Zeitschrift: Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen = Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie

Band: 30 (1950)

Heft: 1

Artikel: Beiträge zum Problem der Karbonatapatite

Autor: Geiger, Th.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-24441

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 02.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Beiträge zum Problem der Karbonatapatite

Von Th. Geiger (Zürich-Winterthur)

Im Verlaufe einer Untersuchung über die mineralogische Zusammensetzung von technisch verwendeten Rohphosphaten[1]) tauchten verschiedene Fragen hinsichtlich des Aufbaues von CO_2-haltigen Apatiten auf. Somit war es geboten, näher auf das viel diskutierte und trotz eingehender Untersuchungen keineswegs endgültig abgeklärte Problem der sogenannten Karbonapatite einzugehen. Im Folgenden werden die verschiedenen Ansichten über diese fragliche Mineralgruppe kurz zusammengestellt und kritisch betrachtet. Die bisherigen experimentellen Resultate werden ferner durch eigene Untersuchungsergebnisse ergänzt.

A. Problemstellung

Die Bezeichnung Karbonatapatit wird verwendet für alle Apatite, die einen gewissen Gehalt (meist 1 – 6%) an CO_2 aufweisen. Auf Grund der chemischen Zusammensetzung lassen sich nach D. Mc Connell [17] folgende Varietäten unterscheiden:

1. Karbonat-Fluor-Apatit mit mehr als 1% Fluor. Bekannt als natürliches Mineral unter den Namen Staffelit, Francolit (amerikanische Literatur) und Grodnolit.
2. Karbonat-Hydroxyl-Apatit mit weniger als 1% Fluor. Bekannt als natürliches Mineral unter dem Namen Dahllit.

Bei diesen Karbonapatiten bildet vor allem die Art der CO_2-Bindung einen umstrittenen Punkt. Im wesentlichen stehen sich zwei verschiedene Ansichten gegenüber:

1. Das CO_2 ist im Apatitgitter eingebaut. (D. Mc Connell [17—21], J. W. Gruner [11], N. Belov [1], I. Bornemann [2, 3], M. A. Bredig [7], T. Deans [9], E. B. Sandell, M. H. Hey [25], J. E. de Villiers [30].

[1]) Eine Veröffentlichung ist für Heft 2 von Bd. 30 dieser Zeitschrift vorgesehen.

2. Die Karbonatapatite sind nicht einheitlich gebaut, sondern bestehen aus einem Gemisch von Apatit und feinverteiltem Kalziumkarbonat. (J. THEWLIS, G. E. GLOCK, M. M. MURRAY [27], F. MACHATSCHKI [16].

B. Bisherige Untersuchungsergebnisse über Karbonatapatite

1. Mikroskopische Kennzeichnung

Nach MC CONNELL und J. W. GRUNER [21] unterscheidet sich Karbonatapatit in seinen optischen Eigenschaften ein wenig von reinem Fluorapatit. Im allgemeinen ist die Lichtbrechung von Karbonatapatit etwas tiefer, die Doppelbrechung jedoch etwas grösser als bei reinem Fluorapatit. Bemerkenswert sind optische Anomalien, die an einzelnen Karbonatapatiten beobachtet wurden (opt. positiver Charakter, Zweiachsigkeit, undulöse Auslöschung). Ein Teil der Karbonatapatite ist unter dem Mikroskop vollständig klar durchsichtig, ohne eine Spur von mikroskopisch erkennbaren Einschlüssen, in vielen Fällen sind jedoch wolkige Trübungen vorhanden.

2. Röntgenographische Kennzeichnung

Nach Lit. [11, 17, 21] ergeben Karbonatapatit und reiner Fluorapatit sehr ähnliche Pulverdiagramme, geringe Unterschiede sollen jedoch in bezug auf die Grösse der Beugungswinkel bestehen, während die Abfolge und Intensität der Linien praktisch gleich sind. Die geringen Unterschiede zwischen den Gitterkonstanten von Karbonatapatit (Staffelit: $a = 9,32 - 9,34$, $c = 6,88$, Dahllit: $a = 6,39 - 9,41$, $c = 6,88 - 6,89$) und Fluorapatit ($a = 9,37$ und $c = 6,88$) betrachten D. MC CONNELL und J. W. GRUNER [11], sowie auch M. A. BREDIG [6] als Beweis dafür, dass CO_2 im Gitter des Apatits eingebaut ist.

3. Chemische Untersuchungen und strukturelle Überlegungen

Chemisch unterscheiden sich die Karbonatapatite von den andern Apatitvarietäten nur durch einen wechselnden Gehalt an CO_2 (meist $1 - 6\%$). Beim Auflösen in Säuren ist eine stetige CO_2-Entwicklung festzustellen. Eine kristallstrukturelle Interpretation von Karbonatapatitanalysen ist erstmals von GRUNER und MC CONNELL [11] am Beispiel einer Analyse von Staffelit (Francolit) durchgeführt worden. Später wur-

den nach der gleichen Methode weitere Analysen ausgewertet von Mc Connell [18], T. Deans [9], E. B. Sandell, M. H. Hey and D. Mc Connell [25] sowie von J. E. de Villiers [29]. Alle diese Berechnungen erfolgten unter der Voraussetzung, dass der in allen Analysen gefundene CO_2-Gehalt am Aufbau des Apatitgitters beteiligt sei. Auf Grund der berechneten Atomanzahlen pro Elementarzelle wurde die Atomverteilung so durchgeführt, dass ein auftretendes Manko an Phosphor und Kalzium durch eine teilweise Substitution von P durch C und Ca durch C ausgeglichen wurde. Je nach dem Verhältnis von P : Ca : C ergaben sich auf diese Weise verschiedene Verteilungsverhältnisse von C auf P und Ca Positionen (vgl. Tab. 1).

Tabelle 1. Berechnete Verteilung von Kohlenstoffatomen auf Ca und P Positionen in verschieden zusammengesetzten Karbonatapatiten

	C-Atomverteilung in der Einheitszelle		Lit.
	C in Ca Pos.	C in P Pos.	
Francolit (Nassau)	0,113	0,652	J. W. Gruner, Mc Connell (11)
Dahllit (Mouillac)	0,45	0,54	D. Mc Connell (18)
Francolit (Yorkshire)	0,00	0,462	T. Deans (9)
Francolit (Cornwall)	0,24	0,54	E. B. Sandell (25)
Francolit (Richtersveld)	0,00	0,02	J. E. de Villiers (30)

Unter den Autoren, die ebenfalls einen Einbau von Kohlenstoff ins Apatitgitter annehmen, vertreten Bornemann und Belov [1, 2, 3] die Ansicht, dass aus strukturellen Gründen nur ein Ersatz von P durch C, nicht aber von Ca durch C möglich sei. Mehrfach ist auch ein Ersatz von F durch CO_3 angenommen worden. J. W. Gruner und D. Mc Connell haben jedoch darauf hingewiesen, dass eine solche Substitution eine geringe Gitteraufweitung gegenüber Fluorapatit zur Folge haben müsste (in Wirklichkeit sind die Gitterabmessungen von Fluor-Karbonatapatit eher etwas kleiner als bei Fluorapatit).

