Bildung dieses Minerals reagieren.

Trotz dieser mannigfachen erfolgreichen Versuche ist die Kenntnis der Bildungsbedingungen, insbesondere von Chlor- und Fluorapatit, sowie deren Fähigkeit Mischkristalle zu bilden, noch unvollständig.

Über Schmelztemperaturen von Apatitmineralen berichten R. CUSACK⁸ und C. DOELTER⁹.

CUSACK fand 1221 bis 1227⁰, DOELTER bestimmte am Apatit von Renfrew bei 1270⁰ beginnendes Schmelzen und bei 1300⁰ vollständige Verflüssigung.

¹ N. MANROSS, Ann. Chem. Pharm. **82**. 348. 1852. — J. G. FORCHHAMMER, Ann. Chem. Pharm. **90**. 77. 1854.

² H. ST. CLAIRE DEVILLE und H. CARON, Compt. rend. **47**. 983. 1858.

³ G. LECHARTIER, Compt. rend. **65**. 172. 1867.

⁴ A. DITTE, Compt. rend. **94**. 1592. 1882; **96**. 575, 846, 1226. 1883.

⁵ H. DEBRAY, Compt. rend. **52**. 43. 1861.

⁶ E. WEINSCHENK, Zeitschr. f. Krist. **17**. 489. 1890.

⁷ A. DAUBRÉE, Compt. rend. **39**. 135. 1854.

⁸ R. CUSACK, Proc. Roy. Irish. Acad. 1897. (3.) **4**. 399.

⁹ C. DOELTER, Min.-petr. Mitt. **22**. 316. 1903.

Auch über die optischen Konstanten der ungemischten Endglieder sind Daten nicht vorhanden, wenn auch eine große Anzahl sorgfältiger Messungen von Licht- und Doppelbrechung an natürlichem Material ausgeführt worden sind.

Von besonderem Interesse ist das Vorkommen dieser Mineralien als Erstanscheidung in Silikatgesteinen. Nur vereinzelt liegen synthetische Versuche in dieser Richtung hin vor¹. Bevor indessen die Bildungsbedingungen im Silikatmagma festgestellt werden, ist es notwendig, Klarheit über das Verhalten der Komponenten CaCl_2 , CaF_2 und $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ bei der Kristallisation aus Schmelzfluß zu gewinnen. Im folgenden berichte ich zunächst über das Temperatur-Konzentrationsmodell dieses Dreistoffsystems.

1. Fluorapatit, $\text{CaF}_2 \cdot 3\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$.

Aus Schmelzen von Flußspat mit überschüssigem Calciumphosphat bilden sich bei der Kristallisation dünne, hexagonale Nadelchen. Sie zeigen eine allerdings unvollkommene, einseitige Begrenzung durch Pyramidenflächen, wenn sie in einem Hohlraum der Schmelze endigen.

Die Lichtbrechung dieser Nadelchen wurde nach der Immersionsmethode für Na-Licht bestimmt:

$$\omega_{\text{Na}} = 1,6325 \pm 0,001$$

Die Doppelbrechung ist schwach und besitzt negativen Charakter:

$$-\omega_{\text{Na}} - \epsilon_{\text{Na}} = \text{ca. } 0,003.$$

An Stelle der üblichen Methode, durch Mischen zweier Flüssigkeiten mit geeigneten Brechungsindizes die Immersionsflüssigkeit herzustellen, wurde die durch Erwärmen von Tetrabromacetylen hervorgerufene Änderung des Brechungsindex benutzt. In einem Glasgefäß befindet sich zwischen Deckgläschen das zu untersuchende Pulver in Tetrabromacetylen eingebettet. Diese Vorrichtung befindet sich in einem kleinen Wasserbade. Nach R. WEGMANN (Zeitschr. f. phys. Chem. 2. p. 216 f. 1888), ist für Tetrabromacetylen bei 0° $n_D = 1,64788$, und es beträgt die Abnahme des Brechungsindex zwischen 10° und 35° für 1°C $0,000497$. Der Punkt, an dem die BECKE'sche Lichtlinie verschwindet, läßt sich mit dieser Vorrichtung sehr deutlich festlegen, da das Präparat ständig u. d. M. beobachtet werden kann. So lag beim Abkühlen bei 33° die Lichtlinie noch im stärker brechenden Kristall, bei 31° war sie verschwunden und bei 29° konnte erkannt werden, wie jetzt beim Heben des Tubus die Linie in die Immersions-

¹ J. H. L. VOGT, Bih. till k. svenska Vet.-Akad. Handlingar. 1884.

flüssigkeit wanderte. Unter Zugrundelegung der Daten von WEEGMANN entsprechen diesen Temperaturen die Brechungsindizes für:

33°	1,63148
31	1,63248
29	1,63347

Als Mittelwert für den Brechungsindex des Apatits kann demnach $\omega_{Na} = 1,6325$ angesehen werden. Die Methode erlaubt auch die Trennung des ordentlichen vom außerordentlichen Strahl. Zwischen 35° und 34° C konnte für ϵ_{Na} ca. 1,630 bestimmt werden. Der Brechungsindex des benutzten Tetrabromacetylen wurde mit Hilfe des Totalreflektometers nach PULFRICH kontrolliert ($n_D 18^\circ = 1,6390$).

