

gewandten Phosphorsäure und der zur Neutralisation verbrauchten Natronlauge kann die Zusammensetzung des ausgefällten Niederschlags ersehen werden. Das Verfahren der „acidimetrischen Ausfällung“ ist nicht auf Erdalkaliphosphate beschränkt, sondern kann zur Untersuchung der schwerlöslichen Salze schwacher Säuren allgemein benutzt werden.

2. Die tertiären Erdalkaliphosphate wurden mit Hilfe dieses Verfahrens unter den Bedingungen einer durchgreifenden Hydrolyse bei „äußerster Verdünnung“ und bei Siedetemperatur ausgefällt. Hierbei mußte, um ein Mitreißen der Diphosphate zu vermeiden, eine langsame Ausfällungs-Geschwindigkeit eingehalten werden. Es wurde gefunden, daß Magnesium- und Bariumphosphat als Triphosphate, $\text{Me}_3(\text{PO}_4)_3$, Calcium- und Strontiumphosphat als Hydroxylapatite, $3\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Me}(\text{OH})_2$, ausgefallen waren.

51. Friedrich Giesecke und Werner Rathje: Zur Kenntnis der Phosphate, III. Mittell.*): Hydroxyl-Fluor-apatit, das Mineral der Rohphosphate.

[Aus d. Institut für Pflanzenernährungslehre u. Bodenbiologie d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 27. Januar 1941.)

Trotz der großen Bedeutung, welche die Rohphosphate als Ausgangsprodukte für die Versorgung der Landwirtschaft und Industrie mit Phosphorsäure haben, ist die Kenntnis der sie bildenden Mineralien noch lückenhaft. Die sekundäre Entstehung der Phosphat-Lagerstätten hat zur Voraussetzung, daß die in ihnen enthaltenen Mineralien bei Gegenwart von Wasser existenzfähig sind. Die Literatur unterscheidet zwischen Hydroxyl-, Fluor-, Chlor-, Brom-, Carbonat- und Sulfatapatit, wobei in der allgemeinen Formel der Apatite $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaX}_2$ die Gruppe X_2 durch $(\text{OH})_2$, F_2 , Cl_2 , Br_2 , J_2 , CO_3 und SO_4 ersetzt ist. Mit Hilfe von chemischen und physikalischen Verfahren ist es schwierig zu unterscheiden, ob diese verschiedenen, bei Gegenwart von Wasser entstandenen Apatite definierte Verbindungen oder Gemische von Hydroxylapatit¹⁾ und CaX_2 darstellen.

In vorliegender Arbeit soll eine Prüfung dieser Frage durch ein Verfahren der „acidimetrischen Ausfällung“²⁾ und mit Hilfe von Reaktionen mit mikrokristallinem Hydroxylapatit vorgenommen werden.

Aus der umfangreichen Literatur³⁾ über die verschiedenen Apatite seien nur einige Arbeiten erwähnt.

a) Hydroxylapatit. Die Entstehung von Hydroxylapatit aus wäßriger Lösung wurde schon im Jahre 1873 von R. Warington⁴⁾ beschrieben, der beobachtete, daß durch Kochen von Calciumphosphaten mit Wasser eine Verbindung $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$ entsteht. Von O. Förster⁵⁾ sowie von H. Bassett⁶⁾ werden diese Angaben bestätigt, und der Name „Hydroxyl-

*) II. Mittell.: B. 74, 342 [1941].

¹⁾ Die Existenzfähigkeit von Hydroxylapatit in Gegenwart von Wasser wurde von A. Schleede, W. Schmidt und H. Kindt, Ztschr. Elektrochem. 38, 633 [1932], nachgewiesen.

²⁾ Die Grundzüge dieses Verfahrens sind in der II. Mittell. beschrieben.

³⁾ Eine vollständigere Literaturübersicht siehe bei A. Patz, Dissertat. Berlin 1940, (D 11).

