

# Kennzeichnung einer Reihe technisch verwendeter Rohphosphate und deren Verhalten bei thermischer Behandlung

Autor(en): **Geiger, Th.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **30 (1950)**

Heft 2

PDF erstellt am: **21.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-24443>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

# Kennzeichnung einer Reihe technisch verwendeter Rohphosphate und deren Verhalten bei thermischer Behandlung

Von *Th. Geiger* (Zürich-Winterthur)

Als Untersuchungsmaterial standen folgende Proben im ungemahlenden und gemahlenden Zustand zur Verfügung<sup>1)</sup>.

Pebble Phosphat	(aus den sedimentären Lagerstätten von Florida).
Marokko-Phosphat	} (aus den marin-sedimentären Lagerstätten von N-Afrika).
Tunis-Phosphat	
Kola-Phosphat	(aus den magmatischen Apatitlagerstätten von der Halbinsel Kola).

## A. Makroskopische, mikroskopische und röntgenographische Untersuchung der Rohphosphate im Anlieferungszustand

### 1. Makroskopische Beurteilung der ungemahlenden Proben

Pebble-Phosphat besteht aus eckigen bis schwach gerundeten Phosphatgeröllen, deren Durchmesser etwa zwischen 1—10 mm schwankt. In die schwach braun oder grau gefärbten Knöllchen sind kleine Quarzkörner ( $d = 1$  mm und kleiner) eingesprenkt. Sehr selten sind kleine Haifischzähne zu beobachten.

Tunis- und Marokko-Phosphat bestehen im wesentlichen aus gut gerundeten Phosphatkörnchen von 0,05—0,5 mm Durchmesser. Die durch organische Substanz mehr oder weniger stark braun gefärbten Knöllchen werden hie und da durch ein dichtes Bindemittel verkittet. Haifischzähne von 3—15 mm Länge sind relativ häufig. Bei Marokko-Phosphat treten auch walzenförmige Koprolithe von 5—10 mm Durchmesser auf.

<sup>1)</sup> Der Lönza, Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken, Aktiengesellschaft, sei für die Zurverfügungstellung des reichhaltigen Probematerials bestens gedankt.

Kola-Phosphat besteht aus einem zuckerkörnigen, weiss-olivgrün geflecktem Apatit-Gestein.

## 2. Mikroskopische Untersuchung

Die mikroskopische Untersuchung von Körnerpräparaten der gemahlten Proben und von Dünnschliffen einzelner Phosphatgerölle ergab die in Tabelle 1 zusammengestellten Resultate.

Tabelle 1. *Zusammensetzung von Phosphatproben und optische Eigenschaften der Phosphatsubstanz*

Material- typ	Zusammensetzung der gemahlten Proben				Kennzeichnung der Phosphatsubstanz
	Phosphat	Quarz	Gips	Augit Neph.	
Tunis	> 80%	ca. 5%	< 5%	—	Dichte, vollkommen strukturlose Phosphatsubstanz von isotropem Charakter. Durch organische Substanz bräunlich gefärbt. Oft opake Einschlüsse im Zentrum der Knöllchen gehäuft. $n = 1,609$
Marokko	> 80%	ca. 5%	< 5%	—	Eigenschaften und Lichtbrechung wie bei Tunis-Phosphat
Pebble	> 80%	ca. 10%	ca. 1%	—	Isotrope Phosphatsubstanz (nur stellenweise sehr schwache Doppelbrechung). Oft opake Einschlüsse. $n = 1,611$
Kola	> 90%	—	—	wenig	Körniger Apatit. Im Dünnschliff neben Apatit ( $d = 0,1 - 2$ mm) auch Aegirin und Nephelin, $\pm$ Granat und Titanit.

Ergebnis der mikroskopischen Untersuchung der Phosphatsubstanz:

1. Tunis-, Marokko- und Pebble-Phosphat bestehen aus einer optisch isotropen Phosphatsubstanz, welche in der Literatur als Kollophan bezeichnet wird. Früher wurde Kollophan als ein besonderes Phosphat-

mineral betrachtet, das in amorpher Form vorliegen soll (Lit. 4, 10). Auf Grund röntgenographischer Untersuchungen wurde dann festgestellt, dass Kollophan nicht eine besondere Mineralart darstellt, sondern sich als ein submikroskopisch feines Aggregat von kristallinen Phosphatmineralien (meist Apatit) erweist (Lit. 3). Über die mineralogische Zusammensetzung von Tunis-, Marokko- und Pebble-Phosphat wird daher erst die röntgenographische Untersuchung Aufschluss geben.

2. Kola-Phosphat wird aufgebaut aus mikrokristallinem Material, das sich optisch eindeutig als Apatit identifizieren lässt.

### 3. Chemische Analysen

Über die mittlere chemische Zusammensetzung der untersuchten Rohphosphate orientieren die folgenden, von der LONZA ausgeführten Analysen.

Tabelle 2

	Pebble	Marokko	Tunis	Kola
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Ges. %	33,71	33,53	28,90	38,66
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> cisl.	6,44	9,90	10,10	3,38
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	73,63	73,23	63,11	84,43
CaO	49,34	51,16	47,55	52,70
MgO	0,27	0,29	0,69	0,15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,78	0,77	1,28	1,90
CO <sub>2</sub>	2,59	3,75	5,40	0,07
SiO <sub>2</sub>	10,70	2,47	3,45	1,10
SO <sub>3</sub>	0,54	1,38	2,97	0,03
F	3,71	3,38	2,75	3,13
Feuchtigkeit	0,40	2,00	2,88	0,10

### 4. Röntgenographische Untersuchung

Um Aufschluss über die mineralogische Zusammensetzung der Rohphosphate zu erhalten, wurden Röntgendiagramme nach der Pulvermethode aufgenommen. Eine erste Prüfung der mit Cu-K-Strahlung in einer Kamera von 57,3 mm Radius aufgenommenen Diagramme ergab, dass bei allen untersuchten Proben eine Kristallart vom Strukturtypus des Apatit vorliegt. In bezug auf die Beschaffenheit der Interferenzlinien weisen die Phosphate verschiedener Herkunft merkliche Unterschiede auf, was auf verschiedene Teilchengrößen zurückzuführen ist. Zusatzlinien, die nicht dem Apatitdiagramm angehören, konnten bei zwei

Proben festgestellt werden, in beiden Fällen handelt es sich um Linien des Interferenzsystems von Quarz.