Die so bestimmten Indizes sind praktisch identisch mit den bei Zimmertemperaturen geltenden, da sich die Brechungsindizes von Kristallen durch Erwärmen um 50° erst in der 4. Dezimale ändern. Da nun diese Daten den Werten nahe kommen, die für den fast chlorfreien Apatit¹ von Minot, Maine, U.S.A., angegeben werden:

$$\omega_{Na} = 1,6335, \epsilon_{Na} = 1,6316,$$

so ergibt sich, daß hier reiner Fluorapatit, $CaF_2 \cdot 3Ca_3P_2O_8$, vorliegt.

Infolge des schnellen Wachsens besitzen die Kristalle häufig im Innern einen hohlen Kanal, wie er auch an natürlichem Apatit beobachtet wird. Dieser ist bisweilen mit Flußspat angefüllt und hindert so eine genaue Bestimmung des spezifischen Gewichts. Da auch äußerlich anhaftendes CaF_2 nicht vollständig von den feinen Nadelchen entfernt werden konnte, so ließ sich die Dichte nur annähernd zu 3,18 bei 25° bestimmen.

Das Schmelzen der Mischungen aus CaF_2 und $Ca_3P_2O_8$ geschah in Platintiegeln, die sich in einem Platindrahtofen mit Innenwicklung befanden. Dadurch, daß sich die Wicklung des 1 mm starken Drahtes den Formen des Tiegels unmittelbar anpaßte, konnten Temperaturen bis 1500° erzielt werden. Bei der Abkühlung wurden die Mischungen in der früher von mir² beschriebenen Weise durchgerührt.

Flußspat schmilzt bei 1392° und erstarrt kristallinisch, bisweilen mit Unterkühlung, unter starker Wärmetönung. Der Regulus besitzt ein trübes Aussehen, welches wahrscheinlich von einer teilweisen Zersetzung herrührt. B. KARANDÉEFF³ fand als Kristallisationstemperatur 1378°. $Ca_3P_2O_8$ konnte für sich nicht zum

¹ J. E. WOLFF und CH. PALACHE, Zeitschr. f. Krist. **36**. 444. 1902

² R. NACKEN, Dies. Centralbl. 1910. p. 454.

³ B. KARANDÉEFF, Zeitschr. f. anorg. Chem. **68**. p. 190. 1910.

Schmelzen gebracht werden. Es ist indessen sehr beständig, da es beim Glühen bis 1400° praktisch gewichtskonstant blieb. Die Mischungen aus beiden Verbindungen geben die in Tabelle 1 zusammengestellten Kristallisationstemperaturen, die in Fig. 1

Tabelle 1.

Gewichts-% CaF_2	Beginn der Kristallisation	Eutektische Kristallisation
100	1392° (A)	—
90	1356	1200° (80 sec.)
81	1316	1203 (150 ")
72.8	1270	1205 (250 ")
56,6	1255	1205 (250 ")
40	1395	1198 (170 ")
24	1524	1180 (100 ")
$\text{CaF}_2 \cdot 3\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$	1650° (F extrapoliert)	

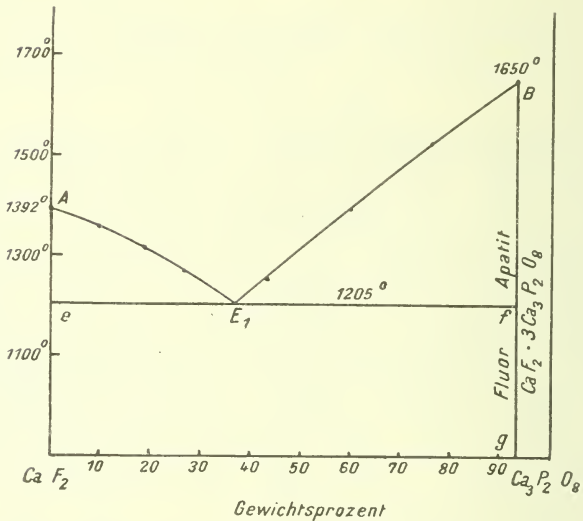


Fig. 1. Kristallisation von Flußspat und Fluorapatit aus gemischten Schmelzen von CaF_2 und $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$.

graphisch aufgetragen sind. Als Abszisse wurden Gewichtsprozent gewählt. Infolgedessen rückt der Punkt g, welcher der Verbindung 1 : 3 entspricht, sehr weit nach rechts, da die Molekulargewichte von CaF_2 und $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ (78,1 und 310,55) weit auseinanderliegen.

Die Abkühlungskurven der Mischungen zeigen je einen Knick und

Haltepunkt, entsprechend den Kurven $A E_1$ und $E_1 B$ für den Beginn der Erstarrung und entsprechend der eutektischen Horizontalen $e E_1 f$ bei 1205° . Die eutektische Mischung E_1 enthält 64% CaF_2 und 36% $Ca_3P_2O_8$. Aus der Zeitdauer der Kristallisation bei 1205° im Vergleich mit der Konzentration ergibt sich, daß Mischbarkeit im kristallisierten Zustande fehlt. Auch die optische Untersuchung der Schläffe bestätigt dies. In Schläffen mit überwiegendem CaF_2 -Gehalt liegt skelettförmig ausgebildeter Flußspat in einer dichten eutektischen Grundmasse eingebettet. Schläffebilder von Schmelzen mit mehr als 36% $Ca_3P_2O_8$ zeigen spießige Apatitnadeln mit charakteristischer Absonderung nach (0001) und auch sechsseitige Durchschnitte neben dichter, strahlig gefügter Grundmasse.