⁴⁾ Journ. chem. Soc. London 26, 983 [1873].

⁵⁾ Ztschr. angew. Chem. 5, 13 [1892].

⁶⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 59, 1 [1908].

apatit“ bzw. „Hydroxyapatit“ geprägt. Auch nach J. Lorah, H. Tartar und L. Wood⁷⁾ sowie nach A. Sanfourche und J. Henry⁸⁾ hydrolysieren Calciumphosphate zu Hydroxylapatit. Durch A. Schleede, A. Schmidt und H. Kindt¹⁾ wurde erstmalig die Hydrolyse aller Calciumphosphate zu Hydroxylapatit an Röntgendiagrammen verfolgt, und die Bildung des Hydroxylapatits als des End-Hydrolysenproduktes aller Calciumphosphate sichergestellt.

Die Bildung von Hydroxylapatit durch Glühen von basischen Calciumphosphaten im feuchten Luftstrom wurde auf röntgenographischem Wege von G. Trömel⁹⁾ nachgewiesen.

b) Fluorapatit. Seine Entstehung bei Gegenwart von Wasser dürfte bisher noch nicht beschrieben sein¹⁰⁾, während über seine Bildung im Schmelzfluß und sein Vorkommen als sekundäres Mineral mehrere Veröffentlichungen vorliegen¹¹⁾.

c) Chlorapatit. Die Darstellung von Chlorapatit aus wäßriger Lösung dürfte bisher nicht erwähnt sein, die Entstehung im Schmelzfluß und das Vorkommen als Mineral auf sekundärer Lagerstätte wurden mehrfach beschrieben¹²⁾.

d) Carbonatapatit. Aus wäßriger Lösung ist seine Bildung nach Versuchen von W. Rathje¹³⁾ nicht wahrscheinlich, sein Vorkommen als Mineral sekundären Ursprungs (Dahlit¹⁴⁾, Francolit¹⁵⁾, Staffelit¹⁶⁾, Podolit¹⁷⁾) und als Grundstoff der Knochen und Zähne¹⁸⁾ wurde öfter erwähnt. Die Darstellung von Carbonatapatit unter Ausschluß von Wasser durch Sinterung von Calciumpyrophosphat mit Calciumcarbonat bei 1200° und einem Kohlen-säuredruck von 65 atü liegt nach W. Rathje¹³⁾ im Bereich der Möglichkeit.

e) Brom-, Jod- und Sulfatapatit werden gleichfalls als sekundäre Mineralien beschrieben¹⁹⁾, über deren Entstehung in vitro bisher in der Literatur keine Angaben vorliegen dürften.

⁷⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 1097 [1929].

⁸⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **53**, 1215 [1933].

⁹⁾ Ztschr. physik. Chem. [A] **158**, 422 [1932].

¹⁰⁾ Die Anwendung des Dtsch. Reichs-Pat. 599998 (C. 1934 II, 2116), eine bessere Enthärtung von heißem Wasser durch Zusatz von Natriumphosphat und Natriumfluorid zu erreichen als durch Zusatz von Natriumphosphat allein, dürfte auf die Entstehung von Fluorapatit in wäßriger Lösung hinweisen.

¹¹⁾ H. Briegleb, A. **97**, 95 [1856]; A. Ditte, Compt. rend. Acad. Sciences **99**, 792 [1884]; R. Nacken, Ztschr. Kristallogr., Mineral., Petrogr., Abt. B, **1912**, 454.

¹²⁾ A. Ditte, Compt. rend. Acad. Sciences **94**, 1592 [1882]; F. Cameron u. McCaughey, Journ. phys. Chem. **15**, 463 [1911].

¹³⁾ Dissertat. Leipzig 1936 (D 15).

¹⁴⁾ W. Brögger u. H. Bäckström, Ztschr. Kristallogr. **17**, 426 [1890].

¹⁵⁾ W. Tschirwinski, Ztschr. Kristallogr., Mineral., Petrogr., Abt. B. **1907**, 279.