Tabelle 3. *Röntgenographische Kennzeichnung der gemahlene Phosphate*

	Tunis	Marokko	Pebble	Kola
Mineralart	Apatit	Apatit	Apatit	Apatit
Beschaffenheit der Interferenzlinien	merkliche Linienverbreiterung		schwache Linienverbreiterung	scharfe Linien
Mittlere Teilchengröße	ca. $10^{-6}$ cm		ca. $10^{-5}$ cm	$> 10^{-4}$ cm
Zusatzlinien von Verunreinigungen	1 Linie von Quarz	keine	4 Linien von Quarz	keine

Weitere Pulveraufnahmen wurden von einzelnen Proben der ungemahlene Phosphate hergestellt. Zunächst schien es interessant etwas über die Zusammensetzung des Bindemittels, das bei dem afrikanischen Material die kleinen Phosphatknöllchen verkittet, zu erfahren. Pulveraufnahmen des Bindemittels von Tunis und Marokko-Phosphat ergaben Apatitdiagramme mit gleicher Beschaffenheit und Lage der Interferenzlinien wie bei den Phosphatknöllchen. Bemerkenswert ist jedoch, dass die Diagramme der Bindemittel neben den Apatitinterferenzen die stärksten Linien von Quarz aufweisen (2 Linien bei Tunis- und 10 bei Marokko-Phosphat). Diese Tatsache steht in Übereinstimmung mit dem mikroskopischen Befund, wonach im Bindemittel mehr Quarz vorhanden ist als in den Phosphatknöllchen. Die Feststellung von L. SCHUCHT (12), dass die Phosphatkügelchen der afrikanischen Phosphate in Kalzit eingebettet seien, kann somit für die von uns untersuchten Proben nicht bestätigt werden. Zwei Pulveraufnahmen von Haifischzähnen aus Marokko- und Tunis-Phosphat ergaben auch Apatitdiagramme, allerdings mit einer bedeutend besseren Qualität der Interferenzlinien als bei den Rohphosphaten. Die Apatitkristalle dieser fossilen Haifischzähne sind offenbar grösser und weniger fehlerhaft gebaut, als diejenigen der Phosphatknöllchen. Die gleiche Feststellung haben auch E. BRANDENBERGER und H. R. SCHINZ (1) beim Vergleiche der Pulverdiagramme von Haifischzähnen und menschlichen Knochen gemacht.

### Nähere Kennzeichnung der Apatitsubstanz in den Rohphosphaten

Nach der Feststellung, dass bei den untersuchten Rohphosphaten eine Kristallart vom Strukturtypus des Apatits vorliegt, stellte sich weiter die Frage, welche speziellen Glieder der Apatitgruppe vorliegen. Die wichtigsten Vertreter der Apatitgruppe, die hier in Frage kommen, sind Fluor-, Hydroxyl- und Karbonatapatit. Diese drei Glieder weisen sehr ähnliche Röntgendiagramme auf, immerhin lassen sich wenigstens Fluor- und Hydroxylapatit sicher unterscheiden. Bei den sogenannten Karbonatapatiten, deren Existenz als bestimmte Apatitvarietät jedoch fraglich ist, muss deutlich unterschieden werden zwischen Karbonat-Fluor-Apatit und Karbonat-Hydroxylapatit. Das Pulverdiagramm des ersteren ist auffallend ähnlich demjenigen von Fluorapatit, immerhin lassen sich doch sehr geringe Unterschiede feststellen. Im Gegensatz dazu ergibt der sogenannte Karbonat-Hydroxylapatit ein typisches Hydroxylapatit-Diagramm. Um die vorliegenden Rohphosphate in bezug auf die Natur der Apatitsubstanz näher zu kennzeichnen, wurden Pulverdiagramme mit Cr-K-Strahlung aufgenommen und mit den Aufnahmen von synthetischem Fluor- und Hydroxylapatit, sowie den natürlichen Karbonatapatiten (Staffelit und Dahllit) verglichen, wobei sich folgende Zusammenhänge ergaben:

	Charakter des Pulverdiagramms
Tunis-Phosphat Marokko-Phosphat	Sehr ähnlich Fluor- und Karbonat-Fluor-Apatit. Da die Interferenzen dieser Rohphosphate infolge der geringen Teilchengröße etwas verbreitert sind, und die geringen Unterschiede zwischen Fluor- und Karbonat-Fluor-Apatit im wesentlichen durch das Ausmass der Aufspaltung (121)—(112) bestimmt sind, ist eine eindeutige Kennzeichnung dieser Rohphosphate nicht möglich. Deutlich verschieden von Hydroxylapatit.
Pebble-Phosphat	Sowohl ähnlich Fluorapatit als auch Karbonat-Fluorapatit. Etwas bessere Übereinstimmung mit dem Diagramm von Karbonat-Fluor-Apatit. Deutlich verschieden von Hydroxylapatit.
Kola-Phosphat	Gute Übereinstimmung mit dem Diagramm von Fluorapatit. Deutlich verschieden von Hydroxylapatit.

Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung lassen sich wie folgt zusammenfassen:

a) Die Phosphatsubstanz von Tunis-, Marokko-, Pebble- und Kola-Phosphat besteht aus einer Kristallart mit Apatitstruktur.

b) Bei den CO<sub>2</sub>-haltigen Phosphaten von Nordafrika und Florida können auf Grund des röntgenographischen Befundes keine sicheren Angaben über die Art der CO<sub>2</sub>-Bindung gemacht werden. Eine eindeutige Zuordnung dieser Rohphosphatdiagramme zum Fluor-Apatit oder Karbonat-Fluor-Apatit-Typus ist praktisch nicht möglich. Wie im ersten Teil<sup>2)</sup> gezeigt wurde, könnten jedoch auch bei eindeutiger Zuordnung zu einem der oben erwähnten Apatit-Diagrammtypen keine sicheren Aussagen über die Art der CO<sub>2</sub>-Bindung gemacht werden, da der Aufbau der sogenannten Karbonatapatite noch nicht endgültig abgeklärt ist. Mit Sicherheit auszuschliessen ist lediglich die Beteiligung von merklichen Mengen Hydroxylapatit am Aufbau der untersuchten Rohphosphate.

Um weitere Anhaltspunkte über den Aufbau der Rohphosphate, speziell über die Art der CO<sub>2</sub>-Bindung zu erhalten, wurden weitere Untersuchungen ausgeführt, über die im folgenden berichtet wird.