Reiner Fluorapatit konnte mit den vorhandenen Mitteln nicht geschmolzen werden. In einem elektrisch geheizten Öfchen zu optischen Untersuchungen wurden freistehende Nadelchen bis 1600° erhitzt, ohne daß Schmelzung eintrat. Bis 1350° konnte Doppelbrechung beobachtet werden, wenn die Lichtquelle nur hinreichend stark gewählt wurde. Aus den erhaltenen Werten der Kurve $E_1 B$ dagegen läßt sich der Schmelzpunkt vielleicht extrapolieren zu 1650° , unter der Annahme, daß ein inkongruentes Schmelzen hier nicht vorliegt.

2. Chlorapatit, $CaCl_2 \cdot 3Ca_3P_2O_8$.

Schon H. ST. CLAIRE DEVILLE und H. CARON¹ zeigten, daß Chlorapatit nur dann entsteht, wenn überschüssiges Calciumphosphat mit Calciumchlorid zusammengeschmolzen wird. Bei geringem Phosphatgehalt tritt eine an Calciumchlorid reichere Verbindung, $CaCl_2 \cdot Ca_3P_2O_8$, auf, die eine analoge Zusammensetzung besitzt, wie Wagnerit $MgF_2 \cdot Mg_3P_2O_8$, und hiernach als ein Chlorwagnerit bezeichnet wurde. A. DITTE² bestimmte die Mengen, welche hierbei in Frage kommen, und fand, daß Schmelzen, in denen auf 100 Teile $CaCl_2$

weniger als 7 Teile $Ca_3P_2O_8$ kommen, $CaCl_2 \cdot Ca_3P_2O_8$ (Chlorwagnerit),
 mehr " 7 " " " Apatit und Chlorwagnerit,
 " " 20 " " " Apatit allein auftritt.

Schon von ihm wurde ausgesprochen, daß dieses Verhalten Analoga besäße in den Spaltungserscheinungen beim Schmelzen von Hydraten.

Durch das Diagramm Fig. 2 wird diese Ansicht bestätigt. Die Verbindung $CaCl_2 \cdot Ca_3P_2O_8$ besitzt bei ca. 1040° (F) einen inkongruenten Schmelzpunkt und spaltet sich beim Erhitzen in Chlorapatit und in eine Schmelze U mit 12% $CaCl_2$. Auch hier sind Gewichtsprocente als Einheiten genommen, da sich bei Anwen-

¹ a. a. O.

² a. a. O.

dung von Molekularprozenten die Punkte auf der Seite des CaCl_2 unübersichtlich zusammendrängen würden.

Die Bestimmung des Kristallisationsbeginns in den Mischungen (Tabelle 2) stieß auf Schwierigkeiten, da er durch Abkühlungs-

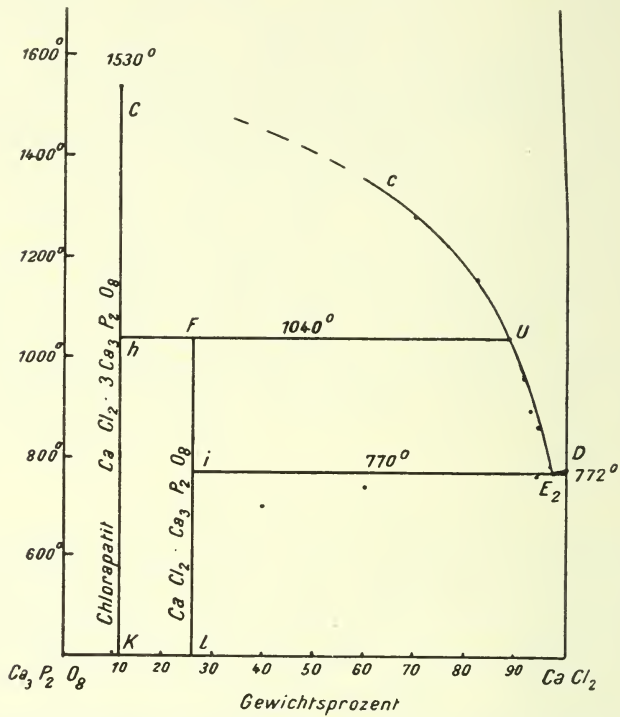


Fig. 2. Kristallisation von Chlorapatit und $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ aus Calcium-chloritmelzen.

Tabelle 2.

Temperatur	Zusammensetzung der Schmelze	Art des koexistierenden Bodenkörpers
786°	3% $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ + 97% CaCl_2	} $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$
861	5 " 95 "	
900	7 " 93 "	
958	8 " 92 "	
1040	12 " 88 "	
1160	18 " 82 "	} $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$
1280	30 " 70 "	
1530	Schmelztemperatur von	$\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$

kurven nicht festgestellt werden konnte. Es verhält sich das Salzpaaar $\text{CaCl}_2\text{—Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ etwa wie ein System aus Wasser und Steinsalz, in dem Abkühlungskurven nur unsichere Resultate geben würden, infolge der geringen Änderung der Löslichkeit mit abnehmender Temperatur. Nur die eutektischen Kristallisationen der CaCl_2 -reichen Mischungen ergaben Wärmetönungen bei 770° . Da nun geschmolzenes reines Chlorcalcium bei 772° in doppelbrechenden, stark verwilligten Aggregaten kristallisiert, so geht hieraus hervor, daß eine merkliche Beeinflussung der Schmelztemperatur von CaCl_2 durch das Phosphat nicht eintritt und dementsprechend das Eutektikum E_2 in unmittelbarer Nähe von D an der rechten Seite des Diagramms liegen muß.