¹⁶⁾ C. A. Stein, Jahrbuch des Nassauisch. Vereins f. Naturk. **19**, 2 [1864].

¹⁷⁾ A. Lacroix, Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 1213 [1910]; Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont., Ref., Teil II, **1911**, 25.

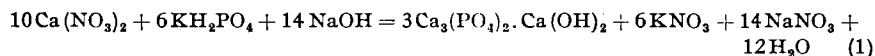
¹⁸⁾ T. H. Gaßmann, Ztschr. physiol. Chem. **83**, 403 [1913].

¹⁹⁾ S. Hendricks, M. Jefferson u. V. Mosley, Ztschr. Kristallogr., Mineral., Petrogr., Abt. A, **81**, 352 [1932].

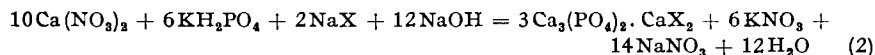
I. Die acidimetrische Ausfällung der Apatite.

a) Untersuchungsmethodik.

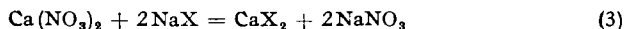
Die Apatite als End-Hydrolysenprodukte der Calciumphosphate erfordern zu ihrer Ausfällung aus wäßriger Lösung die Einhaltung einer durchgreifenden Hydrolyse. Diese konnte wie folgt erreicht werden: Monokaliumphosphat²⁰⁾ und Calciumnitrat²⁰⁾-Lösung wurden in siedendes Wasser tropfen gelassen, dessen Reaktion durch gleichzeitige Zugabe von Natronlauge gegen einen Indicator ständig neutral gehalten wurde. Für die Entstehung von Hydroxylapatit wurde in der II. Mitteil.²¹⁾ folgende Reaktion nachgewiesen:



Bei Bildung anderer Apatite (Fluor-, Chlor-, Brom-, Jod-, Sulfat-, Carbonat-apatit) muß, wenn Lösungen der betreffenden Anionen zugesetzt werden, folgende Reaktion stattfinden:



Nach Gleichung (2) wird also zur Entstehung von Fluor-, Chlor-, Brom-, Jod-, Sulfat- und Carbonat-apatit $\frac{1}{7}$ weniger Natronlauge verbraucht als zur Ausfällung von Hydroxylapatit nach Gleichung (1). Eine Mitausfällung von Calcium-fluorid, -chlorid, -bromid, -jodid, -sulfat und -carbonat ist, wie aus folgender Gleichung hervorgeht, bei Calciumsalz-Überschuß ohne Einfluß auf die verbrauchte Menge Natronlauge:



Der Verbrauch an Natronlauge ist daher ein Kennzeichen, ob das betreffende Anion in den Apatit-Komplex eingelagert wurde, oder ob mit CaX_2 verunreinigter Hydroxylapatit ausgefällt wurde. Durch chemische Analyse ist dieser Nachweis nur schwer zu erbringen.

b) Versuche zur Ausfällung von Fluorapatit.

Calciumnitrat-, Monokaliumphosphat- und neutrale Natriumfluorid-Lösung wurden aus je einer Bürette in 500 ccm siedendes Wasser tropfen gelassen, dessen Reaktion durch Zufügen von kohlendioxidfreier Natronlauge (aus einer vierten Bürette) ständig gegen Bromthymolblau²²⁾ (Umschlagsgebiet bei 100°: pH 6.2—7.8) neutral gehalten wurde. Die Konzentrationen der Lösungen (16.9 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, 5.83 g KH_2PO_4 , 0.70 g NaF je Liter kohlendioxidfreies Wasser, n_{10} -NaOH) waren so eingestellt, daß die in gleichen Volumina enthaltenen Substanzmengen nach Gleichung (2) zu Fluorapatit reagieren konnten. Es wurde darauf geachtet, daß die Calciumnitrat- und die Monokaliumphosphat-Lösung mit gleicher Geschwindigkeit aus den Büretten austropften, so daß eine Ausfällung aus „äußerster

²⁰⁾ Monokaliumphosphat (KH_2PO_4 , nach Sørensen, für Enzymstudien) und Calciumnitrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$) lassen sich mit genügender Genauigkeit einwiegen.