4. Synthese von Karbonapatit

W. Eitel [10] hat durch Schmelzversuche in den Systemen $Ca_3(PO_4)_2$-$Na_2Ca(CO_3)_2$, $Ca_3(PO_4)_2$-$Na_2Ca(CO_3)_2$-$CaCO_3$ und $Ca_3(PO_4)_2$-$CaCO_3$ Apatite mit einem Gehalt an CO_2 dargestellt und diese Produkte als Karbon-

atapatite bezeichnet. Die Eigenschaften der synthetischen Kristalle sind sehr ähnlich denjenigen des natürlichen Minerals Dahllit. Nach den Angaben von M. A. BREDIG, FRANK und FUELDNER [6] soll eine Synthese von Karbonatapatit auch auf nassem Wege möglich sein. Neuere Untersuchungen von R. KLEMENT, HUETER und KOEHRER [12] haben jedoch ergeben, dass bei der Fällung von Phosphatlösungen durch Calciumlösungen nicht Karbonatapatit, sondern Gemische von Hydroxylapatit und Kalziumkarbonat entstehen.

C. Eigene Untersuchungen an Karbonatapatiten

1. Untersuchungsmaterial

Zur Ergänzung der bisherigen Untersuchungen, wurden einige Versuche an sogenannten typischen Karbonatapatiten ausgeführt. Das Untersuchungsmaterial wurde in zuvorkommender Weise von Dr. D. MC CONNELL (Pittsburgh) zur Verfügung gestellt und zwar handelt es sich durchwegs um solche Proben, an denen schon von anderer Seite eingehende Untersuchungen durchgeführt worden sind [17—21]. Die Ergebnisse der chemischen, mikroskopischen und röntgenographischen Prüfungen an diesen Proben sind publiziert worden und bilden die Grundlage für die besonders von D. MC CONNELL und J. W. GRUNER entwickelten Ansichten über das Problem der Karbonatapatite. Ausserdem stand noch eine Probe Staffelit (Nassau) aus der mineralogischen Sammlung der E.T.H. zur Verfügung.

Für eine weitere Bearbeitung der Karbonatapatite schien es nun interessant zu sein, etwas über deren thermisches Verhalten zu erfahren. Ferner stellte sich die Aufgabe genaue Vergleiche zwischen den Röntgendiagrammen von Karbonat-, Fluor- und Hydroxylapatit anzustellen.

2. Röntgenographische Kennzeichnung von Karbonatapatiten unter besonderer Berücksichtigung der Unterschiede gegenüber Fluor- und Hydroxylapatit

Es wurden Pulveraufnahmen mit Cr-K-Strahlung in einer Kamera von 57,3 mm Radius hergestellt und daraus die in Tabelle 2 zusammengestellten R-Werte ermittelt. Ein Vergleich der Diagramme untereinander ergibt, dass bei Nr. 1 und 2 sowohl in bezug auf die Grösse der R-Werte, als auch auf die relative Intensität der Interferenzen keine Unterschiede

zu erkennen sind. Nr. 3 ergibt etwas schwächere und diffusere Linien, was auf eine geringere Teilchengrösse zurückzuführen ist, im übrigen sind jedoch gegenüber Nr. 1 und 2 keine merklichen Unterschiede vorhanden. Nr. 4 hingegen ist deutlich verschieden von 1, 2 und 3 und zwar sowohl in bezug auf die Beugungswinkel, als auch auf die Lage einzelner Linien (z.B. starke Aufspaltung von (121) und (112)).

Werden die röntgenographisch festgestellten Unterschiede in Beziehung zur chemischen Zusammensetzung gebracht, so ergeben sich folgende Zusammenhänge: Die Proben 1, 2 und 3, welche praktisch identische Pulverdiagramme ergeben, enthalten alle mehr als 1% Fluor und gehören zur Gruppe der Karbonat-Fluor-Apatite. Im Gegensatz dazu ist die Probe 4, welche sich im Pulverdiagramm deutlich von Nr. 1, 2 und 3 unterscheidet, praktisch fluorfrei und gehört nach der Einteilung von D. Mc Connell [21] zu den Karbonat-Hydroxyl-Apatiten.

Tabelle 2. Pulverdiagramme von Karbonatapatiten. Cr-K-Strahlung

	Francolit (Nassau) 1		Francolit (Richtersveld) 2		Grodnolit 3		Dahllit 4	
	R	I	R	I	R	I	R	I
002	3,42	3	3,43	2	3,43	2	3,43	2
102	3,15	1	3,16	1	3.16	1		
120	3,05	4	3,050	4	3,04	3	3,076	3
121	2,771	9	3,772	9	2,778	8	2,808	8
112							2,763	4
300	2,683	6	2,683	6	2,681	5	2,708	5
202	2,608	3	2,611	4	2,610	3	2,623	2
301	2,506	0,5	2,508	1				
122	2,278	1	2,282	2	2,275	1		
130	2,234	4	2,235	4	2,231	3	2,254	3
131	2,117	2	2,118	2	2,118	2	2,138	2
113	2,056	1	2,058	1				
203	2,012	1	2,013	1			2,017	1
222	1,930	5	1,928	5	1,925	4	1,932	4
132	1,876	2	1,875	2	1,874	2	1,889	2
123	1,833	5	1,833	5	1,831	4	1,837	4
231	1,789	3	1,789	3	1,786	2	1,804	2
140	1,762	3	1,761	2	1,759	2	1,778	2
402	1,741	3	1,741	2	1,740	2	1,752	2
004	1,721	3	1,721	2	1,719	2	1,721	2

Interessant und aufschlussreich ist vor allem der Vergleich unserer Karbonatapatitdiagramme mit den Pulveraufnahmen von Fluor- und Hydroxylapatit. Diese Vergleichssubstanzen wurden auf synthetischem Wege dargestellt:

1. Fluorapatit nach der Methode von R. NACKEN [22]. Erhitzen von Gemischen Tricalciumphosphat und Flusspat auf 1400°.

2. Hydroxylapatit nach G. TROEMEL [28] (Umsetzung von Na-Phosphat mit Ca-Nitrat) und A. SCHLEEDE [26] (Hydrolyse von Tricalciumphosphat).
   Die Unterschiede zwischen den Diagrammen von Fluor-, Hydroxyl- und Karbonatapatit erweisen sich als gering, immerhin lassen sich bei genauer Auswertung folgende Verschiedenheiten feststellen:

   a) Verschiedenes Ausmass der Aufspaltung der Interferenzen (121)—(112)
      1. Karbonat-Fluorapatit: Praktisch keine Aufspaltung,
      2. Fluorapatit: Schwache Aufspaltung,
      3. Hydroxylapatit: Deutliche Aufspaltung,
      4. Karbonat-Hydroxylapatit: Deutliche Aufspaltung.

   b) Relative Lage und Intensität von (004).
      Unterschiede zwischen: Fluorapatit-Fluorkarbonatapatit.
      Hydroxylapatit-Fluorkarbonatapatit.
      Keine Unterschiede zwischen Hydroxylapatit und Karbonat-Hydroxylapatit.

   c) Interferenzen unter höhern Beugungswinkeln. Praktisch keine Unterschiede zwischen: Fluor- und Fluor-Karbonatapatit
      Hydroxyl- und Karbonat-Hydr.-Apatit
      Deutliche Unterschiede zwischen Fluor- bzw. Karbonat-Fluorapatit einerseits und Hydroxyl- bzw. Karbonat-Hydroxylapatit anderseits.

   d) Absolute Grösse der Beugungswinkel:
      Sehr geringe Unterschiede zwischen Fluorapatit und Karbonat-Fluorapatit.
      Praktisch keine Unterschiede zwischen Hydroxyl- und Karbonat-Hydroxylapatit.
      Merkliche Unterschiede zwischen Fluor- bzw. Karbonat-Fluorapatit einerseits und Hydroxyl- bzw. Karbonat-Hydroxylapatit anderseits.