Die Punkte der von E_2 ausgehenden Löslichkeitskurve wurden durch Bestimmen des Chlorgehalts der mit Bodenkörpern im Gleichgewicht befindlichen Schmelzen ermittelt. Hierzu wurden Schmelzen unter beständigem Umrühren längere Zeit bei verschiedenen Temperaturen konstant gehalten. Die Art des Bodenkörpers wurde durch mikroskopische Untersuchung festgestellt. Nachdem sich die Kristalle gut abgesetzt hatten, was bei der Differenz der Dichten von Lösung $< 2,18$, und Bodenkörper, $3,17$ bis $3,19$, leicht vollständig vor sich ging, wurde eine Spirale aus Platindraht in die Lösung getaucht und die auf demselben kristallisierende Schmelze herausgehoben und analysiert. Es ergaben sich die Werte der Tab. 2, die den Kurven E_2U und Uc entsprechen. Ein Fehler, welcher dieser Methode anhaftet, besteht darin, daß leicht primäre Kristallisationsprodukte der Schmelze mit entnommen werden können. Zieht man dies in Rechnung, so werden sich die Kurven cU UE_2 nach rechts verschieben und noch steiler verlaufen müssen.

Bis 1040° trat als Bodenkörper $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$, Chlorcalciumwagnerit, auf, kenntlich an den scharf ausgebildeten stark doppelbrechenden Kristallen, die im Gegensatz zum monoklinen Wagnerit ($\text{MgF}_2 \cdot \text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_8$) im rhombischen System kristallisieren. Begrenzt wurden sie meist von Basis und Vertikalprisma, der Winkel $(110):(1\bar{1}0)$ betrug $96^\circ 33'$ als Mittel aus mehreren Messungen u. d. M. Vereinzelt wurde auch $\{100\}$ beobachtet.

Als mittlerer Brechungsindex für Na-Licht ergab sich $1,658$.

Ihr spezifisches Gewicht, am Pulver pyknometrisch bestimmt, betrug bei 20° $3,17$.

Ihr CaCl_2 -Gehalt entspricht der oben angegebenen Formel. Trotz dieses größeren Gehalts sind die Kristalle gegen Wasser ebenso bestandfähig wie Apatit. Nach dreitägigem Schütteln mit destilliertem Wasser ließ sich nur wenig Chlor in der Lösung nachweisen.

Bei Temperaturen über 1040° tritt ein anderer Bodenkörper auf: Kristalle von schwacher Doppelbrechung, reiner Chlorapatit. Meist sind es gedrungene kurzprismatische Säulchen mit unvoll-

kommener beiderseitiger pyramidaler Endigung, deren Brechungsindex nach der Immersionsmethode mit THOULER'scher Lösung

$$\omega_{Na} = 1,6667 \pm 0,002$$

beträgt. Die Doppelbrechung ist so schwach, daß in dünnen Kriställchen u. d. M. zwischen gekreuzten Nicols bei Diagonalstellung Aufhellung nicht bemerkbar ist, und daß nur mit Mühe aus der geringen Änderung der empfindlichen Färbung beim Einschalten eines Gipsblättchens der negative Charakter festgestellt werden kann.

Bei 1160° und 1280° konnten noch Löslichkeitsbestimmungen vorgenommen werden, obgleich CaCl_2 hier schon ziemlich flüchtig ist. Der Gehalt der Schmelzen an $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ stieg auf 18 bzw. 20%. Diese Werte sind wahrscheinlich zu hoch infolge der in der Mutterlauge vorhandenen, primär ausgeschiedenen Apatite. Die Verbindungslinie dieser Punkte ergibt Uc. Der Knick, welcher durch das Auftreten der neuen kristallisierten Phase bei 1040° in der Löslichkeitskurve bei U liegen muß, wird aus dem gleichen Grunde wohl so schwach ausgeprägt sein, wodurch Uc fast in die Verlängerung von UE_2 fällt. Höher hinauf ließ sich die Kristallisationskurve infolge der großen Flüchtigkeit des Calciumchlorids nicht verfolgen.

Es wurde daher nur noch der Schmelzpunkt des reinen Chlorapatits, wie er durch Auslaugen der Schmelzen in dünnen Nadelchen erhalten wurde, optisch bestimmt. Geringe Zersetzung konnte auch hierbei nachgewiesen werden, die Kanten des Kristalls verloren an Schärfe, indessen trat bei schnellem Erhitzen ein rasches Zusammenschmelzen bei ca. 1530° an mehreren Präparaten ein. Dieser Punkt ist im Diagramm mit F bezeichnet. Falls also Chlorapatit kongruent schmilzt, würde hier die Verlängerung der Kurve Uc endigen.

In Schmelzen mit mehr als 12% CaCl_2 wird daher bei der Abkühlung ein Teil des primär ausgeschiedenen Chlorapatits, in Schmelzen mit mehr als 27% CaCl_2 sämtlicher eine Umwandlung in $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ erfahren müssen. Verläuft die Abkühlung jedoch einigermaßen schnell, so tritt dieser Vorgang nicht ein, man erhält neben Apatit Kristalle der rhombischen Verbindung. Durch diese Verzögerung finden die Beobachtungen von A. DITTE eine Erklärung, denn erst bei sehr langsamer Kristallisation tritt diese Umwandlung des Apatits ein. Bisweilen erhält man so Paramorphosen des stärker doppelbrechenden Chlorcalciumwagnerits mit der Umgrenzung des Apatits. Die Lage des Punktes U entspricht ungefähr den oben zitierten Angaben von DITTE, daß Apatit nicht auftritt, wenn nur bis ca. 7% $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ in den Schmelzen enthalten ist.