²¹⁾ B. 74, 342 [1941].

²²⁾ Die Verwendung von anderen Indicatoren war fast ohne Einfluß auf das Versuchsergebnis.

Verdünnung“ erreicht wurde. Die Natriumfluorid-Lösung wurde mit langsamerer und variiert Geschwindigkeit zugegeben, um den Einfluß von steigenden Mengen Fluor auf die Bildung des Fluorapatits zu erkennen.

Nach Zugabe von 2—3 ccm der Lösungen zum Wasser entstand eine Trübung unter gleichzeitigem Auftreten einer sauren Reaktion, die mit Natronlauge neutralisiert wurde. Im weiteren Verlauf der Ausfällung wurden wie bei der Darstellung der Erdalkaliphosphate (s. vorangehende Arbeit) die Lösungen in Mengen von etwa $\frac{1}{2}$ ccm zugefügt, wobei vor jeder neuen Zugabe abgewartet wurde, bis die Reaktion konstant geworden war. Auffällig war der bei Zusatz von kleineren Mengen Natriumfluorid-Lösung sehr scharfe Indicatorumschlag, auf dessen Bedeutung weiter unten eingegangen wird. Nach Beendigung der Ausfällung wurde, um gelöstes Phosphat vollständiger niederzuschlagen, ein Überschuß von einigen ccm Calciumnitrat-Lösung zugesetzt und unter Neutralhaltung weiter zum Sieden erhitzt. Die erhaltenen Versuchsergebnisse sind in folgender Tafel wiedergegeben.

Tafel 1.

Calcium-nitratlsg. ccm	Monophosphat-lsg. ccm	Natriumfluoridlsg. ccm	n_{10} -NaOH		Gehalt an*) Fluorapatit %	Indicator-Umschlag**) Tropfen
			ccm	ccm		
50	49.0	0	48.8	48.9	0	10
50	49.0	5	47.9	47.5	12	6
50	49.0	10	47.1	47.3	23	4
50	49.0	20	45.8	45.8	43	4
50	49.0	30	44.6	44.4	61	4
50	49.0	35	43.7	43.3	73	6
50	49.0	40	43	43	?	20
50	49.0	50	42	42	?	50
70	49.0	50	43.8	43.8	69	4
80	49.0	60	43.6	43.9	69	4

*) Errechnet aus dem Natronlauge-Verbrauch.

**) In dieser Spalte sind die Tropfen n_{10} -NaOH angegeben, die den Indicator Bromthymolblau von rein sauer nach rein alkalisch umschlagen ließen. Ein einwandfreies Maß für die gelöste, puffernde Menge Phosphat ist die Schärfe des Indicatorumschlages nicht, da diese außerdem von der Menge der zugefügten Indicatorsubstanz abhängig ist. Es wäre genauer, die gelöste Menge Phosphat direkt zu bestimmen. Aus Zeitmangel (die Arbeit wurde während eines militärischen Urlaubs fertiggestellt) wurde hiervon abgesehen.

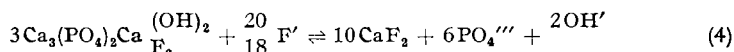
Aus der Tafel 1 geht hervor:

1. Der Verbrauch an Natronlauge wird mit steigendem Zusatz an Natriumfluorid-Lösung kleiner, erreicht jedoch nicht den die Entstehung von reinem Fluorapatit kennzeichnenden Wert (42.0 ccm). Es ist daher ein Gemisch von Hydroxyl- und Fluorapatit entstanden.