## B. Untersuchungen zur Kennzeichnung des Karbonatanteils in den Rohphosphaten unter besonderer Berücksichtigung des thermischen Verhaltens

### 1. Denkbare Zusammensetzungen der Rohphosphate

Ausgehend von dem rein chemisch-analytischen Befund, dass bei den Rohphosphaten Pebble, Marokko, Tunis und Kola, von mikroskopisch erkennbaren Verunreinigungen abgesehen, ein Stoff aus CaO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, F<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> vorliegt, sind folgende Möglichkeiten der mineralogischen Zusammensetzung gegeben.

a) Für Tunis-, Marokko- und Pebble-Phosphat:

1. Fluor-Karbonat-Apatit (mit Ersatz von Ca und P durch C):  
 $(Ca, C)_{10} ((P, C) (O, F)_4)_6 F_2$
2. Karbonat-Fluor-Apatit (mit Ersatz von F durch CO<sub>3</sub>):  $Ca_{10}(PO_4)_6 (F, CO_3)$
3. Gemenge von Fluorapatit und Kalziumkarbonat:  $Ca_{10}(PO_4)_6 F_2 + CaCO_3$
4. Gemenge von „Karbonatapatit“ u. Fluorit:  $Ca_{10}(PO_4)_6 CO_3 + CaF_2$
5. Gemenge von Fluorapatit und „Karbonatapatit“:  $Ca_{10}(PO_4)_6 F_2 + Ca_{10}(PO_4)_6 CO_3$
6. Gemenge von Tricalciumphosphat, Kalziumkarbonat und Fluorit:  
 $Ca_3(PO_4)_2 + CaCO_3 + CaF_2$ .

<sup>2)</sup> Diese Zeitschrift 30 (1950) 161.

b) Für Kola-Phosphat (ohne  $\text{CO}_2$ ):

7. Fluorapatit:  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$

8. Tricalciumphosphat und Fluorit:  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaF}_2$ .

Die Beurteilung der Frage, ob nicht ein Teil dieser Möglichkeiten auf Grund der gegebenen Verhältnisse von  $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{F}_2 : \text{CO}_2$  zum vornherein ausgeschlossen werden kann, erfolgt am besten mit Hilfe der folgenden Molekularzahlen, die aus den Analysen Seite 203 berechnet wurden.

	Pebble	Marokko	Tunis	Kola
$\text{P}_2\text{O}_5$	23,8	23,6	20,4	27,2
$\text{CaO}$	87,3	89,7	81,3	94,0
$\text{F}_2$	9,8	8,9	7,2	8,2
$\text{CO}_2$	5,9	8,5	12,3	—

$\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{F}_2:\text{CO}_2$  11,0:3:1,2:0,7 11,4:3:1,1:1,1 11,9:3:1,1:1,8 10,3:3:0,9

Unter Berücksichtigung der Verhältniszahlen von  $\text{CaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{F}_2$  und  $\text{CO}_2$  (berechnet auf die Basis von 3  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) lassen sich folgende, oben erwähnten Möglichkeiten von Zusammensetzungen ausschliessen:

1. Für Tunis-, Marokko- und Pebble-Phosphat: Fall 2 und 5.
2. Für Kola-Phosphat: —

Ferner können auf Grund des röntgenographischen Befundes ausgeschlossen werden:

1. Für Tunis-, Marokko- und Pebble-Phosphat: Fall 4 (Reiner „Karbonatapatit mit  $\text{CO}_3$  an Stelle von F oder OH müsste deutlich grössere Gitterkonstanten als Fluor- oder Hydroxylapatit aufweisen). Fall 6 (Tricalciumphosphat gibt ein von Apatit vollkommen verschiedenes Pulverdiagramm).
2. Für Kola-Phosphat: Fall 8 (gleicher Grund wie Fall 6).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass in bezug auf die mineralogische Zusammensetzung der vier Rohphosphate noch folgende Möglichkeiten in Betracht zu ziehen sind:

1. Tunis-, Marokko- und Pebble-Phosphat:  
Fluor-Karbonatapatit (Fall 1)  
Gemenge von Fluorapatit und Kalziumkarbonat (Fall 3)  
Kombination dieser beiden Fälle.
2. Kola-Phosphat: Fluorapatit.



Durch diese Feststellung wird somit die Frage einer Unterscheidungsmöglichkeit zwischen Karbonat-Fluor-Apatit und einem Gemenge von Fluorapatit und Kalziumkarbonat auch für unsere  $\text{CO}_2$ -haltigen Rohphosphate erneut aufgeworfen. Über die Untersuchungen, welche im Hinblick auf dieses Problem an den Rohphosphaten ausgeführt wurden, geben die nachfolgenden Ausführungen Auskunft.

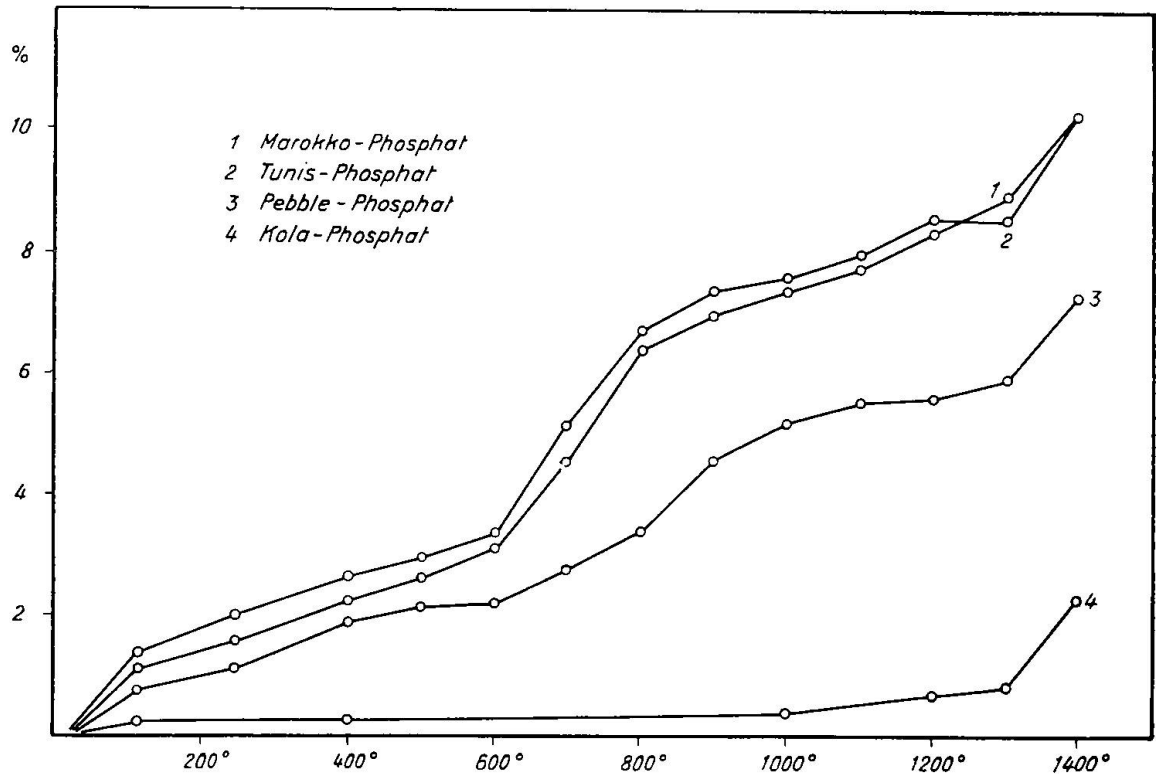


Fig. 1. Glühverlustkurven der Rohphosphate Marokko, Tunis, Pebble und Kola.