3. Mischkristalle von Chlor- und Fluorapatit.

Zur Erforschung, welchen Einfluß ein gleichzeitiger Chlor- und Fluorgehalt der Schmelzen auf die Bildung der Apatite besitzt, wurde das Dreistoffsystem CaF_2 — CaCl_2 — $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ untersucht.

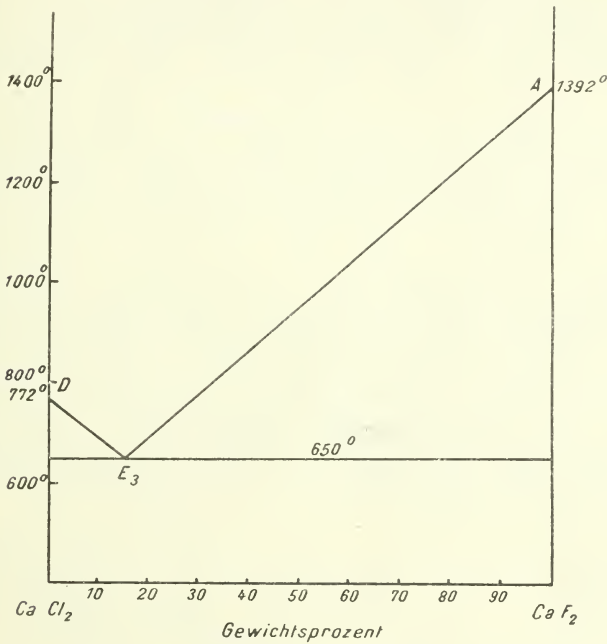


Fig. 3. Das System Calciumchlorid—Calciumfluorid.

Hierbei gesellt sich zu den zwei beschriebenen Diagrammen das des Systems CaF_2 — CaCl_2 . Es wurde schon von O. RUFF und W. PLATO¹ ausgearbeitet. Ihre Resultate konnte ich im wesentlichen bestätigen, nur die Temperaturbestimmungen sind abweichend. Es tritt zwischen beiden Salzen ein Eutektikum E_3 bei 650° mit 16 Gew.-% CaF_2 auf, also in der Nähe der reinen Komponente CaCl_2 (Fig. 3). Zwischen beiden Salzen besteht Mischbarkeit im kristallisierten Zustande nicht. Flußspat scheidet sich in Skeletten, bisweilen auch in kleinen, unvollkommen ausgebildeten, aber klaren Würfelchen aus der Schmelze aus.

Konstruiert man aus diesen drei Diagrammen über einem Konzentrationsdreieck ein räumliches Modell, so gehen von den Kristallisationskurven auf den Seiten dieses Prismas Flächen in das Innere hinein, die den Temperaturen beginnender Kristalli-

¹ O. RUFF und W. PLATO, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**. 3616. 1902; **36**. 2363. 1903.

sation der in diesem System auftretenden kristallisierten Phasen entsprechen werden. Falls nun Chlor- und Fluorapatit miteinander eine lückenlose Reihe von Mischkristallen liefern, treten vier derartige Phasen auf: Mischkristalle, Flußspat, CaCl_2 und $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ (kristallisiertes $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ ausgenommen).

Aus diesem Grunde wurde zunächst eingehend die Mischkristallbildung zwischen Chlor- und Fluorapatit verfolgt.

Die Untersuchung durch Abkühlungskurven führte nicht zum Ziel, daher wurden auf optischem Wege die Zusammensetzungen der primär kristallisierenden Mischkristalle ermittelt. Hierzu wurden die sich bei beginnender Erstarrung absetzenden Kristalle einer Reihe von Schmelzen (1—6 in Fig. 6) isoliert und ihr Brechungsvermögen bestimmt. Es zeigte sich neben einer kontinuierlichen Verstärkung der Doppelbrechung mit zunehmendem Fluorgehalt eine Verminderung der Lichtbrechung. Diese letztere läßt sich nach der Einbettungsmethode leicht bestimmen. Da nun wohl die Annahme berechtigt erscheint, daß die Änderung der Lichtbrechung mit der Konzentration durch eine lineare Funktion darstellbar ist und sich aus der Mischungsregel berechnen läßt, so wird man, ohne große Fehler zu begehen, aus der Lichtbrechung die Zusammensetzung bestimmen können.

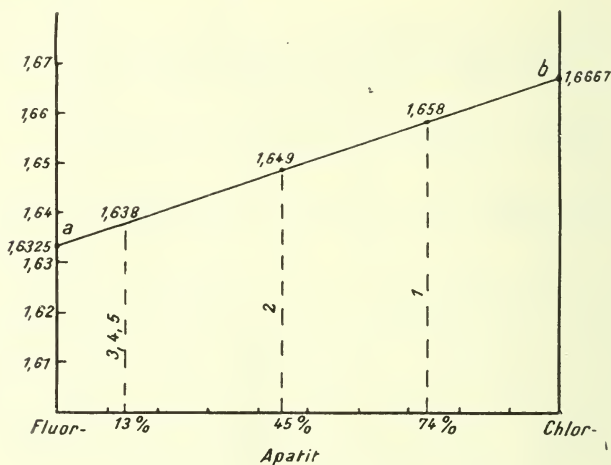


Fig. 4.

In Fig. 4 sind die Brechungsindizes für Na-Licht von Fluor- und Chlorapatit mit 1,6325 und 1,6667 eingetragen. Auf der Verbindungsgeraden liegen also die der Mischkristalle.