Zusammenfassend lassen sich die Pulverdiagramme der untersuchten Karbonatapatite im Vergleich mit den Diagrammen von Fluor- und Hydroxylapatit folgendermassen charakterisieren:

a) Karbonat-Fluor-Apatite (Staffelit oder Francolit von Nassau und Richtersveld, sowie Grodnolit von Rakow) ergeben sehr ähnliche Diagramme wie Fluorapatit. Erst bei genauem Vergleich der beiden Interferenzensysteme lassen sich gewisse Unterschiede feststellen.
b) Karbonat-Hydroxyl-Apatit (Dahllit von Mouillac, Frankreich) ergibt ein Pulverdiagramm, welches praktisch identisch ist mit demjenigen von reinem Hydroxylapatit.

In bezug auf das Ausmass der röntgenographisch feststellbaren Unterschiede ergeben sich folgende Abstufungen:

Nicht unterscheidbar:	Hydroxylapatit — Karbonat-Hydroxylapatit
Geringe Unterschiede:	Fluorapatit — Karbonat-Fluor-Apatit
Deutliche Unterschiede:	Fluorapatit — Hydroxylapatit
Sehr deutl. Unterschiede:	Karbonat-Fluorapatit — Karbonat-Hydroxylapatit Karbonat-Fluorapatit — Karbonat-Hydroxyl-Apatit

3. Untersuchungen über das thermische Verhalten der Karbonatapatite

Um einen Einblick in die Veränderungen zu erhalten, die beim Erhitzen von Karbonatapatiten vor sich gehen, wurden von den 5 zur Verfügung stehenden Proben Glühverlustkurven aufgenommen und von einzelnen Glühprodukten Pulveraufnahmen hergestellt. Die feinpulverisierten Proben wurden im elektrischen Ofen 4 Stunden bei bestimmten Temperaturen geglüht, im Exsikator abgekühlt und gewogen. Anschliessend wurden die gleichen Proben bei der nächst höhern Temperaturstufe geglüht. Die thermische Behandlung wurde an den folgenden Substanzmengen durchgeführt.

Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5
Staffelit (Nassau)	Staffelit (Nassau) (Mc Connell)	Staffelit (Richtersveld) (Mc Connell)	Grodnolit (Rakow) (Mc Connell)	Dahllit (Mouillac) (Mc Connell)
0,8 g	0,6 g	1,3 g	0,1 g	0,4 g

In Figur 1 sind die Glühverlustkurven der einzelnen Proben dargestellt. Die Glühverluste sind im wesentlichen durch Wasserabgabe (bis ca. 600°) und durch Abgabe von CO_2 (über 600°) bedingt. Da in allen Fällen nur sehr wenig Material zur Verfügung stand, konnte der Verlust an CO_2 im Verlaufe des Erhitzens nicht direkt bestimmt werden. Aus der Tatsache, dass die Proben 1—4 nach dem Glühen bei 1100° kein CO_2 mehr enthalten, kann geschlossen werden, dass der Beginn der CO_2-Abgabe etwa bei 600—700° liegen muss, da der Glühverlust zwischen 600—1100° dem bekannten CO_2-Gehalt der einzelnen Proben entspricht.

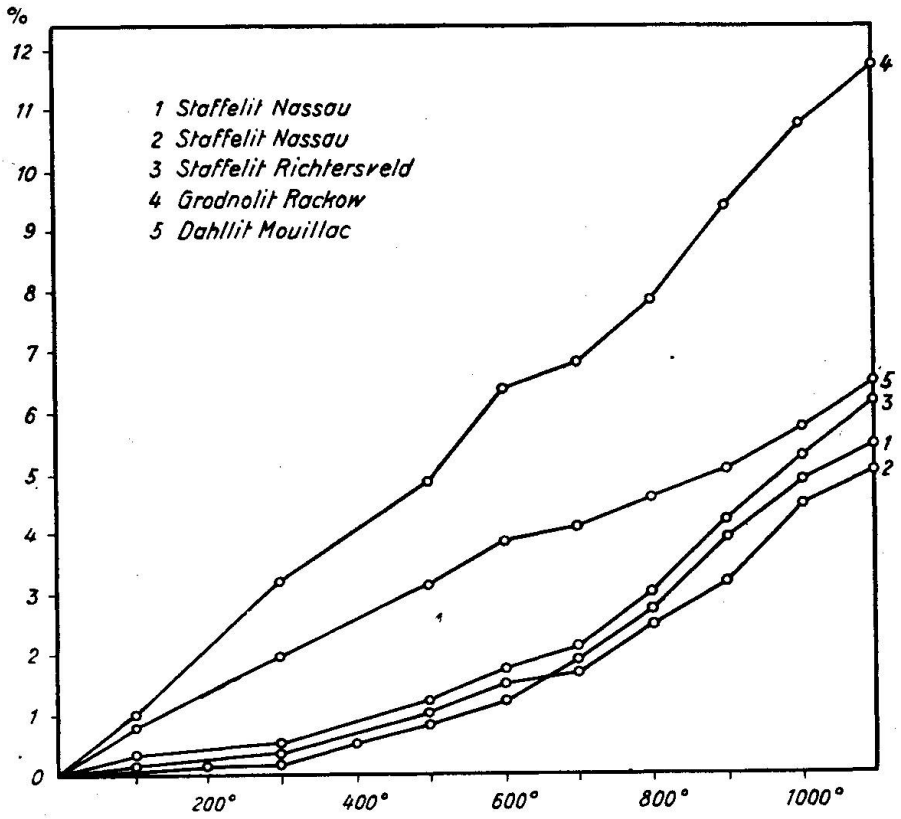

Fig. 1. Glühverlustkurven von Karbonatapatiten.

Die Glühverlustkurven der Karbonat-Fluor-Apatite (Nr. 1—4) zeigen oberhalb 600° einen sehr ähnlichen Verlauf (Haupt-CO_2-Verluste zwischen 800—1100°), nach dem Glühen bei 1100° enthalten diese Proben kein CO_2 mehr. Im Gegensatz dazu verläuft die Kurve von Karbonat-Hydroxyl-Apatit (Nr. 5) wesentlich flacher und bei 1100° ist immer noch etwas CO_2 nachweisbar.

Von den folgenden Glühprodukten wurden Röntgenaufnahmen mit Cr-K-Strahlung hergestellt:

Proben Nr. 2, 3, 4, 5 bei 900° und 1100° geglüht.

Probe Nr. 1 bei 600°, 800°, 900°, 1000°, 1100°, 1200°, 1300°, 1400° geglüht.

