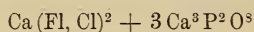


Die Formel des Apatits.

Von

C. Rammelsberg.

Seit GUSTAV ROSE wissen wir, dass der Apatit die Krystallform des Pyromorphits, Mimetesits und des freilich erst später von mir bestimmten Vanadinit's hat. Selten aber denkt man wohl daran, dass seine allbekannte Formel nicht durch vollständige Analysen gestützt wird, weil die Bestimmung des Fluors damals nicht möglich war. Daher hat man in allen älteren Analysen die Menge dieses Elements berechnet, indem man aus der Phosphorsäure die für $\text{Ca}^3\text{P}^2\text{O}^8$ erforderliche Menge Kalk ableitete, und aus dem Rest des Kalks das für CaFl^2 nöthige Fluor berechnete. Deshalb wurde der Apatit bisher allgemein als



betrachtet. In einem chlorfreien Fluorapatit müssen danach 3,77% Fluor enthalten sein und es muss das Verhältniss $\text{Fl} + \text{Cl} : \text{P} = 1 : 3$ sein. Es muss ferner das Verhältniss des Ca im Fluorid und im Phosphat = 1 : 9 sein.

Als ich vor sehr langer Zeit in dem Apatit vom Schwarzenstein, Zillerthal, nach WÖHLER'S Methode höchstens 0,93% Fluor erhielt¹, warf ich die Frage auf, ob diese geringe Menge eine Folge der Methode sei oder ob die Apatitformel einer Modification bedürfe.

Inzwischen haben wir in neuerer Zeit Apatitanalysen mit Fluorbestimmung erhalten, die in Folgendem zusammengestellt sind:

¹ POGGEND. Ann. 68. 506. 1846.

	Fl(Cl):P	Ca : Ca im Fluorid im Phosphat
1. Freiberg, SCHERTEL	1 : 3,3	1 : 10,0
2. Kinzigthal, „	3,2	9,4
3. Turkestan, NIKOLAJEW	3,1	10,0
4. Westanå, WEIBULL	3,2	9,5
5. Branchville, PENFIELD	3,5	11,0
6. Jumilla, CARNOT	2,8	9,0
7. Tirol, „	3,0	9,3
8. Knappenwand ¹ , „	3,1	9,3
9. Oedegården, „	3,1	9,0
10. „ „	3,0	10,5
11. „ „	3,1	10,0
12. Montebras, „	3,3	10,0

In allen diesen Apatiten ist die erste Proportion offenbar = 1 : 3 und dass die zweite nicht immer = 1 : 9 ist, hat seinen Grund entweder in einem kleinen Verlust an Fluor oder in der zu hohen Bestimmung der Phosphorsäure. So viel ist aber sicher, dass alle diese Apatite, in denen die Menge des Fluors zwischen 3,4 und 3,8% gefunden ist, der bisherigen Formel vollkommen entsprechen.

Wir wollen sie als normale Apatite bezeichnen. Zu ihnen dürften bei weiterer Untersuchung wohl noch manche andere gehören.

Nun gibt es aber auch Apatite, in denen die Menge des Fluors in neuerer Zeit bestimmt ist, die aber von diesem Element weniger enthalten als die normalen. Dies gilt zunächst von denen, welche HOSKINS als sehr reine Krystalle bezeichnet hat, sowie ferner von einem Theil der von CARNOT untersuchten. Gerade die Arbeit des Letzteren hat mir Anlass zum vorliegenden Aufsatz gegeben. Sie ist im Bull. Soc. Fr. Min. 1896. No. 5 u. 7 enthalten und giebt ausser den vorher erwähnten sechs normalen Apatiten die Analyse von noch fünf anderen, wobei die Bestimmung des Fluors überall in gleicher Art erfolgte, und deshalb volles Vertrauen verdient.

	Fl(Cl):P	Fl
1. Jumilla, HOSKINS	1 : 5,5	2,13
2. Zillerthal, „	7,5	1,54
3. Ehrenfriedersdorf, HOSKINS	5,0	2,27
4. Zwiesel, HILGER	5,4	2,15
5. Renfrew, CARNOT	4,5	2,41

¹ Zillerthal oder Salzbachthal?

	Fl(Cl) : P	Fl
6. London Grove, CARNOT	1 : 4,6	2,45
7. Templeton, „	8,0	1,45
8. Golling, „	25,0	0,48
9. Greiner, „	38,0	0,37

In allen diesen Analysen liegt also die Menge des Fluors weit unter der normalen und beträgt in der letzten nur noch $\frac{1}{10}$ von dieser.

Die Analyse des Apatits von Jumilla durch HOSKINS weicht nun aber im Fluorgehalt von derjenigen CARNOT's (siehe oben No. 6) sehr ab. Während nach Letzterem dieser schöne Apatit 3,78 % Fluor enthält und also die normale Zusammensetzung besitzt, giebt HOSKINS nur 2,13 % Fluor, d. h. etwa halb so viel an.