## 2. Das Verhalten der Rohphosphate bei thermischer Behandlung

Das thermische Verhalten sollte vor allem durch die Abklärung folgender Punkte charakterisiert werden:

- a) Ermittlung von Glühverlustkurven unter besonderer Berücksichtigung des  $\text{CO}_2$ -Verlustes.
- b) Überprüfung von strukturellen Änderungen im Verlaufe der thermischen Behandlung mit Hilfe röntgenographischer Untersuchungen.

Die feinpulverisierten Proben wurden im elektrischen Ofen 4 Stunden (resp. 2 Stunden bei Temperaturen oberhalb  $1100^{\circ}$ ) bei bestimmten Temperaturen geblüht, dann im Exsikator abgekühlt und gewogen. Anschliessend wurden die gleichen Proben bei der nächst höhern Temperaturstufe geblüht. Zur Ermittlung der  $\text{CO}_2$ -Verluste im Verlaufe der Erhitzung wurden nach verschiedenen Glühstufen  $\text{CO}_2$ -Bestimmungen nach der Methode von Bunsen ausgeführt. Die röntgenographische Kennzeichnung der verschiedenen Glühproben erfolgte durch Pulveraufnahmen mit Cr-Strahlung.

Die in Figur 1 eingezeichneten Glühverlustkurven lassen erkennen, dass sich die Phosphate verschiedener Herkunft z. T. deutlich unterscheiden. Tunis- und Marokko-Phosphat zeigen praktisch den gleichen Kurvenverlauf und unterscheiden sich von Pebble-Phosphat. Das  $\text{CO}_2$ -freie Kola-Phosphat zeigt einen von den  $\text{CO}_2$ -haltigen Phosphaten deutlich verschiedenen Kurvenverlauf.

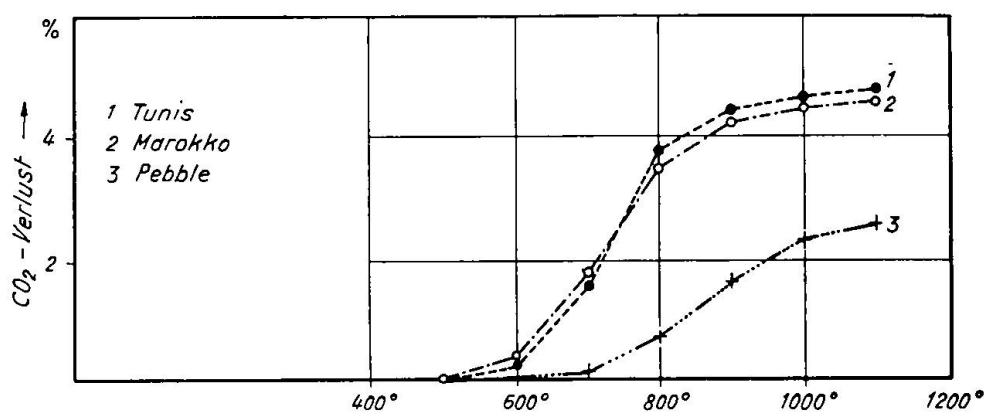


Fig. 2.  $\text{CO}_2$ -Verlustkurven der Rohphosphate Tunis, Marokko und Pebble.

Im wesentlichen sind es drei Vorgänge, die den Glühverlust bedingen:

- a) Wasserabgabe
- b) Zerstörung organischer Substanz
- c) Abgabe von  $\text{CO}_2$ .

Bis  $600^{\circ}$  zeigen Tunis-, Marokko- und Pebble-Phosphat einen ungefähr linear verlaufenden Glühverlust, der z. T. auf Wasserabgabe, z. T. auf Zersetzung organischer Substanz beruht. Von grösserem Interesse ist die Art des Kurvenverlaufs zwischen  $600$ — $1100^{\circ}$ , da in diesem Intervall die Glühverluste im wesentlichen durch eine  $\text{CO}_2$ -Abgabe bedingt sind, wie aus den in Figur 2 dargestellten  $\text{CO}_2$ -Verlustkurven hervorgeht.

Bei Tunis- und Marokko-Phosphat beginnt oberhalb  $600^{\circ}$   $\text{CO}_2$  in

wesentlichen Mengen zu entweichen (steiler Kurvenanstieg) und zwar entspricht die allgemeine Glühverlustkurve zwischen 600—1100° ungefähr der CO<sub>2</sub>-Verlustkurve. Beim Pebble-Phosphat erfolgen grössere CO<sub>2</sub>-Verluste erst oberhalb 700°, von hier an deckt sich die CO<sub>2</sub>-Verlustkurve ebenfalls mit der allgemeinen Glühverlustkurve. Auffallend sind die Unterschiede in der Art der CO<sub>2</sub>-Abgabe zwischen Tunis- und Marokko-Phosphat einerseits und Pebble-Phosphat andererseits. Während die Kurven der afrikanischen Phosphate zwischen 600—800° steil ansteigen und nachher flach werden, zeigt die Kurve von Pebble-Phosphat den grössten Anstieg erst oberhalb 800°. Ein Vergleich mit den Glühverlustkurven der Karbonatapatite (vgl. S. 168, Teil I) zeigt, dass besonders der Kurvenverlauf von Pebble-Phosphat auffallend ähnlich ist wie bei den Karbonat-Fluor-Apatiten. Die Kurven der afrikanischen Phosphate gleichen dagegen viel eher denjenigen von künstlich hergestellten Apatit-Kalzit-Gemischen (vgl. S. 178, Teil I). Auf die möglichen Ursachen dieser Unterschiede wird später eingegangen. Einfacher sind die Verhältnisse beim CO<sub>2</sub>-freien Kola-Phosphat, dessen Glühverlustkurve sehr flach verläuft, bis 400° werden etwa 0,4% H<sub>2</sub>O abgegeben, nachher ist der Gewichtsverlust bis 1100° praktisch gleich 0. Oberhalb 1100° zeigen sämtliche vier Rohphosphate ungefähr gleiches Verhalten, indem zwischen 1100—1300° nur geringe Gewichtsverluste auftreten, dann aber zwischen 1300—1400° ein deutlicher Anstieg der Kurven zu verzeichnen ist. Dieser Glühverlust bei höheren Temperaturen dürfte im wesentlichen auf eine beginnende Entfluorisierung zurückgeführt werden. Aus den Literaturangaben über die Entfluorisierung von Rohphosphaten geht hervor, dass im Sintergebiet oberhalb 1300° merkliche Fluor-Verluste zu verzeichnen sind, ohne dass dabei die Fluorapatitstruktur eine merkliche Veränderung erfährt.