Die Pulveraufnahmen lassen erkennen, dass durch den Glühprozess keine wesentlichen strukturellen Änderungen stattgefunden haben, da bis 1100° (resp. 1400°) alle geglühten Proben das Interferenzensystem von Apatit ergeben. Bei einem genauen Vergleich der Diagramme lassen sich jedoch gewisse Veränderungen in bezug auf relative Lage und Intensität einzelner Apatitlinien feststellen. Ferner treten bei drei Proben ausser den Apatitinterferenzen einzelne zusätzliche Linien auf. Wie im folgenden gezeigt wird, sind sowohl die geringen Veränderungen der Apatitdiagramme, als auch das Auftreten von Zusatzlinien für die Beurteilung der beim Glühen auftretenden Veränderungen von Bedeutung. Die röntgenographisch nachweisbaren Veränderungen bei der thermischen Behandlung von Karbonatapatiten lassen sich wie folgt charakterisieren:

1. Fluor-Karbonat-Apatite

a) Die Glühstufen bis 1000° ergeben praktisch unveränderte Fluor-Karbonatapatitdiagramme.
b) Nach Glühen bei 1100° ist im Pulverdiagramm ein mehr oder weniger deutlicher Übergang vom Fluor-Karbonatapatitcharakter gegen Fluorapatit feststellbar.
c) Bei der über 1100° geglühten Staffelitprobe Nr. 1 ergeben die Glühstufen 1200°, 1300° und 1400° Pulverdiagramme von deutlichem Fluorapatitcharakter.
d) Die Proben Nr. 1, 2 und 3 ergeben nach dem Glühen bei 1000° (Nr. 1) resp. bei 1100° (Nr. 2 und 3) neben den Apatitlinien noch je zwei Zusatzlinien, die als stärkste Interferenzen von CaO bestimmt werden können.

2. Hydroxyl-Karbonat-Apatite

Die Pulverdiagramme der geglühten Probe Nr. 5 (900° und 1100°) weisen gegenüber dem Anlieferungszustand keine Unterschiede auf. Zusatzlinien treten nicht auf.

Die bei den Proben Nr. 1, 2 und 3 röntgenographisch festgestellte Bildung von freiem CaO schien für die nähere Kennzeichnung der Karbonatapatite nicht unwesentlich zu sein, es wurde deshalb auch ein chemischer Nachweis des beim Glühen von Karbonatapatit gebildeten CaO versucht. Zur Anwendung gelangte der empfindliche Nachweis von

CaO mit alkoholischer Phenolphtaleinlösung. Dieses Reagens zeigt die Anwesenheit von freiem CaO durch eine Rotfärbung an. Die Prüfung der verschieden hoch geglühten Karbonatapatitproben auf freies CaO ergab die in Tabelle 3 zusammengestellten qualitativen Befunde. Es zeigte sich, dass CaO nicht nur dort auftritt, wo es röntgenographisch nachgewiesen wurde, sondern im Verlaufe des Glühprozesses bei allen Proben gebildet wird.

Tabelle 3. Nachweis von CaO in geglühten Karbonatapatiten

	Anlief.	600°	800°	900°	1000°	1100°	1200°	1300°	1400°
Staffelit (Nassau)	—	—	+	+ +	+ + +	+ + + +	+ + +	+ + +	+ + +
Staffelit (Richtersv.)	—	—	+	+ +	+ + +	+ + +			
Grodnolit (Rakow)	—	—	+	+	+ +	+ +			
Dahllit (Mouillac)	—	—	⊹	+	+ +	+ +			

— negativ
⊹ sehr schwach positiv
+ schwach positiv
+ + deutlich positiv (langsame Rotfärbung)
+ + + deutlich positiv (schnelle Rotfärbung)
+ + + + stark positiv

Zusammenfassend kann das thermische Verhalten der untersuchten Karbonatapatite wie folgt charakterisiert werden:

Im Temperaturbereich zwischen 600—1100° (besonders oberhalb 800°) findet eine Abgabe von CO_2 statt. Merkliche strukturelle Veränderungen treten jedoch bis 1000° nicht auf. Erst nach dem Glühen bei 1100° ist eine schwache Veränderung des Pulverdiagramms von Karbonat-Fluor-Apatit in dasjenige von Fluorapatit festzustellen. Bei 1200—1400° geglühte Karbonat-Fluorapatite ergeben Pulverdiagramme mit deutlichem Fluorapatitcharakter. Beim Hydroxyl-Karbonat-Apatit, der schon im Anlieferungszustand röntgenographisch nicht von reinem Hydroxylapatit unterscheidbar ist, lassen sich im Verlaufe des Glühprozesses keine strukturellen Änderungen nachweisen.

Im Zusammenhang mit der Abgabe von CO_2 beim Erhitzen, findet bei allen Proben eine Bildung von freiem CaO statt. Die Anwesenheit von CaO konnte bei einzelnen Proben z. T. röntgenographisch, in allen Fällen jedoch auf qualitativ chemischem Wege nachgewiesen werden.

Eine Deutung dieser Befunde soll im nächsten Kapitel versucht werden.

D. Zusammenstellung und Interpretation der verschiedenen Untersuchungsergebnisse über Karbonatapatite

1. Optische Daten

Da sich Karbonatapatit von Fluorapatit durch eine etwas tiefere Licht- und höhere Doppelbrechung unterscheidet, kann man sich fragen, ob zwischen chemischer Zusammensetzung (insbesondere hinsichtlich des CO_2-Gehaltes) und den optischen Daten ein Zusammenhang besteht. Werden Licht- und Doppelbrechung verschiedener Karbonatapatite in Abhängigkeit ihres CO_2-Gehaltes graphisch dargestellt (Fig. 2), so zeigt sich, dass ein solcher Zusammenhang vorhanden zu sein scheint, indem mit zunehmendem CO_2-Gehalt die Lichtbrechung kleiner wird, die Doppelbrechung jedoch zunimmt.

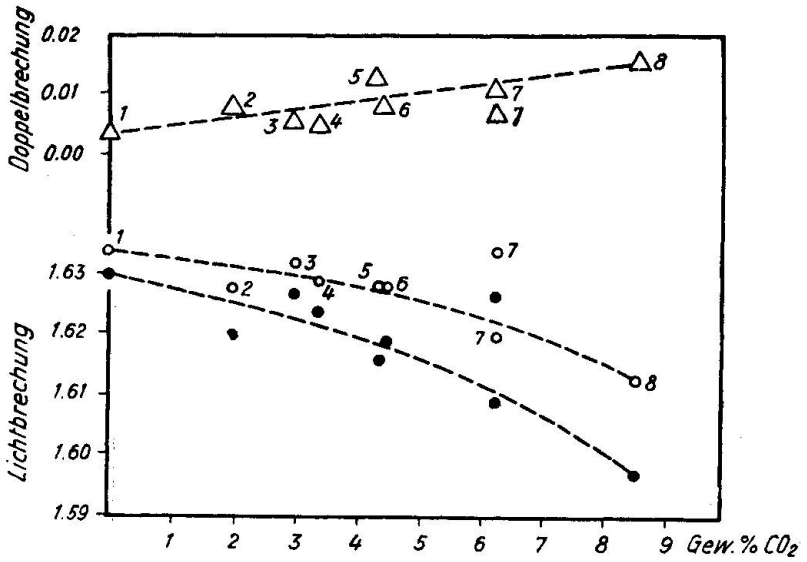

Fig. 2. Licht- und Doppelbrechung von Karbonatapatiten in Abhängigkeit des CO_2-Gehaltes.