2. Der beobachtete Indicator-Umschlag wurde bei Zusatz bis etwa 30 ccm Natriumfluorid-Lösung wesentlich schärfer gefunden als bei der Ausfällung von reinem Hydroxylapatit. Diese Erscheinung dürfte durch die

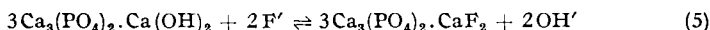
geringere Löslichkeit²³⁾ des entstandenen, wahrscheinlich isomorphen Hydroxyl-Fluorapatit-Gemisches bedingt sein.

3. Bei Steigerung der zugesetzten Natriumfluorid-Menge über 35 ccm bis auf den zur Bildung von reinem Fluorapatit notwendigen Wert (49 ccm) und darüber hinaus wurde ein unscharfer Indicator-Umschlag beobachtet, der auf die Entstehung von gelöstem, pufferndem Phosphat hinweist. Dieses gelöste Phosphat ist, wie weiter unten nachgewiesen wird, durch Zersetzung (bzw. Nichtausfällung) des Apatits bei höherer Fluor-Konzentration wegen Bildung von schwer löslichem Calciumfluorid entstanden:



4. Wird die Fluor-Konzentration durch Zusatz von Calciumnitrat-Lösung herabgesetzt, so wird der Indicator-Umschlag wieder schärfer, wie die beiden letzten Versuche der Tafel 1 zeigen.

Es sind also zwei Reaktionen zu unterscheiden: Bei geringer Fluor-Konzentration bildet sich ein isomorphes Gemisch von Hydroxyl- und Fluorapatit, bei höherer Fluor-Konzentration (oberhalb des Löslichkeits-Gleichgewichts von Calciumfluorid) entsteht — unter Zersetzung des Apatits — außerdem Calciumfluorid (s. unten). Die Bildung von Hydroxyl-Fluorapatit-Gemischen dürfte durch ein in wäßriger Lösung bestehendes Gleichgewicht²⁴⁾ bedingt sein:



Die Hydroxyl-Ionen-Konzentration des siedenden Wassers sowie die durch die Entstehung von Calciumfluorid begrenzte Fluor-Ionen-Konzentration bewirken, daß reiner Fluorapatit bei Gegenwart von Wasser nicht existenzfähig ist, sondern daß Hydroxyl-Fluorapatit-Gemische mit etwa höchstens 70% Fluorapatit²⁵⁾ entstehen können. Auch die Fluorapatit-Mineralien der Phosphat-Lagerstätten und im Ackerboden dürften, obwohl bei tieferer Temperatur entstanden, ebenfalls nicht aus reinem Fluorapatit, sondern aus Hydroxyl- und Fluorapatit-Gemischen bestehen.

c) Einwirkung von Alizarin auf Hydroxylapatit und Hydroxyl-Fluorapatit.

Ein unterschiedliches Verhalten zeigten reiner Hydroxylapatit und das Hydroxyl-Fluorapatit-Gemisch gegenüber Alizarin-Lösung: Die Niederschläge wurden etwa $\frac{1}{2}$ Stde. mit schwach alkalischer Alizarin-Lösung zum Sieden erhitzt, nach Zusatz einiger Tropfen n_{10} -HCl (bis zum Farbumschlag des Alizarins) wurde abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. Der

²³⁾ Im Zusammenhang hiermit beschreiben A. Schleede, B. Meppen u. O. B. Jörgensen (Angew. Chem. **52**, 316 [1939]), daß natürliche Hydroxyl-Fluorapatit-Gemische eine geringere Lösungsgeschwindigkeit in Citronensäure aufweisen als reiner Hydroxylapatit. — Die Untersuchung des Löslichkeits-Gleichgewichts des Hydroxyl-Fluorapatits wird in einer weiteren Veröffentlichung (VI. Mittel.) beschrieben; es wurde etwa 3-mal kleiner als das des Hydroxylapatits gefunden.