Wir stehen hier vor der Frage: Kommen an diesem Orte Apatitkrystalle so verschiedener Art vor, oder ist die Fluorbestimmung bei HOSKINS nicht richtig? Da uns für die beiden anderen Apatite eine gleiche Controle fehlt, so mögen einstweilen ihre Analysen hier eingereiht werden.

Wenn nun Ca, P und Fl richtig bestimmt sind, so bleibt nach der Berechnung von $\text{Ca}^3\text{P}^2\text{O}^8$ und von CaFl^2 eine gewisse Menge Kalk übrig (was bei normalen Apatiten nicht der Fall ist). Hieraus folgt, dass in diesen Fällen neben dem Phosphat nicht bloss CaFl^2 , sondern auch CaO vorhanden ist, und dass die Formel dieser Apatite geschrieben werden muss:



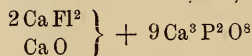
Die Rechnung ergibt dann das Verhältniss $\text{CaFl}^2 : \text{CaO}$.

1. Renfrew, Canada. Grosse braune Krystalle. Nach Abzug von 4,6 FeO^3 , 0,55 SiO^2 und 2,7 CaCO^3 .

2. London Grove, Pennsylvanien. Grüne Krystalle. Nach Abzug von 0,25 SiO^2 und 3,2 CaCO^3 .

3. Ehrenfriedersdorf. Unter Voraussetzung, dass das Fluor von HOSKINS richtig bestimmt wäre.

$$\text{Fl} : \text{P} : \text{Ca} = 1 : 4,5 : 7,5$$

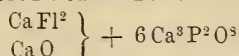


	Berechnet	Gefunden		
		1.	2.	3.
Fl	2,5	2,6	2,53	2,27
P^2O^8	42,6	41,9	42,27	42,07
CaO	56,0	56,0	55,47	56,27

4. Zwiesel bei Bodenmais, HILGER.

5. Jumilla, HOSKINS. Falls die Fluorbestimmung richtig ist.

$$\text{Fl} : \text{P} : \text{Ca} = 1 : 6 : 10$$

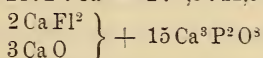


	Berechnet	Gefunden	
		4.	5.
Fl	1,9	2,15	2,13
P ² O ⁵	42,7	43,95	41,12
CaO	56,2	55,14	56,28

6. Templeton, Canada. Grüne Krystalle: a) innere. b) äussere Masse. Nach Abzug von 5,2 CaCO³ in a) und 6,4 b).

7. Zillerthal, HOSKINS. Falls die Fluorbestimmung richtig ist.

$$\text{Fl} : \text{P} : \text{Ca} = 1 : 7,5 : 12,5$$



	Berechnet	Gefunden		
		6 a.	6 b.	7.
Fl	1,5	1,50	1,40	1,54
P ² O ⁵	42,8	42,70	42,93	42,86
CaO	56,3	55,46	55,60	55,62

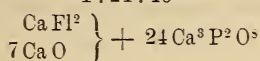
8. Golling, CARNOT. Derb, gelb, durchscheinend.

9. Greiner, Zillerthal, CARNOT. Ebenso.

$$\text{Fl} : \text{P} : \text{Ca}$$

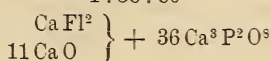
8.

$$1 : 24 : 40$$



9.

$$1 : 36 : 60$$



	8.		9.	
	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden
Fl	0,5	0,49	0,3	0,37
P ² O ⁵	43,2	44,70	43,1	44,14
CaO	56,4	54,87	56,7	55,62

Wir wissen jetzt, dass es Apatite giebt, welche ganz oder fast frei von Chlor sind und viel weniger Fluor enthalten, als die bisherige Formel verlangt, in denen also Fl : P nicht mehr = 1 : 3 ist.

Dass dies auch für fluorfreie Chlorapatite gilt, hat VÖLKER schon vor längerer Zeit an dem Apatit von Kragerö nachzuweisen gesucht. Schon in einem Aufsatz vom Jahre 1857

(Rep. Brit. Assoc. Dublin, im Auszuge J. f. pr. Chem. 75. 384) theilt er Analysen dieses ziemlich unreinen Apatits mit, wonach der weisse theils 4,2, theils 1,4, der rothe 1,0% Chlor, aber kein Fluor enthält. Viel später erschien von Demselben ein Aufsatz (Ber. d. chem. Ges. 1883. 2460), in welchem er hervorhebt, dass die Apatitformel sich nur auf die Isomorphie, nicht aber auf vollständige Analysen stütze, und darin hat er insofern Recht, als die Fluorbestimmung in allen älteren Analysen fehlt. Er stellt eine umfassende Untersuchung in Aussicht, beschränkt sich aber auf den Apatit von Kragerö und einen gleichfalls ziemlich unreinen aus Canada.