Die röntgenographische Untersuchung der verschiedenen Glühprodukte ergab folgende Resultate:

Alle vier Rohphosphate ergeben über das gesamte untersuchte Temperaturgebiet (bis 1400°) Pulverdiagramme vom Apatittypus, welche speziell nach dem Glühen über 800° mit dem Interferenzsystem von Fluorapatit gute Übereinstimmung aufweisen. Mit zunehmender Erhitzungsdauer sind an ein und derselben Probe keine charakteristischen Veränderungen in bezug auf relative Intensität und Lage der Apatitinterferenzen festzustellen. Bei den ursprünglich sehr feinkristallinen Rohphosphaten (Tunis, Marokko und Pebble) ist im Verlaufe der Erhitzung im wesentlichen eine zunehmende Kornvergrößerung zu erkennen, indem die anfänglich etwas diffusen und schwachen Linien eine Verschärfung erfahren. Die auf 800° erhitzten Proben ergeben schon praktisch

vollkommen scharfe Diagramme. Dass bei der Glühbehandlung keine wesentlichen Veränderungen der Gitterabmessungen erfolgen, ist aus den in Tabelle 4 beispielsweise angeführten R-Werten ersichtlich. Bemerkenswert ist, dass einige Diagramme von über 800° geglühtem Tunis- und Marokko-Phosphat eine oder zwei sehr schwache Zusatzlinien aufweisen, deren Lage mit den stärksten Interferenzen von CaO übereinstimmt.

In analoger Weise wie bei den Karbonatapatiten konnte eine Bildung von freiem CaO auch bei den Rohphosphaten Marokko, Tunis und Pebble auf chemischem Wege nachgewiesen werden (Rotfärbung mit alkoholischer Phenolphthaleinlösung). Wie aus Tabelle 5 ersichtlich ist steht die Bildung von freiem CaO im Zusammenhang mit der CO<sub>2</sub>-Abgabe, indem freies CaO erst dann nachgewiesen werden kann, wenn ein Teil des CO<sub>2</sub> entwichen ist. Die Unterschiede in der Geschwindigkeit der CO<sub>2</sub>-Abgabe zwischen Tunis- und Marokko-Phosphat einerseits und Pebble-Phosphat andererseits kommen auch in der Bildung von freiem CaO zum Ausdruck, indem die afrikanischen Phosphate schon nach dem Glühen bei 700° eine positive CaO-Reaktion ergeben, während beim Pebble-Phosphat erst nach dem Glühen bei 900° merkliche Mengen von CaO nachweisbar sind.

Tabelle 4. Röntgenographische Kennzeichnung der geglühten Rohphosphate

	unbehandelt	600°	800°	900°	1000°	1100°	1200°	1300°	1400°
Tunis									
Strukturtyp	← Apatit →								
R-Werte (300)	2,673	2,683	2,683	2,678	2,678	2,698	2,696	2,688	2,688
(222)	1,924	1,927	1,927	1,925	1,924	1,934	1,933	1,930	1,932
Marokko									
Strukturtyp	← Apatit →								
R-Werte (300)	2,670	2,683	2,690	2,688	2,688	2,692	2,690	2,670	2,670
(222)	1,923	1,926	1,932	1,929	1,931	1,929	1,929	1,922	1,925
Pebble									
Strukturtyp	← Apatit →								
R-Werte (300)	2,678	2,681	2,683	2,683	2,681	2,698	2,693	2,688	2,688
(222)	1,925	1,928	1,931	1,924	1,924	1,933	1,932	1,932	1,931
Kola									
Strukturtyp	← Apatit →								
R-Werte (300)	2,693				2,683		2,691	2,678	2,678
(222)	1,932				1,931		1,934	1,923	1,927

Tabelle 5. *Nachweis von freiem CaO in den geglühten Rohphosphaten mit alkoholischer Phenolphthaleinlösung*

	Anl.	500°	600°	700°	800°	900°	1000°	1100°	1200°	1300°	1400°
Marokko	—	—	+	+	+++	+++	++	++	++	+++	++
Tunis	—	—	—	+	+++	++	++	++	++	++	++
Pebble	—	—	—	—	+	+	++	++	+	++	++
— negativ + sehr schwach positiv + schwach positiv ++ deutlich positiv (langsame Rotfärbung) +++ deutlich positiv (schnelle Rotfärbung)											

Das thermische Verhalten der Rohphosphate ist z.T. sehr ähnlich demjenigen der sogenannten Karbonatapatite. Gewisse Unterschiede sind nur in bezug auf die Geschwindigkeit der  $\text{CO}_2$ -Abspaltung zu erkennen. Merkliche strukturelle Änderungen finden jedoch im Verlaufe des Glühprozesses nicht statt, die Veränderungen der Pulverdiagramme bestehen im wesentlichen nur darin, dass die ursprünglich diffusen Linien durch das Glühen schärfer werden. Ob jedoch neben dieser Kornvergrößerung noch andere geringe Veränderungen stattfinden, kann nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Am ehesten ist noch bei Pebble-Phosphat, welches dem Verhalten der Karbonatapatite am nächsten kommt, eine Veränderung des ursprünglichen Karbonat-Fluor-Apatit-Diagramms in dasjenige des Fluorapatits festzustellen. Tunis- und Marokko-Phosphat ergeben nach dem Glühen bei  $800^\circ$  ebenfalls ein Fluorapatitdiagramm. Wie bei den Karbonatapatiten, spricht auch bei den Rohphosphaten besonders die Bildung von freiem CaO im Verlaufe der  $\text{CO}_2$ -Abspaltung ohne dass dabei merkliche strukturelle Veränderungen auftreten, eher für eine Beimischung von  $\text{CaCO}_3$  zu Apatit. Das verschiedene Verhalten von Marokko- und Tunis-Phosphat einerseits und Pebble-Phosphat andererseits in bezug auf die  $\text{CO}_2$ -Verlustkurven, könnte dabei auf verschiedene Verwachsungsarten von Apatit und  $\text{CaCO}_3$  zurückgeführt werden. Es wäre z.B. möglich, dass bei Marokko- und Tunis-Phosphat die  $\text{CaCO}_3$ -Teilchen zwischen den einzelnen Apatitkriställchen eingelagert wären, während bei Pebble-Phosphat eher feine  $\text{CaCO}_3$ -Einschlüsse in den Apatitteilchen (z.B. unter anomaler Mischkristallbildung) vorhanden sein könnten. Die grosse Ähnlichkeit der  $\text{CO}_2$ -Verlustkurven von künstlich hergestellten Apatit-Kalzit-Gemischen und der afrikanischen Rohphosphate