²⁴⁾ Hierzu analog ist das Gleichgewicht bei höherer Temperatur: Fluorapatit + Wasserdampf \rightleftharpoons Hydroxylapatit + Fluorwasserstoff, auf Grund dessen es möglich ist, in technischem Maßstabe Fluorapatit durch Erhitzen in strömendem Wasserdampf in Hydroxylapatit umzuwandeln (Dtsch. Reichs-Pat. 485070, C. 1931 II, 489).

²⁵⁾ Unabhängig von der zugegebenen Menge Natriumfluorid-Lösung wird Hydroxyl-Fluorapatit mit dem höchsten möglichen Gehalt an Fluorapatit ausgefällt, wenn gleichzeitig Calciumfluorid entsteht, wie dies in den letzten Versuchen der Tafel 1 geschah.

reine Hydroxylapatit-Niederschlag zeigte ein tief violettes Aussehen, während der Hydroxyl-Fluor-apatit schwächer farbig war. Dieselbe Erscheinung trat auf, als zur acidimetrischen Ausfällung das vorgelegte Wasser mit Alizarin als Indicator versetzt war: Hydroxylapatit war stärker, das Gemisch von Hydroxyl- und Fluor-apatit schwächer gefärbt.

Es liegt daher die Annahme nahe, daß die Hydroxylgruppen des Hydroxylapatits mit Alizarin eine Anlagerungsverbindung (Farblack) bilden können, während Fluorapatit hierzu nicht befähigt ist.

d) Versuche zur acidimetrischen Ausfällung von Chlor-, Brom- und Jodapatit.

Zur Untersuchung der Existenzfähigkeit von Chlor-, Brom- und Jodapatit in wäßriger Lösung wurden die oben benutzten Monokaliumphosphat- und Calciumnitrat-Lösungen in vorgelegte, siedende Lösungen von Natrium- und Kalium-chlorid, -bromid und -jodid eingetropft, deren Konzentrationen bis zur halben Sättigung bei Siedetemperatur gesteigert wurden. Die Reaktion der Lösungen wurde wieder mit n_{10} -NaOH gegen Bromthymolblau neutral gehalten. Wie aus folgender Tafel hervorgeht, wurde in allen Fällen fast derselbe Natronlaugeverbrauch wie bei der Ausfällung des Hydroxylapatits gefunden. Es wurde demnach kein Chlor-²⁶⁾, Brom- oder Jodapatit gebildet.

Tafel 2.

Monophosphat-Lsg. ccm	n_{10} -NaOH			Vorgelegte Lösung
	ccm	ccm	ccm	
49.0	48.6	48.6	48.8	Natriumchlorid
49.0	48.5	48.7	48.5	Kaliumbromid
49.0	48.5	48.7	48.6	Kaliumjodid

II. Die Einwirkung von Fluor-, Sulfat- und Carbonat-Ionen auf Hydroxylapatit.

a) Bei höherer Konzentration (Einwirkung von Natriumfluorid-, Natriumsulfat- und Natriumcarbonat-Lösungen).

Versuche zur acidimetrischen Ausfällung von Sulfat- und Carbonatapatit nach dem oben beschriebenen Verfahren (Zusatz von Natriumsulfat und -carbonat) zeigten keine eindeutigen Ergebnisse. Wie im Falle der Anwendung höherer Konzentrationen an Natriumfluorid wurde ein unscharfer Indicator-Umschlag gefunden, der auf die Entstehung von gelöstem, pufferndem Phosphat und Zersetzung (bzw. Nichtausfällung) von Apatit hinwies. Im folgenden soll diese Zersetzung von Apatit durch Fluor-, Sulfat- und Carbonat-Ionen bei höherer Konzentration (oberhalb des Löslichkeits-Gleichgewichts der schwer löslichen Calciumsalze) untersucht werden.