Es zeigt sich nun, daß die Lichtbrechung der primär ausgeschiedenen Kristalle in der Mischung 1 mit 1,658 noch dem

reinen Chlorapatit nahekammt. In Mischung 2 dagegen springt n_{Na} auf 1,649 in Schmelze 3 schon auf 1,638. Ermittelt man aus Fig. 4 die zugehörigen Konzentrationen, so würde 74 0/0, 45 0/0 und 13 0/0 Chlorapatit diesen Werten entsprechen. Während also der Fluorgehalt der Schmelzen nur langsam zunimmt, reichert dieses Element sich in den Mischkristallen stark an. 4, 5 und 6 liefern ebenfalls fluorreiche Mischkristalle, doch ist die Änderung der Zusammensetzung nicht wesentlich, trotz des stark zunehmenden Fluorgehalts der Schmelzen. Dies Verhalten erinnert an ein ähnliches, bei den aus wässrigen Lösungen kristallisierenden Mischkristallen von Kaliumchromat und Kaliumsulfat. Nach G. Fock¹ bilden sich hier aus Lösungen, die bis zu 85 Gew.-0/0 K_2CrO_4 enthalten, Mischkristalle, deren Gehalt an K_2CrO_4 5 0/0 nicht übersteigt.

Chlor- und Fluorapatit bilden daher aus Schmelzfluß eine lückenlose Reihe von Mischkristallen. Ihre Schmelztemperaturen konnten indessen nicht bestimmt werden, da sie zu hoch lagen. Als Schmelzkurve ist in Fig. 5 die zwischen C und B verlaufende Gerade angenommen, so daß also in der Ebene CBB'C' das System der Apatite liegt. Das dreiseitige Prisma jenseits dieser Ebene ist nicht näher untersucht worden.

Von CB ausgehend, zieht sich demnach eine Fläche in das Innere des Prismas, welche der Kristallisation von Mischkristallen entspricht. Seitlich wird sie begrenzt durch CU und BE₁. Im Innern kommt sie zum Schnitt mit den Gleichgewichtsfächen für Flußpat und für Chlorcalciumwagnerit; es entstehen hierdurch die Kurven UU₁ und U₁E₁. Da in U₁ drei Flächen aneinanderstoßen, so muß von hier eine Schnittkurve U₁E ausgehen. Diese selbst wiederum wird in E endigen müssen, wenn sie die Kristallisationsfläche der vierten Phase CaCl₂ erreicht.

Zur Beschreibung der Kristallisationsvorgänge genügt nun im wesentlichen die Lage der Schnittpunkte je dreier Flächen, da alsdann der Verlauf der Schnittkurven je zweier Flächen sich konstruieren läßt, wenn man die koexistierenden kristallisierten Phasen kennt. Es wurde daher zunächst der in dem System auftretende ternäre eutektische Punkt E näher festgelegt.

In Schmelzen, die arm an Calciumphosphat sind, ließ sich bei 641⁰ eine eutektische Kristallisation festlegen. Sie erfolgt also nur 10⁰ tiefer als in reinem CaCl₂—CaF₂-Mischungen und kann daher nicht weit vom E₃ im Innern des Konzentrationsdreiecks liegen. In Fig. 5 ist dieser Punkt mit E (auf die Konzentrationsebene projiziert mit E') bezeichnet. Mikroskopisch läßt sich feststellen, daß neben Chlorcalcium, Flußpat und das rhom-

¹ G. Fock, Zeitschr. f. Krist. 28. 382. 1897.

bische Doppelsalz auftritt. Es endigen hier also 3 binäre eutektische Kurven, die der gleichzeitigen Ausscheidung von je zwei dieser Kristallarten entsprechen: EE_2 , EE_3 und U_1E .