würde dafür sprechen, dass bei den letzteren offenbar eine nicht sehr innige Verwachsung von Apatit und Kalzit vorliegt. Dagegen findet bei Pebble-Phosphat die  $\text{CO}_2$ -Abgabe wesentlich langsamer statt, was besonders durch die Annahme von intrakristallinen Karbonateinlagerungen in Apatit (speziell anomale Mischkristallbildung) erklärt werden könnte, da in diesem Falle die Diffusionsgeschwindigkeit des bei der thermischen Zersetzung sich bildenden  $\text{CO}_2$  herabgesetzt würde.

### 3. Weitere Untersuchungen zur Frage der Zusammensetzung von $\text{CO}_2$ haltigen Rohphosphaten

#### a) *Die röntgenographische Nachweisbarkeit von Kalzit neben Rohphosphat*

Man kann sich fragen, ob es nicht möglich sein sollte eine eventuelle Kalzitbeimengung bei den Rohphosphaten direkt röntgenographisch nachzuweisen. Die Frage der Nachweisbarkeit von Kalzit neben Apatit ist schon mehrfach untersucht worden (Lit. 7, 9), wobei sich ergab, dass die Nachweisbarkeitsgrenze von Kalzit wesentlich von der Güte der Apatitinterferenzen abhängig ist, da die stärksten Kalzitlinien mit Apatitlinien koinzidieren. Da gerade unsere Rohphosphate Diagramme mit verbreiterten Interferenzen ergeben, war es nötig die Nachweisbarkeitsgrenze durch entsprechende Versuche festzulegen. Röntgenaufnahmen an drei Gemischen von Marokko-Phosphat und Kalzit (5, 10, 15%  $\text{CaCO}_3$ ) ergaben unter Anwendung von Cr-K-Strahlung und einer Kamera von 57,3 mm Radius eine Nachweisbarkeitsgrenze von etwa 10%  $\text{CaCO}_3$ . Unter der Annahme, dass im Marokko-Phosphat schon Kalzit vorhanden ist, würde diese Grenze sogar erst bei 20%  $\text{CaCO}_3$  liegen. Die auf Grund der  $\text{CO}_2$ -Gehalte in den Rohphosphaten vorhandenen  $\text{CaCO}_3$ -Menge (10% in Marokko- und Tunis-, 6%  $\text{CaCO}_3$  in Pebble-Phosphat) kann sich somit einem röntgenographischen Nachweis sehr wohl entziehen. Ferner haben E. BRANDENBERGER und H. R. SCHINZ (1) im Zusammenhang mit Untersuchungen der anorganischen Knochensubstanz darauf hingewiesen, dass auch grössere Kalzitbeimengungen nicht unbedingt röntgenographisch nachgewiesen werden können, nämlich dann wenn eine anomale Mischkristallbildung vorliegen würde.

#### b) *Schlammversuche*

Wenn die  $\text{CO}_2$ -haltigen Rohphosphate aus einem Gemenge von Apatit und  $\text{CaCO}_3$  bestehen, so sollte es vielleicht möglich sein, diese Komponenten infolge ihres verschiedenen spez. Gewichtes zu trennen

(d Kalzit = 2,7, d Phosphatsubstanz ca. 2,9). Eine feinpulverisierte Probe von Marokko-Phosphat wurde im Scheidetrichter mit einer schweren Flüssigkeit (Bromoform mit  $d = 2,8$ ) geschüttelt und eine schwebende Fraktion von dem spezifisch schwereren Material abgetrennt. Das Pulverdiagramm der leichteren Fraktion ergab jedoch nur Apatit- und einige Quarzlinien. Infolge des geringen Dichteunterschiedes von Bromoform und Phosphat waren die feinsten Phosphatteilchen nicht abgesunken. Ferner wurden feinpulverisierte Proben von Pebble-, Marokko- und Tunis-Phosphat mit Wasser im Glaszylinder aufgeschlämmt und nach 6 Stunden die feinste noch schwebende Fraktion mit der Pipette abgesogen. Die Pulveraufnahmen des bei  $110^\circ$  getrockneten Materials ergaben Apatitdiagramme ohne Anzeichen von Kalzitlinien. Die ausgeführten Trennungsversuche nach dem spezifischen Gewicht lassen nur auf die sichere Abwesenheit von relativ groben  $\text{CaCO}_3$ -Teilchen schliessen. Eine sehr feine Verwachsung von Apatit mit Kalziumkarbonat kann mit diesen Trennungsmethoden nicht erfasst werden, so dass die Möglichkeit einer Beimengung von sehr kleinen  $\text{CaCO}_3$ -Teilchen trotzdem besteht.

#### c) Anfärbeversuche

Da der Nachweis von Kalziumkarbonat (Kalzit oder Aragonit) mit Hilfe von Färbemethoden möglich ist, wurden einige Versuche in dieser Richtung unternommen. Eine erste Prüfung der Rohphosphate auf die Anwesenheit von Kalzit oder Aragonit erfolgte nach der Methode von J. RODGERS (11). Verschiedene Phosphatknöllchen (Marokko und Pebble) wurden angeschliffen und 5 Stunden in eine Kupfernitratlösung gelegt und anschliessend in konz. Ammoniak getaucht. Marokko-Phosphat wurde dabei schwach blau angefärbt, während Pebble-Phosphat nur einen schwachen blau-grünen Anflug aufwies. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass beim Marokko-Phosphat eine Beimengung von Kalzit oder Aragonit vorhanden, oder doch sehr wahrscheinlich ist. Die Reaktion bei Pebble-Phosphat ist nicht eindeutig genug um einen sicheren Schluss auf die An- oder Abwesenheit von geringen Mengen  $\text{CaCO}_3$  zu ziehen. Ob beim Marokko-Phosphat Kalzit oder Aragonit beigemischt ist, wurde nach der Methode von W. MEIGEN (8) geprüft und dabei festgestellt, dass eher eine Beimengung von Kalzit anzunehmen ist.