Je 100 mg ausgefällter Hydroxylapatit wurden mit 20 ccm Natriumfluorid-, Natriumsulfat- oder Natriumcarbonat-Lösung verschiedener Konzentration in Ampullen eingeschmolzen und 1 Woche unter öfterem Umschütteln auf 105° erwärmt. Nach dem Öffnen der Ampullen wurde durch ein trocknes Filter filtriert, im Bodenkörper wurde der Gehalt an Fluor²⁷⁾, Sulfat

²⁶⁾ Im Gegensatz zu den Angaben der Lehrbücher.

²⁷⁾ Nach S. Penfield, s. F. P. Treadwell, Lehrbuch der analytischen Chemie, 7. Aufl., 1917, Bd. II, S. 405.

oder Carbonat²⁸⁾, im Filtrat die gelöste Menge Phosphorsäure nach J. Tischer²⁹⁾ bestimmt. Die erhaltenen Versuchsergebnisse sind in folgender Tafel zusammengestellt.

Tafel 3.

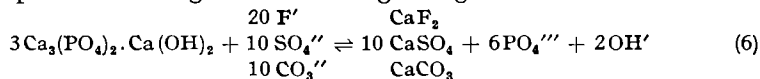
Konzentration der Lösungen g/20 ccm	Gehalt des Bodenkörpers an	Gelöste Menge P ₂ O ₅ mg/20 ccm
1. Natriumfluorid	F' %	
0.005	2	0.02
0.05	4	3
0.1	6	4
0.5	10	7
2. Natriumsulfat	SO ₄ '' %	
0.1	1.0	0.5
0.5	2.5	1.1
1	3.4	1.5
5	6.0	2.8
3. Natriumcarbonat	CO ₃ %	
0.05	1.1	1.2
0.1	2.1	2
0.5	3.0	3
1	4.5	5

Aus der Tafel geht hervor:

1. Mit steigender Konzentration der Lösungen nimmt der Gehalt an Fluor, Sulfat bzw. Carbonat im Bodenkörper auch über den theoretischen Gehalt der Apatite hinaus zu.

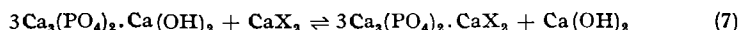
2. Mit steigender Konzentration der Lösungen wird die Menge des gelösten Phosphats größer.

Es dürfte daher bei Konzentrationen an Fluorid, Sulfat und Carbonat oberhalb des Löslichkeitsgleichgewichts der Calciumsalze eine Zersetzung des Hydroxylapatits nach folgender Gleichung erfolgt sein:



b) Bei geringer Konzentration (Einwirkung von Calciumfluorid, -sulfat, -carbonat).

Wird bei der Einwirkung auf Hydroxylapatit die Konzentration an Fluor-, Sulfat- und Carbonat-Ionen niedrig gehalten (unterhalb des Löslichkeitsgleichgewichts von Calcium-fluorid, -sulfat und -carbonat), indem Hydroxylapatit mit Suspensionen von Calciumfluorid, Calciumsulfat oder Calciumcarbonat behandelt wird, so kann eine Zersetzung nach Gleichung (6) nicht erfolgen, und es kann untersucht werden, ob definierte Apatite (Fluor-, Sulfat-, Carbonatapatit) gebildet werden. Wenn diese entstehen, so muß, da als Voraussetzung für die Bildung eines Apatits in Gegenwart von Wasser dessen Löslichkeit geringer als die des Hydroxylapatits sein muß, folgende Reaktion auftreten:



²⁸⁾ Durch Glühen in einem Silitstabofen und Auffangen der Kohlensäure in Natronkalk.

²⁹⁾ Ztschr. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde **33**, 198 [1934].

Die Bildung eines Apatits muß sich also durch das Auftreten einer alkalischen Reaktion bemerkbar machen.