Nr.	Bezeichnung	Fundort	Literaturnachweis
1	Fluorapatit	synthetisch	R. Nacken (22)
2	Francolit	Yorkshire	T. Deans (9)
3	Dahllit	Katzenbuckel	Nieland (24)
5	Francolit	Richtersveld	J. E. de Villiers (30)
6	Dahllit	Mouillac	D. Mc Connell (18)
7	Dahllit	Oedegarden	Broegger (5), Larsen (15)
8	Dahllit	Grönland	Boeggild (4)
4	Francolit	Wheal Franco	E. B. Sandell (25)

Da die Karbonatapatite eine gewisse Verwandtschaft mit der Gruppe der Skapolithe aufweisen, ist es interessant die optischen Eigenschaften der beiden Mineralgruppen zu vergleichen. Aus Figur 3 ist ersichtlich, dass in bezug auf Lichtbrechung ein entgegengesetztes Verhalten besteht, während in beiden Fällen die Doppelbrechung mit steigendem CO_2-Gehalt zunimmt. Das unterschiedliche Verhalten in bezug auf die Lichtbrechung

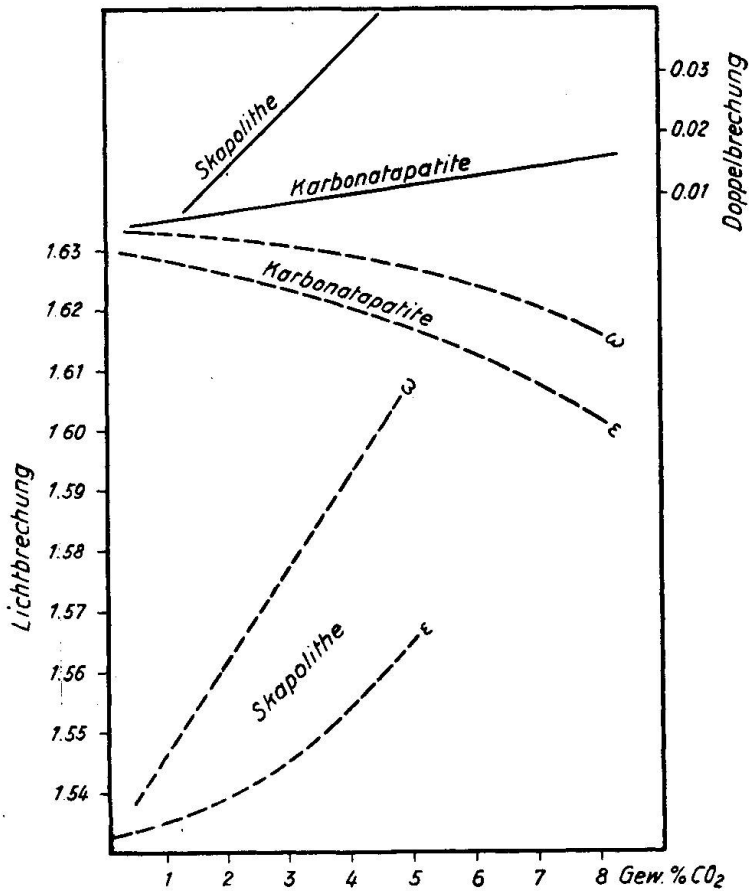

Fig. 3. Optische Daten von Karbonatapatiten und Skapolithen in Abhängigkeit des CO_2-Gehaltes.

scheint ein Hinweis dafür zu sein, dass offenbar bei den Karbonatapatiten nicht ein Ersatz von F oder OH durch CO_3 stattfindet, wie dies bei den Skapolithen der Fall ist (Ersatz von Cl durch CO_3). Es wurde übrigens schon früher darauf hingewiesen, dass ein solcher Ersatz bei den Karbonatapatiten sowohl auf Grund der chemischen Zusammensetzung als auch aus strukturellen Gründen (Gitterkonstanten) nicht verwirklicht ist.

Bei der Frage, ob die optischen Daten gewisse Anhaltspunkte über den strukturellen Aufbau der Karbonatapatite ergeben, sind folgende Möglichkeiten in Betracht zu ziehen:

a) Nach der Ansicht von Mc Connell und J. W. Gruner [11] sind die geringen Unterschiede zwischen den optischen Eigenschaften von Fluor- und Karbonatapatit auf einen Einbau von C ins Apatitgitter zurückzuführen. Die Erhöhung der Doppelbrechung soll nach diesen Autoren vor allem durch die Bildung von CO_3 Radikalen (Ersatz von Ca durch C) bedingt sein. Nach de Villiers [30] scheinen jedoch eher die CO_4 Tetraeder (Ersatz von P durch C) massgebend zu sein.

b) Die optischen Unterschiede zwischen Fluor- und Karbonatapatit brauchen nicht unbedingt auf einen Einbau von C-Atomen ins Apatitgitter hinzuweisen. Es wäre z.B. möglich, dass durch eine Einlagerung von submikroskopisch kleinen Kalzitteilchen (anomale Mischkristallbildung) die Lichtbrechung erniedrigt, die Doppelbrechung jedoch etwas erhöht würde. (Die mittlere Lichtbrechung von Kalzit ist kleiner, die Doppelbrechung jedoch grösser als die von Apatit.)

2. Dichte

Wie die optischen Eigenschaften, zeigt auch die Dichte der Karbonatapatite eine gewisse Abhängigkeit vom CO_2-Gehalt. Aus Fig. 4 ist ersichtlich, dass die Dichte mit zunehmendem CO_2-Gehalt etwas abnimmt. Z.T. sind allerdings beträchtliche Abweichungen von dieser Regel zu erkennen, was wahrscheinlich auf die experimentellen Schwierigkeiten bei der Dichtebestimmung an feinfaserigen Aggregaten zurückzuführen ist. Die Veränderungen der Dichte in Abhängigkeit des CO_2-Gehaltes lassen sich ebenfalls auf verschiedene Art erklären:

a) Einbau von C ins Apatitgitter. Nach Gruner und Connell [11] ergibt sich z.B. auf Grund dieser Annahme eine gute Übereinstimmung zwischen der experimentell bestimmten und der berechneten Dichte.

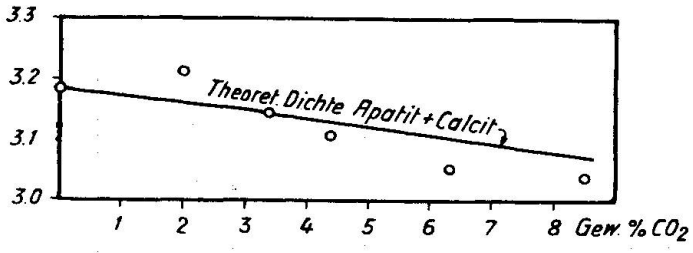

Fig. 4. Dichtewerte von Karbonatapatiten in Abhängigkeit des CO_2-Gehaltes.

b) Die Dichtewerte der Karbonatapatite lassen sich auch erklären unter der Annahme, dass Gemische von Apatit und Calcit vorliegen. Die unter dieser Voraussetzung auf Grund des CO_2-Gehaltes berechneten Dichtewerte sind in Fig. 4 graphisch dargestellt.