#### d) Löslichkeitsversuche

Wenn die Rohphosphate tatsächlich Kalzit enthalten, so sollte es möglich sein dieses Karbonat herauszulösen, ohne dass dabei die Struktur

des Apatits verändert wird. In einem ersten Versuch wurde die Fraktion  $< 0,05$  mm von Marokko-Phosphat mit HCl verdünnt (1:5), zwei Minuten geschüttelt und vom Rückstand ein Pulverdiagramm hergestellt, das jedoch ausschliesslich Quarz-Interferenzen aufwies. Bei der Behandlung mit HCl hatte sich somit auch die Phosphatsubstanz praktisch vollständig aufgelöst. Die weiteren Versuche wurden daher mit Essigsäure ausgeführt. Von gemahlenem Marokko- und Pebble-Phosphat wurden vorerst durch Schlämmen in Wasser gleiche Fraktionen abgetrennt (ca. 0,02—0,05 mm) um damit einen Einfluss der Korngrösse auf die Löslichkeit zu eliminieren. Die beiden Proben wurden mit verdünnter Essigsäure (1:3) in der Schüttelmaschine geschüttelt und nach bestimmten Schüttelzeiten (15 Min., 1 Std., 5 Std. und 15 Std.) von einem Teil der Probe eine  $\text{CO}_2$ -Bestimmung durchgeführt. Wird der prozentuale  $\text{CO}_2$ -Verlust in Abhängigkeit von der Schütteldauer graphisch dargestellt, so ergeben sich die

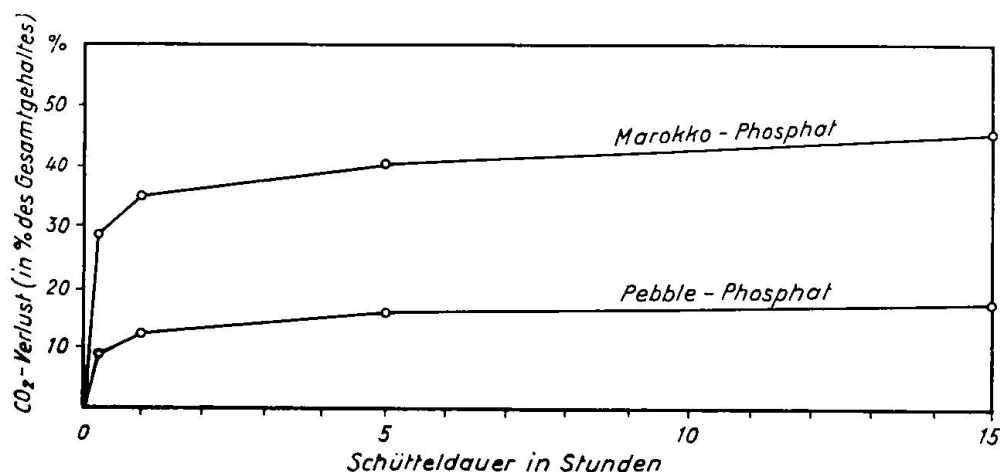


Fig. 3.  $\text{CO}_2$ -Verlustkurven der Rohphosphate Marokko und Pebble bei Behandlung mit verdünnter Essigsäure.

in Figur 3 eingezeichneten Kurven. Der Kurvenverlauf ist bei beiden Proben etwa derselbe, indem die  $\text{CO}_2$ -Werte zu Beginn der Säureeinwirkung am stärksten abnehmen, bei längerer Schütteldauer erhöhen sich die  $\text{CO}_2$ -Verluste nur noch um sehr geringe Beträge. Die beiden Phosphate zeigen jedoch deutliche Unterschiede in bezug auf die prozentualen  $\text{CO}_2$ -Verluste. Bei Marokko-Phosphat können 45%, bei Pebble-Phosphat nur 16% des gesamten  $\text{CO}_2$ -Gehaltes herausgelöst werden. Pulveraufnahmen der mit Essigsäure behandelten Proben ergeben die gleichen Apatitdiagramme, wie die unbehandelten Ausgangssubstanzen. Diese Befunde sprechen somit eher für eine Beimischung von  $\text{CaCO}_3$  zu Apatit, als für einen Einbau von C ins Apatitgitter.



Die Frage, warum nur ein Teil des wahrscheinlich vorhandenen  $\text{CaCO}_3$  durch Essigsäure gelöst wird und welches die Ursachen des unterschiedlichen Verhaltens von Marokko- und Pebble-Phosphat sind, lässt sich am besten unter Berücksichtigung verschiedener Verwachsungsarten von Apatit und  $\text{CaCO}_3$  beantworten. Da die Korngrösse von Apatit und Kalzit sicher kleiner als  $10^{-4}$  cm sein muss (mikroskopischer und röntgenographischer Befund), andererseits aber bei den Löslichkeitsversuchen Korngrössen von ca. 0,02—0,05 mm vorlagen, ist es möglich, dass durch die Säureeinwirkung nur ein Teil der vorhandenen  $\text{CaCO}_3$ -Teilchen gelöst wurde. Ferner könnte die unterschiedliche Löslichkeit des  $\text{CaCO}_3$  im Pebble- und Marokko-Phosphat durch verschiedene Verwachsungsarten von Apatit und Kalzit erklärt werden und zwar in analoger Weise, wie es schon im Zusammenhang mit den thermischen  $\text{CO}_2$ -Verlustkurven versucht worden ist. Wenn bei Marokko-Phosphat die Kalziteilchen zwischen den Korngrenzen der Apatitteilchen liegen, so ist es sehr wohl möglich, dass hier prozentual mehr  $\text{CaCO}_3$  gelöst werden kann als bei Pebble-Phosphat, wo intrakristalline Kalziteinschlüsse wahrscheinlich sind.

#### *Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse*

Die Phosphatsubstanz von Marokko-, Tunis-, Pebble- und Kola-Phosphat lässt sich röntgenographisch eindeutig als eine Kristallart mit Apatitstruktur bestimmen. Marokko-, Tunis- und Pebble-Phosphat bestehen aus kryptokristallinem, Kola-Phosphat aus makromikrokristallinem Apatit.