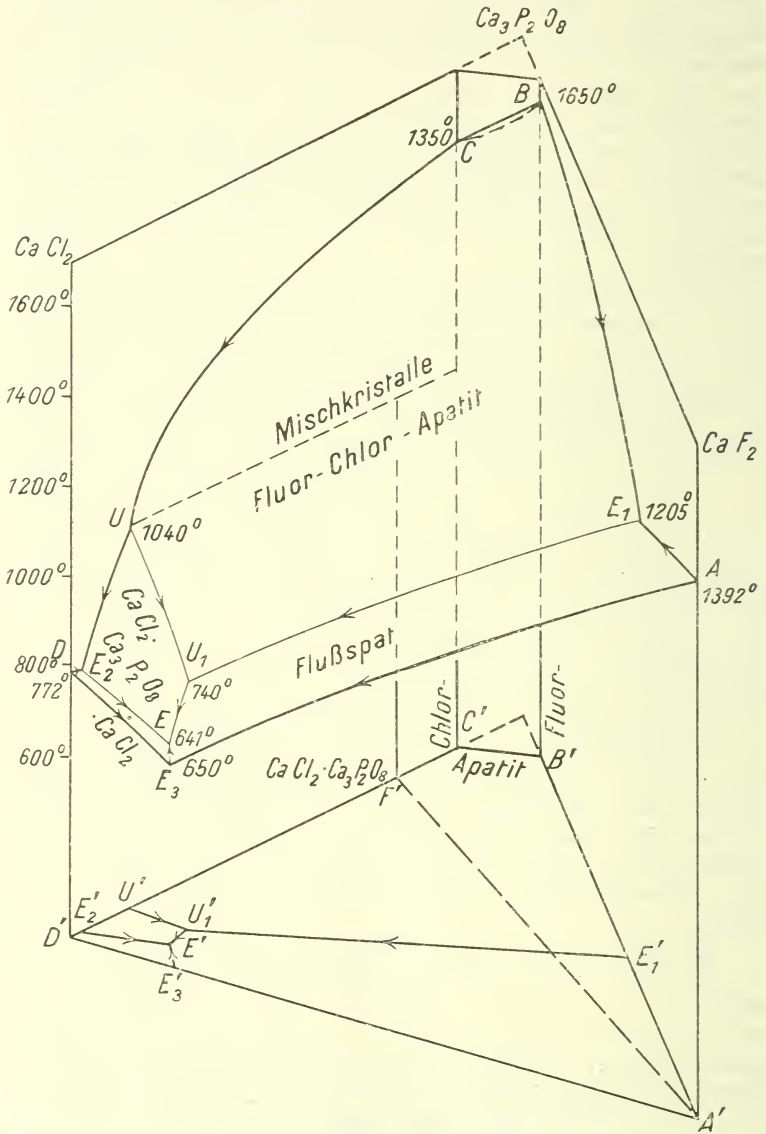


Fig. 5. Kristallisationsvorgänge im System $CaCl_2-Ca_3P_2O_8-CaF_2$.

Der zweite nonvariante Punkt wird auf der Umwandlungskurve liegen müssen, die in U entspringt. Da vermutet wurde, daß diese Umwandlungskurve nicht in eine Schmelzkurve übergehen würde, wurden Schmelzen in der Nähe von U_1 untersucht. Wegen der Trägheit, mit der die Umsetzung in $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ erfolgt, und wegen des steilen Verlaufs der Erstarrungsflächen wurden mittelst Abkühlungskurven keine Resultate erzielt. Hier half nur die fortgesetzte optische Untersuchung der nacheinander auskristallisierten Bodenkörper.

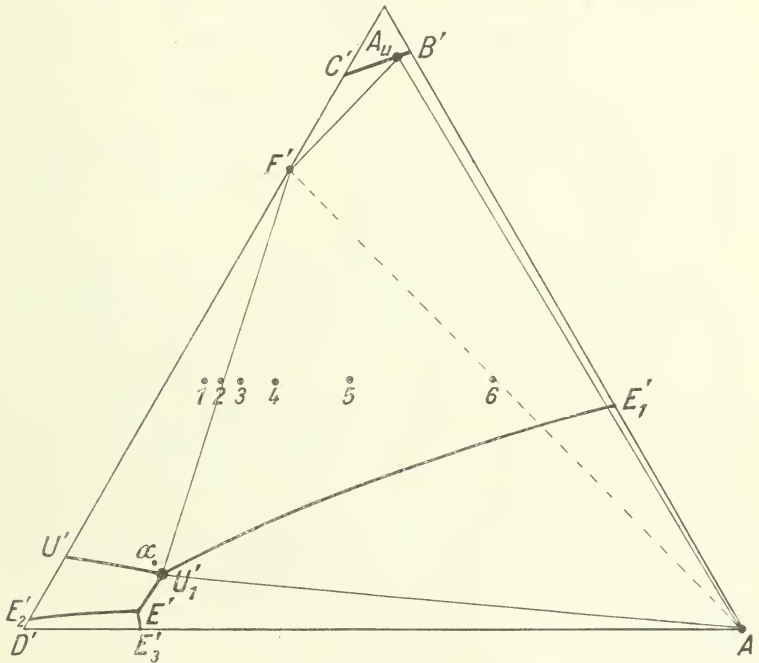


Fig. 6.

Da nun eine Schmelze mit 15 Gew.-% CaF_2 , 75 % CaCl_2 und 10 % $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ (Punkt α in Fig. 6) bei beginnender Kristallisation (ca. 760°) innerhalb eines kleinen Temperaturbereichs zunächst Apatitmischkristalle, dann rhombisches Doppelsalz und schließlich noch Flußspat lieferte, wurde das Ende der Umwandlungskurve bei U_1 750° angenommen und die Konzentration dieses Punktes nicht weit von α gewählt. In U_1 stoßen also die Flächen primärer Kristallisation von Apatitmischkristallen, Flußspat und Chlorwagnerit aneinander. In der Projektion fällt U_1' in das Dreieck $A'D'F'$, innerhalb dessen nur die letzten beiden Kristallarten neben CaCl_2 stabil sind, U_1 ist daher als Umwandlungspunkt anzusehen.

Die Verbindungslinien der binären eutektischen Punkte mit diesen nonvarianten Punkten sind willkürlich gezogene Kurven. In der Projektion liefern sie die Linien $E_2'E'$, $E_3'E'$, $U'U_1'$, $U_1'E_1'$ und $U_1'E'$ der Fig. 6.

Für die Kristallisationserscheinungen im ternären System spielen die Mischkristalle die Rolle einer Phase variabler Zusammensetzung. Indessen ist diese von bestimmtem Wert, sobald Mischkristalle ein Teil eines nonvarianten Systems bilden.

Dies ist z. B. bei der Schmelze U_1 der Fall. Hier koexistieren vier Phasen eines ternären Systems bei bestimmtem äußeren Druck. Ein solches System besitzt keinen Freiheitsgrad mehr, so daß die Konzentration in den Phasen variabler Zusammensetzung völlig bestimmt ist, d. h. die der Schmelze U_1 und auch die des koexistierenden Mischkristalls. Es ergab sich hierfür ein Mischkristall mit 14 % Chlorapatit, A_u in Fig. 6¹. Verbindet man die Punkte für die koexistierenden Phasen A_u , W , A' und U_1' , so erhält man ein Vierphasenviereck.