Zu jener Zeit mangelte es allerdings an zuverlässigen Fluorbestimmungen, die erst später durch SCHERTEL, NIKOLAJEW, WEIBULL, PENFIELD und CARNOT erfolgt sind und die gezeigt haben, dass es Apatite von der längst angenommenen Zusammensetzung giebt, also solche, in denen $\text{Fl}(\text{Cl}) : \text{P} = 1 : 3$ ist. Allein wir wissen jetzt auch, dass in manchen Apatiten dies nicht der Fall ist und dass der Fluorgehalt auf weniger als 0,5% sinken kann.

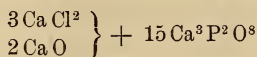
Der Apatit von Kragerö enthält nach VÖLKER kein Fluor.

Auf meinen Wunsch hat Herr Prof. LASPEYRES eine Prüfung hierauf unternommen und eine schwache, aber deutliche Glasätzung erhalten, was ich bestätigen kann. Es handelt sich also um Spuren von Fluor in diesem Apatit.

Nach VÖLKER ist die Menge des Chlors selbst in einzelnen Theilen des nämlichen Krystalls verschieden. So fand er a, in einem ganzen Krystall b, in einem weissen, und zwar nach Abzug von 3% fremder Stoffe in a, und 2% in b.

	a.	b.
Cl	2,00	4,20
P ² O ⁵	42,98	42,04
CaO	57,55	54,87
	<u>102,53</u>	<u>101,11</u>
für O	0,46	0,96
	<u>102,07</u>	<u>100,15</u>

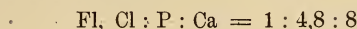
a ist wegen des starken Überschusses für die Berechnung ungeeignet. In b ist $\text{Cl} : \text{P} : \text{Ca} = 1 : 5 : 8,23$, woraus



folgen würde.

	Berechnet
Cl	4,2
P ² O ⁵	42,1
Ca O	55,3
	101,6

Der von VÖLKER untersuchte Apatit aus Canada giebt nach Abzug von 4,2% fremder Stoffe:



woraus dieselbe Formel wie für den Apatit, von Renfrew folgen würde, mit dem er wahrscheinlich identisch ist.

Es entsteht die Frage: Sind diese fluorarmen Apatite ursprüngliche Bildungen oder sind sie aus normalem Apatit durch Verlust von Fluor (Chlor) entstanden?

Die Zersetzbarkeit des Apatits durch den Stoffgehalt der Gewässer ist leicht begreiflich und eine Reihe erdiger Substanzen, Phosphorit, Osteolit u. s. w. sind wenigstens theilweise aus Apatit hervorgegangen. Selbst als Krystalle treten solche Umwandlungen im Pseudoapatit hervor. Wenn man nun die fluorarmen Apatite, namentlich die von CARNOT untersuchten, vergleicht, so findet man, dass sie in der Mehrzahl mit fremden Stoffen durchdrungen sind, wodurch sich eine Einwirkung von Gewässern deutlich zu erkennen giebt.

Auch aus chemischen Gründen müssen wir die Ansicht bekämpfen, als sei eine Verbindung von Fluorcalcium mit Kalkphosphat isomorph einer solchen von Kalk und dem Phosphat und es könnten beide zu einer isomorphen Mischung zusammentreten, denn CaFl² und CaO können sich isomorph nicht vertreten, da ihr chemischer Charakter ein ganz verschiedener ist¹.

Warum ist nun bei der Fortführung des Fluors nicht Kalkcarbonat entstanden (der Apatit vom Greiner hätte 9% desselben liefern können)?² Und warum ist Wasser nicht gleichzeitig in die Substanz eingetreten? Weil, wie wir meinen, CaO und 3Ca³P²O⁸ sich zu dem basischen Phosphat Ca¹⁰P⁶O²⁵ verbunden haben. Diese Verbindung nun neben

¹ Etwas ganz anderes ist die Isomorphie zweier Salze, eines Silicats mit einem analogen Fluorsilicat, wie z. B. im Topas, Glimmer u. s. w.

² Freilich nicht in entsprechender Menge hat sich CaCO³ in manchen dieser A. nachweisen lassen.

zurückgebliebenem Apatit bildet die Masse der veränderten Krystalle.

Bezeichnet A. Apatit, B. dieses basische Phosphat, so ist annähernd:

Renfrew, London Grove, (Ehrenfriedersdorf?)	2 A. +	B.
Kragerö	3	+ 2
Zwiesel (Jumilla?)	1	+ 1
Templeton (Zillerthal?)	2	+ 3
Golling	1	+ 7
Greiner	1	+ 11

Wir sprechen also unsere Überzeugung dahin aus: Der Apatit hat im normalen, d. h. unveränderten Zustande stets die längst angenommene Zusammensetzung; ein Mangel an Fluor und Chlor bezeichnet einen mehr oder minder fortgeschrittenen Zustand von Umwandlung.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1897

Band/Volume: [1897_2](#)

Autor(en)/Author(s): Rammelsberg Karl [Carl] Friedrich

Artikel/Article: [Die Formel des Apatits 38-44](#)