Zur nähern Kennzeichnung der  $\text{CO}_2$ -haltigen Rohphosphate, war es notwendig zuerst auf das Problem der sogenannten Karbonatapatite einzugehen (Teil I), wobei sich ergab, dass bei diesen Mineralien keine sicheren Angaben über die Art der  $\text{CO}_2$ -Bindung gemacht werden können. Immerhin konnte gezeigt werden, dass die Karbonatapatite offenbar nicht eine besondere Apatitvarietät mit Beteiligung von Kohlenstoff am Aufbau des Apatitgitters darstellen, sondern dass  $\text{CO}_2$  eher in Form von Kalziumkarbonat als submikroskopische Teilchen im Fluor- oder Hydroxylapatit eingelagert sind, wobei besonders die Möglichkeit von anomaler Mischkristallbildung in Betracht gezogen werden muss.

Ähnlich wie bei den sogenannten Karbonatapatiten liegen die Verhältnisse auch bei den untersuchten Rohphosphaten. Wesentlich ist besonders das Verhalten der Rohphosphate bei thermischer Behandlung: zwischen 600—1100° entweicht das vorhandene  $\text{CO}_2$  unter Bildung von

geringen Mengen CaO, welches z.T. röntgenographisch, in allen Fällen jedoch qualitativ chemisch nachweisbar ist. Deutliche strukturelle Veränderungen der Apatitsubstanz finden im Verlaufe des Glühprozesses nicht statt. Für eine Beimengung von  $\text{CaCO}_3$  sprechen insbesondere auch Löslichkeitsversuche, welche ergaben, dass ein Teil des Karbonatanteils durch schwache Säurebehandlung gelöst werden kann, ohne dass sich die Apatitstruktur merklich verändert.

Unter der Annahme, dass in den untersuchten  $\text{CO}_2$ -haltigen Rohphosphaten Kalziumkarbonat vorhanden ist, lassen sich auch gewisse Unterschiede im Verhalten von Tunis- und Marokko-Phosphat einerseits und Pebble-Phosphat andererseits durch verschiedene Verwachsungsarten von  $\text{CaCO}_3$  und Apatit erklären. Bei allen Fällen muss es sich jedoch um submikroskopisch feine Karbonatteilchen handeln, da mikroskopisch solche nicht feststellbar sind. Die leichtere  $\text{CO}_2$ -Abgabe bei den afrikanischen Phosphaten beruht offenbar auf einer nicht sehr innigen Verwachsung von Apatit und Karbonat. Dagegen verhält sich Pebble-Phosphat praktisch gleich wie die sogenannten Karbonatapatite, bei welchen wahrscheinlich gemacht wurde, dass submikroskopische Kalziteilchen innerhalb der Apatitkristalle vorhanden sind, wobei besonders die Möglichkeit einer anomalen Mischkristallbildung in Betracht zu ziehen ist. Genauere Anhaltspunkte über die Art der Verteilung der  $\text{CaCO}_3$ -Einlagerungen konnten jedoch nicht gefunden werden.

Auf Grund der vorliegenden Untersuchungsergebnisse ergeben sich für die untersuchten Rohphosphate folgende mineralogische Zusammensetzungen:

	Phosphatsubstanz	submikroskop. Beimengungen	mikroskopische Beimengungen
Tunis-Phosphat Marokko-Phosphat	kryptokristalliner Fluorapatit Teilchengröße ca. $10^{-6}$ cm	$\text{CaCO}_3$ wahrscheinl. in Form von Kalziteilchen zwisch. den Apatitkrist.	Quarz (ca. 5%) Gips
Pebble-Phosphat	kryptokristalliner Fluorapatit Teilchengröße ca. $10^{-5}$ cm	$\text{CaCO}_3$ , wahrscheinl. als intrakrist. Einschlüsse im Apatit	Quarz (ca. 10%) sehr wenig Gips
Kola-Phosphat	makro- bis mikrokristalliner Fluorapatit	—	Nephelin Augit

Die vorstehende Untersuchung wurde angeregt durch die Herren Prof. P. NIGGLI und Prof. E. BRANDENBERGER, denen ich für ihre Unterstützung vielmals danken möchte. Die Durchführung der Arbeit wurde ermöglicht durch die Gewährung eines Stipendiums der „Stiftung für Stipendien auf den Gebieten der Mineralogie, Kristallchemie, Petrographie, Lagerstättenkunde, Geophysik und deren technischen Anwendungen“.

### Literatur

1. BRANDENBERGER E. und SCHINZ H. R.: Über die Natur von Verkalkungen bei Mensch und Tier und das Verhalten der anorganischen Knochensubstanz im Falle der hauptsächlich menschlichen Knochenkrankheiten. *Helv. medica acta*, Suppl. XV zu 12 (1945).
2. FRONDEL C.: Mineralogy of the calcium phosphates in insular phosphate rock. *Amer. Mineral.* 28 (1943) 215–232.
3. HENDRICKS S. B., HILL W. L., JACOB K. D. and JEFFERSON M. E.: Structural characteristics of apatite-like substances and composition of phosphate rock and bone as determined from microscopical and x-ray diffraction examinations. *Ind. Eng. Chem.* 23 (1931) 1413–1418.
4. KLEMENT R.: Die Zusammensetzung der Knochenstützsubstanz. *Zeitschr. physiol. Chemie* 184 (1929) 132.
5. LACROIX A.: Sur la constitution mineralogique des phosphorites françaises. *Compt. rend. Ac. Sci.* 150 (1910) 1213.
6. LEHNER R.: Untersuchungen über die Wasserlöslichkeit von Hydroxylapatit im Temperaturbereich von 20–350°. *Diss. E.T.H.* 1940.
7. MCCONNELL and GRUNER J. W.: The problem of the carbonate-apatites. III. Carbonate-apatite from magnet cove, Arkansas. *Amer. Mineral.* 25 (1940) 157–167.
8. MEIGEN W.: Beiträge zur Kenntnis des kohlensauren Kalkes. *Ber. Naturf. Ges. Freiburg i.Br.*, 13 (1902) 40–94.
9. NIGGLI P. und BRANDENBERGER E.: Die Bedeutung röntgenographischer Kristallstrukturuntersuchungen für die Medizin. *Acta. Radiologica* 15 (1934) 350–362.
10. RODGERS F.: Collophane, a much neglected mineral. *Amer. J. of. Sci.* 3 (1922) 269–276.
11. RODGERS J.: Distinction between calcite and dolomite on polished surfaces. *Amer. Journ. of Sci.* 238 (1940) 788–798.
12. SCHUCHT L.: Die Fabrikation des Superphosphates (1926).

Eingegangen: 15. März 1950.