Zur Ausführung diesbezüglicher Versuche wurde eine wäßrige Suspension von Hydroxylapatit und eine wäßrige Suspension von Calciumfluorid, Calciumsulfat bzw. Calciumcarbonat zum Sieden erhitzt, und die Reaktion mit wenig $n/_{100}$ -NaOH oder $n/_{100}$ -HCl gegen Phenolphthalein derartig eingestellt, daß eine Rotfärbung gerade verschwunden war. Sodann wurden die Suspensionen zusammengeworfen und weiter zum Sieden erhitzt. Nach einigen Sek. machte sich im Falle des Calciumfluorids eine Rotfärbung des Phenolphthaleins bemerkbar, und nach 10 Min. hatte sich der alkalische p_H -Wert 11.8 eingestellt. Mit Calciumsulfat und Calciumcarbonat wurde nicht die geringste Spur einer Rotfärbung wahrgenommen, und der p_H -Wert blieb fast unverändert (p_H 6.5). Es fand also in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der acidimetrischen Ausfällung eine Bildung von Fluorapatit statt, eine Entstehung von Sulfat- und Carbonatapatit wurde nicht beobachtet.

III. Schlußfolgerungen.

Die beschriebenen Versuche zeigen, daß bei Gegenwart von Wasser nur Hydroxylapatit und isomorpher Hydroxyl-Fluor-apatit hergestellt wurden³⁰⁾, und daß Chlor-, Brom-, Jod-, Sulfat- und Carbonatapatit nicht entstanden sind. Mit einiger Wahrscheinlichkeit kann hieraus gefolgert werden, daß die Rohphosphate ausschließlich aus isomorphen Hydroxyl-Fluor-apatit-Gemischen mit wechselndem Gehalt an Fluor neben Verunreinigungen (hauptsächlich Calciumfluorid, Calciumcarbonat, Calciumsulfat) bestehen.

IV. Zusammenfassung.

Das in der Literatur beschriebene Vorkommen von Hydroxyl-, Fluor-, Chlor-, Brom-, Jod-, Sulfat- und Carbonat-apatiten als Mineralien der sekundären Phosphat-Lagerstätten (Rohphosphate) wurde durch eine Untersuchung über die Existenzfähigkeit dieser verschiedenen Apatite bei Gegenwart von Wasser überprüft.

Die Untersuchung geschah:

1. Durch ein Verfahren der acidimetrischen Ausfällung.
2. Durch Einwirkung von Fluor-, Sulfat- und Carbonat-Ionen auf ausgefällten, mikrokristallinen Hydroxylapatit bei Konzentrationen oberhalb des Löslichkeits-Gleichgewichts der Calciumsalze. Hierbei trat eine Zersetzung des Hydroxylapatits ein.
3. Durch Einwirkung von Fluor-, Sulfat- und Carbonat-Ionen auf Hydroxylapatit bei Konzentrationen unterhalb des Löslichkeits-Gleichgewichts der Calciumsalze. Hierbei wurde das Auftreten einer alkalischen Reaktion als Kennzeichen für die Bildung eines definierten Apatits angesehen.

Es wurde gefunden, daß neben Hydroxylapatit nur ein isomorphes Hydroxyl-Fluor-apatit-Gemisch in Anwesenheit von Wasser gebildet wurde, während Chlor-, Brom-, Jod-Sulfat- und Carbonat in wäßriger Lösung nicht dargestellt werden konnten.

Es ist daher wahrscheinlich, daß die Rohphosphate ausschließlich aus Hydroxyl-Fluor-apatit bestehen.

³⁰⁾ Hiermit stimmt überein, daß die Raumbeanspruchung von Fluor- und Hydroxyl-Ionen im Kristallgitter fast gleich groß ist, und es liegt nahe, anzunehmen, daß größere Ionen (Chlor-, Brom-, Jod-, Carbonat-, Sulfat-Ionen) nicht genügend Platz im Apatitgitter finden. Hierauf weist auch die kristallographische Untersuchung des Apatitgitters hin, die von M. Mehmel, Ztschr. Kristallogr. **75**, 232 [1930] sowie von St. Naray-Szabo, ebenda **75**, 387 [1930], durchgeführt wurde.