3. Chemische Zusammensetzung

Bei näherer Betrachtung der verschiedenen Karbonatapatitanalysen sieht man, dass die von MC CONNELL und GRUNER [11] angewendete Berechnungsmethode nicht die einzig mögliche darstellt. Wenn wir nämlich nicht von der Voraussetzung ausgehen, dass der Kohlenstoff am Aufbau des Apatitgitters beteiligt sei, sondern annehmen, dass das vorhandene CO_2 in Form von $CaCO_3$ dem Apatit auf irgend eine Art beigemischt ist, so lassen sich die Karbonatapatitanalysen ebenfalls erklären.

In Tabelle 4 sind für 7 Karbonatapatitanalysen die Molekularverhältnisse von $CaO : P_2O_5 : CO_2$ auf die Basis von 3 P_2O_5 berechnet. Wenn nun Gemische von Apatit und $CaCO_3$ vorliegen, so sollte theoretisch der Überschuss von CaO über den Wert von 10 (im Apatit ist das molekulare Verhältnis von $CaO : P_2O_5 = 10 : 3$) dem Mol.-Wert von CO_2 entsprechen. Es zeigt sich, dass diese Bedingung bei den meisten der angeführten Analysen wenigstens annähernd erfüllt ist. Um abzuklären, ob die Differenzen zwischen den gefundenen und theoretischen $CaO : P_2O_5$ Verhältnissen noch innerhalb der im allgemeinen bei CO_2 freien Apatiten auftretenden Schwankungen liegen, wurden die Verhältnisse von $CaO : P_2O_5$ für 10 Fluorapatitanalysen berechnet und gefunden, dass auf die Basis von 3 P_2O_5 bezogen der CaO-Wert zwischen 9,6—10,4 schwankt. Unter

Tabelle 4. Mol.-Verhältnisse $P_2O_5 : CaO : CO_2$ in Karbonatapatiten

Fundort	Lit.	P_2O_5	CaO	CO_2	P_2O_5 : CaO nach Abzug von $CaCO_3$
Mouillac	(18)	3	10,7	1,1	3 : 9,6
Katzenbuckel	(24)	3	10,9	0,8	3 : 10,1
Kangerdluarsuk	(4)	3	12,7	2,5	3 : 10,2
Richtersveld	(30)	3	11,9	1,3	3 : 10,6
Wheal Franco	(25)	3	10,8	0,9	3 : 9,9
Yorkshire	(9)	3	10,8	0,5	3 : 10,3
Nassau	(11)	3	11,0	0,8	3 : 10,2

den angeführten Karbonatapatiten fällt somit nur derjenige von Richtersveld mit einem CaO-Wert von 10,6 aus diesem Streubereich heraus.

4. Röntgenographische Kennzeichen

Wie schon früher erwähnt wurde, sollen sich Fluor- und Karbonatapatit durch geringe Abweichungen in den Gitterkonstanten unterscheiden. Beim Vergleiche verschiedener Literaturangaben und den Ergebnissen eigener Untersuchungen kann jedoch die Feststellung gemacht werden, dass die R-Werte von Karbonat-Fluorapatit und Fluorapatit im allgemeinen keine charakteristischen Unterschiede aufweisen. Hingegen lassen sich gewisse Abweichungen in bezug auf die relative Lage und Intensität einzelner Linien feststellen.

Tabelle 5. Pulverdiagramme von Fluor- und Karbonatapatiten

	Fluorapatite					
	nat. Fluorapatit D. Mc Connell 1 Lit. (17)		nat. Fluorapatit Naray-Szabo 2 Lit. (23)		Synthetischer Fluorapatit 3	
	R	I	R	I	R	I
002	3,432	2	3,44	4,5	3,40	4
102	—	—	3,15	1,5	3,13	1,5
120	3,060	3	3,045	2	3,04	3
121	2,798	10	2,780	10	2,775	10
112	2,769	4	—	—	2,764	2
300	2,702	6	2,685	6	2,676	6
202	2,616	3	2,604	4	2,600	4
301	2,517	0,5	2,512	1,5	2,494	1
122	2,289	0,5	2,287	1,5	2,278	1
130	2,248	2	2,238	4,5	2,231	4
131	2,135	1	2,128	1	2,115	1
113	2,057	1	2,055	1	2,050	1
203	2,001	0,5	1,987	1	1,982	1
222	1,937	3	1,929	4,5	1,923	4
132	1,883	1	1,866	3	1,870	3
123	1,836	6	1,828	5	1,825	5
231	1,795	3	1,788	3	1,787	3
140	1,769	3	1,760	3	1,759	3
402	1,745	3	1,738	3	1,738	3
004	1,720	3	1,709	3,5	1,709	3,5

	Karbonatapatite					
	Francolite (v. Nassau) GRUNER-MC CONNELL 4 Lit. (11)		Francolite D. MC CONNELL 5 Lit. (17)		Staffelit von Nassau 6	
	R	I	R	I	R	I
002	3,437	1	3,431	2	3,41	2
102	3,160	0,5	3,157	0,5	—	—
120	3,050	3	3,044	2	3,04	3,5
121	2,789	10	2,765	10	2,776	10
112	—	—	—	—	2,760	1
300	2,694	6	2,683	7	2,678	6
202	2,622	3	2,618	4	2,606	4
301	2,507	0,5	2,508	0,5	2,500	0,5
122	2,289	0,5	2,277	1	2,277	1
130	2,242	2	2,238	3	2,231	4
131	2,131	1	2,127	2	2,108	2
113	—	—	2,060	1	2,054	1
203	—	—	1,996	1	2,010	1
222	1,931	3	1,928	3	1,925	4
132	1,880	1	1,876	1	1,864	2
123	1,836	3	1,835	3	1,829	5
231	1,795	2	1,788	2	1,787	3
140	1,764	2	1,762	2	1,759	3
402	1,745	2	1,740	2	1,740	3
004	1,721	2	1,720	2	1,718	3

Wesentlich ist jedoch die Tatsache, dass röntgenographisch deutliche Unterschiede zwischen Karbonat-Hydroxylapatit und Karbonat-Fluorapatit bestehen, was in der Literatur bis heute nicht besonders hervorgehoben wurde. Von besonderem Interesse ist ferner die Feststellung, dass die Pulverdiagramme von Karbonat-Fluorapatit weitgehend identisch sind mit demjenigen von Fluorapatit, während anderseits Karbonat-Hydroxylapatit und reiner Hydroxylapatit praktisch vollkommen übereinstimmende Diagramme ergeben. Dieser Befund lässt darauf schliessen, dass bei den sogenannten Karbonatapatiten der CO_2-Gehalt keine wesentliche Beeinflussung der Apatitstruktur zur Folge hat, sondern dass vor allem die Besetzung der Halogenpositionen durch F oder OH für den Charakter der Pulverdiagramme allein, oder wenigstens überwiegend massgebend ist. Röntgenographisch scheint die Existenz eines eigentlichen Karbonatapatites im Sinne von MC CONNELL und GRUNER nicht nachweisbar zu sein. Immerhin sind zwischen reinem Fluor und Karbonat-

Fluorapatit sehr geringe Unterschiede im Röntgendiagramm vorhanden, eine strukturelle Deutung dieser Verschiedenheiten ist jedoch nicht ohne weiteres möglich. Der röntgenographische Befund stützt eher die Ansicht, dass bei den Karbonatapatiten anomale Mischkristallbildung vorliegt, indem z. B. submikroskopisch kleine Kalzitteilchen im Apatit eingelagert sein könnten. Die Einwendung von Mc CONNELL und GRUNER [17], dass bei einem Gemenge von Apatit und Kalzit zusätzliche Karbonatlinien auftreten müssten, würde im Falle einer anomalen Mischkristallbildung nicht stichhaltig sein, da z. B. bei orientierter Verwachsung oder sehr feindisperser Verteilung eine Fremdstoffeinlagerung röntgenographisch nicht nachweisbar ist.