Alle Schmelzen nun, deren Konzentrationen innerhalb dieses Vierecks liegen, liefern schließlich einmal, wenn Verzögerungen ausgeschlossen sind, nur den Mischkristall A_u . Primär können sich sowohl chlor- wie fluorreichere Mischkristalle bilden, diese müssen sich indessen sämtlich umsetzen in A_u . Tritt dies nicht ein, so können zonar struierte Mischkristalle auftreten, deren Kern sowohl aus der schwerer, wie aus der leichter schmelzbaren Mischkristallkomponente bestehen kann, die letzte Umhüllung muß theoretisch stets die Zusammensetzung A_u besitzen. Zu unterscheiden sind noch die Schmelzen des Gebiets $F'A_uA'$ vom Gebiet $F'U_1'A'$. In den letzteren werden die primär gebildeten Apatite aufgezehrt, so daß nur $CaCl_2 \cdot Ca_3P_2O_4$, $CaCl_2$ und CaF_2 übrig bleibt, erstere liefern Chlorwagnerit neben A_u und Flußspat. Bei weiterer Abkühlung werden jetzt Veränderungen der Sättigungskonzentration des Mischkristalls wieder möglich, die sich, da sie zwischen kristallisierten Produkten erfolgen müßten, jedenfalls wenig bemerkbar machen werden.

Nur Schmelzen aus den Konzentrationsbereichen $C'A_uF'$ und $B'A_uA'$ liefern nach völliger ungestörter Erstarrung auch die Mischkristalle zwischen C' und A_u bzw. B' und A_u neben Chlorwagnerit oder Flußspat. Alle Schmelzen des Dreiecks $F'A'D'$

¹ Das Verhalten des Mischkristalls A_u in dem vorliegenden System legt die Vermutung nahe, daß die scheinbar konstante Zusammensetzung von Mischkristallkomponenten eines Gesteins, z. B. bei den Plagioklasen, auf eine ähnliche Ursache zurückzuführen ist. Es müßte danach das Auftreten eines bestimmten Feldspattypus abhängig sein von der Natur der übrigen koexistierenden Mineralien.

geben schließlich kristallisierte Gemenge aus Flußpat, Calciumchlorid und Chlorwagnerit¹.

Leipzig, Institut für Mineralogie und Petrographie, Mai 1912.

Beiträge zur Kenntnis der Geologie und Petrographie Ostafrikas.

I. Ueberblick über den Aufbau Ostafrikas zwischen dem Victoriasee und der Küste des Indischen Ozeans, besonders längs der Uganda- Eisenbahn.

Von Prof. Dr. C. Uhlig in Tübingen.

Die nachfolgenden Seiten sollen nur als Einleitung zur Beschreibung einiger jungvulkanischer Gesteinsproben dienen, die ich im April und Mai 1904 längs der Ugandabahn und am Victoriasee sammelte. Ich schulde Herrn Geheimrat Prof. Dr. LINCK verbindlichen Dank dafür, daß er dies Material Herrn GOLDSCHLAG zur Bearbeitung übergab. Die gleichzeitig gesammelten Proben an altkristallinen und an Schichtgesteinen sind auf Anregung von Herrn Professor Dr. SAUER in Stuttgart von Herrn Dr. H. KISSLING bearbeitet worden; die Veröffentlichung wird in einiger Zeit erfolgen.

Über die Geologie des deutschen Anteils an Ostafrika kann man sich seit dem Erscheinen von HANS MEYER'S „Ostafrika“² im Jahre 1909 und der in diesem Werk enthaltenen geologischen Karte GAGEL'S schnell eine Übersicht verschaffen, wenigstens in großen Zügen und soweit diese Länder nicht geologisch noch ganz unkekannt sind. Dagegen ist man für Britisch-Ostafrika immer noch auf J. W. GREGORY angewiesen, der in seinem Werk über die Expedition zum Großen Ostafrikanischen Graben auch die geologischen Verhältnisse des ganzen Gebietes von der britisch-ostafrikanischen Küste bis zum Victoriasee beschrieb³. Da meine Anschauungen vom Aufbau dieser Teile Ostafrikas, schon des vielen seither gesammelten Materials wegen, in manchen Punkten nicht unwesent-

¹ Über Einzelheiten im Kristallisationsgang ähnlicher Systeme vergl. H. BRAND, N. Jahrb. f. Min. etc. Beil.-Bd. XXXII. p. 654. 1911 und H. E. BOEKE, dies. Centralbl. p. 257. 1912.

² Das Deutsche Kolonialreich, herausg. von HANS MEYER. 1. Leipzig 1909. Darin Ostafrika von HANS MEYER; siehe bes. p. 25/37 etc. Darin auch Geologische Karte von Deutsch-Ostafrika in 1:6 Mill., bearb. von CURT GAGEL 1908. Die bei weitem beste topographische Übersichtskarte für das ganze, hier von mir behandelte Gebiet ist die orohydrographische Karte desselben Werkes in 1:6 Mill. Sie stellt das Land bis zu 1° nördl. Breite dar.

³ J. W. GREGORY, The Great Rift Valley, London 1896. Siehe bes. p. 213/236. Eine geologische Kartenskizze in etwa 1:6 Mill. auf p. 217.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1912

Band/Volume: [1912](#)

Autor(en)/Author(s): Nacken Richard

Artikel/Article: [Ueber die Bildung des Apatits. I. 545-559](#)