5. Thermisches Verhalten

Die auffallendste Erscheinung bei der thermischen Behandlung von Karbonatapatiten ist die Bildung von freiem CaO unter gleichzeitiger Abgabe des CO_2. Eine Erklärung für dieses Verhalten scheint am ehesten durch die Annahme einer $CaCO_3$-Beimischung möglich zu sein, indem $CaCO_3$ beim Erhitzen unter Dissoziation von CO_2 in CaO umgewandelt würde. Man kann sich fragen, ob die bei den Karbonatapatiten ermittelten Glühverlustkurven mit dem Verhalten von $CaCO_3$ bei der thermischen Behandlung in Beziehung zu bringen sind. Zu diesem Zweck wurden zwei verschiedene Gemische von CO_2-freiem Apatit und feinpulverisiertem Calcit unter den gleichen Bedingungen wie die Karbonatapatite erhitzt und dabei die in Fig. 5 dargestellten Glühverlustkurven ermittelt, aus denen ersichtlich ist, dass sich die künstlichen Apatit-Kalzit-Gemische nicht gleich verhalten wie die Karbonatapatite, indem die letzteren das CO_2 langsamer, d.h. erst bei höheren Temperaturen abgeben. Dieser Unterschied spricht jedoch trotzdem nicht gegen eine Beimengung von Kalzitteilchen, die erschwerte CO_2-Abgabe könnte insbesondere auf eine besondere Verwachsungsart von Apatit mit Kalzit zurückgeführt werden, indem bei anomaler Mischkristallbildung und sehr feindisperser Verteilung des $CaCO_3$ die Diffusionsgeschwindigkeit des bei der thermischen Zersetzung sich bildenden CO_2 herabgesetzt würde. Schwieriger ist die Erklärung der rötgenographisch feststellbaren Veränderungen, welche beim Glühen der Karbonatapatite auftreten. Die Tatsache, dass nach vollständigem CO_2-Verlust das Diagramm von Fluor-Karbonat-Apatit eine Veränderung in dasjenige von Fluorapatit aufweist, scheint eher gegen eine $CaCO_3$-Beimischung zu sprechen. Wie schon früher erwähnt

wurde, sind jedoch die Unterschiede zwischen Fluor- und Karbonat-Fluor-Apatit sehr gering und man kann sich fragen, ob nicht durch die orientierte Einlagerung einer Fremdstoffsubstanz (in unserm Fall $CaCO_3$) sehr geringe Veränderungen des Wirtgitters (Apatit) möglich sind, welche beim thermischen Zerfall der eingelagerten Substanz wieder verschwinden.

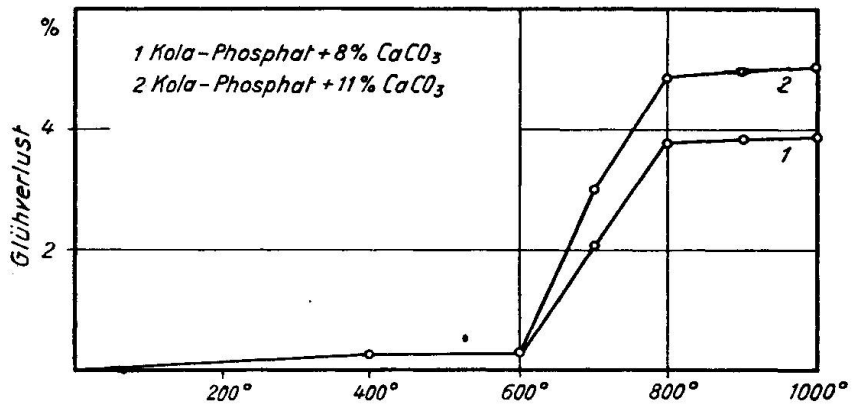

Fig. 5. Glühverlustkurven von künstlichen Fluorapatit-Kalzit-Gemischen.

Zusammenfassende Bemerkungen zum Problem der Karbonatapatite

Aus den vorangehenden Ausführungen ist zu entnehmen, dass über die Konstitution der Karbonatapatite nichts sicheres ausgesagt werden kann. Immerhin zeigen verschiedene Tatsachen, dass die Existenz von eigentlichen Karbonatapatiten im Sinne von Mc CONNELL und GRUNER keineswegs als gesichert angenommen werden kann. Verschiedene experimentelle Befunde sprechen eher gegen eine Beteiligung von C am Aufbau des Apatitgitters. Dagegen wurde mehrfach darauf hingewiesen, dass gewisse Eigenschaften der Karbonatapatite unter der Annahme von einer Einlagerung submikroskopischer Kalzitteilchen in Fluor- oder Hydroxylapatit erklärt werden könnten. Insbesondere muss die Möglichkeit einer anomalen Mischkristallbildung zwischen Apatit und $CaCO_3$ in Betracht gezogen werden. In diesem Falle würde es sich um eine gesetzmässige Einlagerung einer $CaCO_3$-Kristallart in Apatit handeln, wobei verschiedene Dispersitätsgrade der Fremdstoffeinlagerung möglich sind (molekular-disperse Verteilung bis zur Einwachsung kleiner Kriställchen).

Eine kurze Zusammenstellung der verschiedenen Erklärungsmöglichkeiten der Eigenschaften von Karbonatapatiten ergibt folgendes:

Tabelle 6

	Karbonat-Fluor-Apatit	Karbonat-Hydroxyl-Apatit
Eher für einen Einbau von C ins Apatitgitter sprechen:	Sehr geringe Unterschiede zwischen den Pulverdiagr. von Fluorapatit und Karbonat-Fluorapatit	Keine Anhaltspunkte
	Veränderung des Karbonat - Apatitdiagramms in dasjenige von Fluorapatit beim Erhitzen	
Eigenschaften, die sowohl durch einen Einbau von C ins Apatitgitter, als auch durch Einlagerung von $CaCO_3$ erklärbar sind	Erniedrigung der Licht- und Erhöhung der Doppelbrechung gegenüber Fluor- und Hydroxylapatit. Dichteerniedrigung gegenüber Fluorapatit. Chemische Zusammensetzung	
Eher für eine Einlagerung von $CaCO_3$ in Apatit (anomale Mischkristallbildung) sprechen:	Sehr große Ähnlichkeit zwischen den Pulverdiagr. von Fluor- und Karbonat-Fluorapatit	Identität der Pulverdiagr. von Hydroxyl- u. Karbonat-Hydroxylapatit
	Bildung von freiem CaO bei der thermischen Behandlung unter gleichzeitigem CO_2-Verlust.	

Interessant scheint noch ein Vergleich unserer Ergebnisse mit Untersuchungen, welche sich mit dem Aufbau der anorganischen Knochensubstanz befassen. Besondere Bedeutung erlangt die Tatsache, dass sowohl die anorganische Knochensubstanz als auch der sogenannte Karbonat-Hydroxyl-Apatit (Dahllit) identische Röntgendiagramme wie reiner Hydroxylapatit ergeben. Im Falle der anorganischen Knochensubstanz ist daraus geschlossen worden, dass offenbar Hydroxylapatit und nicht Karbonatapatit wesentlich am Aufbau der Knochen beteiligt ist, und dass der vorhandene CO_2-Gehalt wahrscheinlich an beigemischtes $CaCO_3$ gebunden ist. Durch die Feststellung, dass auch der sog. Karbonat-Hydroxylapatit röntgenographisch nicht unterscheidbar ist von reinem Hydroxylapatit wird nun weiter die Existenz eines eigentlichen Karbonat-Hydroxylapatites überhaupt in Frage gestellt. In diesem Zusammenhang muss noch darauf hingewiesen werden, dass in den verschiedenen Arbeiten,

welche sich mit der Natur der anorganischen Knochensubstanz befassen (7, 8, 13, 14), keine Unterscheidung zwischen Karbonat-Fluor-Apatit und Karbonat-Hydroxyl-Apatit gemacht wurde. Als sogenannter Karbonapatit wurde im allgemeinen zum röntgenographischen Vergleich das natürliche Mineral Staffelit herangezogen. Staffelit ist jedoch chemisch ein typischer Karbonat-Fluor-Apatit und darf somit nicht als direkte Vergleichssubstanz für die Kennzeichung der praktisch fluorfreien Knochensubstanz verwendet werden.

Die vorstehende Untersuchung wurde ermöglicht durch die Gewährung eines Stipendiums der Stiftung für Stipendien auf den Gebieten der Mineralogie, Kristallchemie, Petrographie, Lagerstättenkunde, Geophysik und deren technischen Anwendungen.

Die Arbeit wurde am Mineralogisch-Petrographischen Institut der ETH. durchgeführt. Sie wurde angeregt und unterstützt durch die Herren Prof. P. NIGGLI und Prof. E. BRANDENBERGER, denen ich dafür vielmals danken möchte.

Zitierte Literatur

1. BELOV N. V.: On some isomorphic substitutions in the apatite group. Compt. Rend., Doclady, Ac. Sci. U.S.S.R. 22 (1939) 89—92.
2. BORNEMAN-STARINKEVITCH I. D. and BELOV N. V.: Isomorphic substitutions in carbonate-apatite. Compt. Rend. Doclady, Ac. Sci. U.S.S.R. 26 (1940) 804—806.
3. BORNEMAN-STARINKEVITCH I. D.: On isomorphic substitutions in Apatite. Compt. Rend. Doclady, Ac. Sci. U.S.S.R. 22 (1939) 113—115.
4. BOEGGILD O. B.: Dahllit von Kangerdluarsuk. Z. Krist. 55 (1920) 417—424.
5. BROEGGER W. C. und BACKSTROEM H.: Über den Dahllit, ein neues Mineral von Oedegarden, Bamle, Norwegen. Ofv. Kongl. Vet. Akad. Förh. 1888.
6. BREDIG M. A., FRANK H. H. und FUELDNER H.: Beiträge zur Kenntnis der Kalk-Phosphorsäure-Verbindungen II. Zeitschr. f. Elektrochemie 39 (1933) 959.
7. BREDIG M. A.: Zur Apatitstruktur der anorganischen Knochen und Zahnsubstanz. Zeitschr. physiol. Chemie 216 (1933) 239.
8. BRASSEUR H., DALLEMAGNE M. J., MELON J.: La nature de la substance minérale de l'os. Experientia, Vol. IV/11 (1948) 421—424.
9. DEANS T.: Francolite from sedimentary ironstones of Coal Measures. Mineral. Mag. 25 (1938) 135—139.
10. EITEL W.: Über Karbonatphosphate der Apatitgruppe. Schr. d. Königsb. gelehrt. Ges. (1924) 159—177.
11. GRUNER J. W. and MC CONNELL D.: The problem of the carbonate-apatites the structure of Francolite. Z. Krist. 97 A (1937) 208—215.

12. Klement R., Hueter F. und Koehrer K.: Bildet sich Carbonatapatit in wässrigen Systemen? Zeitschr. f. Elektrochemie 48 (1942) 334—336.
13. Klement R.: Die Zusammensetzung der Knochenstützsubstanz. Zeitschr. physiol. Chemie 184 (1929) 132.
14. Klement R. und Troemel G.: Hydroxylapatit der Hauptbestandteil der anorganischen Knochen- und Zahnsubstanz. Zeitschr. physiol. Chemie 213 (1932) 263.
15. Larsen E.: U.S. geol. Surv. Bull. (1921) 679.
16. Machatschki F.: Kristallchemie nichtmetallischer anorganischer Stoffe. Die Naturwissenschaften 27 (1939) 670—693.
17. Mc Connell D.: A structural investigation of the isomorphism of the apatite group. Amer. Mineral. 23 (1938) 1—19.
18. — The problem of the carbonate-apatites, a carbonate oxy-apatit (Dahllit). Amer. J. of Sci. 36 (1938) 296—303.
19. — Isomorphic substitutions in Apatite. Compt. Rend. Doclady, Ac. Sci. U.S.S.R. 22 (1939) 87—88.
20. — Some isomorphic substituions in apatite. Compt. Rend. Doclady, Ac. Sci. U.S.S.R. 25 (1939) 46—50.
21. Mc Connell D. and Gruner J. W.: The problem of the carbonate-apatites. III. Carbonate-apatite from magnet cove, Arkansas. Amer. Mineral. 25 (1940) 157—167.
22. Nacken R.: Über die Bildung des Apatits I. N. Jb. f. Min. etc. (1912) 545—559.
23. Naray-Szabo St.: The structure of apatite. Z. Krist. 75 (1930) 387—98.
24. Nieland H.: Carbonatphosphate (Dahllit, Quercyt usw.) vom Katzenbuckel im Odenwald. N. Jb. f. Min. etc. Beil. Bd. 59 A (1929) 205—222.
25. Sandell E. B., Hey M. H. and Mc Connell D.: The composition of francolite. Min. Mag. 25 (1939) 395—401.
26. Schleede A. W. Schmidt und Kindt H.: Zur Kenntnis der Calciumphosphate und Apatite. Zeitschr. f. Elektrochemie 38 (1932) 633—641.
27. Thewlis J., Glock G. E. and Murray M. M.: Chemical and x-ray analysis of dental, mineral and synthetic apatites. Trans. Farad. Soc. 35 (1939) 358—363
28. Troemel G. und Moeller H.: Die Bildung schwer löslicher Calciumphosphate aus wässeriger Lösung und die Beziehungen dieser Phosphate zur Apatitgruppe. Zeitschr. anorg. Chemie 206 (1932) 227—240.
29. Troemel G. und Ehrenberg W.: Die Fluoraustreibung aus reinem Fluorapatit durch Glühen in Gegenwart von Wasserdampf und Kieselsäure. Zeitschr. anorg. Chemie 241 (1939) 107—114.
30. Villiers de J. E.: The carbonate-apatites, Francolite from the Richtersveld, South Africa. Amer. J. of Sci. 240 (1942) 443—447.

Eingegangen: 15. März 1950.