

punkt mit Natrium- und Calciumsalzen mit Chlorwasserstoff anzeigte, wurde zu dem neutralen Endproducte einer derartigen Kalktitration ein Tropfen einer verdünnten Lösung von Methylorange hinzugefügt. Schon der erste Tropfen  $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure ergab deutliche Rothfärbung. Ein gleicher entsprechender Versuch wurde mit Chlornatrium ausgeführt.

Nach diesem müssen wir zugeben, einen zureichenden Grund für die beobachtete Differenz nicht gefunden zu haben. Eine Entscheidung bezüglich der dritten Annahme muss anderweiten Untersuchungen vorbehalten werden<sup>3)</sup>.

Dresden, März 1900.

Chem. Laborat. Dr. H. Thiele.

## Ueber Phosphate.

Von L. Schucht.<sup>1)</sup>

Wer längere Zeit in der Superphosphat-Industrie thätig gewesen ist, der weiss, wie viel Interessantes und Anziehendes das Studiren der verschiedenen natürlichen Phosphate bietet; schon die Untersuchung derselben in chemischer, physikalischer und mineralogischer Hinsicht zeigt immer Neues und es ist nicht zu verstehen, weshalb man früher im Allgemeinen der Phosphatindustrie so wenig Interesse entgegenbrachte. Die Bedeutung der Phosphate steht heute ausser Zweifel; es dürfte sich daher lohnen, dieses Capitel, dessen Litteratur in geologischen Berichten, in den Bibliotheken der Hochschulen oder wissenschaftlichen Körperschaften zerstreut liegt und auch schwer zugänglich ist, zusammenfassend zu behandeln. Die Geologen v. Gümbel, Geinitz, Credner, Vater,

<sup>3)</sup> Während der Drucklegung der obigen Arbeit erfuhren wir (Centralbl. 1900, Heft 14, S. 745), dass in der That nach einer noch unveröffentlichten Untersuchung von F. W. Richards das Atomgewicht des Calcium aus dem Verhältniss  $\text{CaCl}_2 : 2 \text{ AgCl}$  zu 40,126 bestimmt wurde. Das Äquivalent des  $\text{CaCO}_3$  ist hiernach 100,13. Unter Anrechnung der in dem von uns angewandten Doppelspath quantitativ ermittelten Verunreinigungen von ca. 0,02 Proc. würde sich aus unseren für das Verhältniss  $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{CaCO}_3$  (das Verhältniss  $2 \text{ AgCl} : \text{CaCO}_3$  giebt, wie wegen der Löslichkeit des Chlorsilbers zu erwarten, einen um geringes höhern Werth) gefundenen Werthen das Äquivalent  $\text{CaCO}_3$  zu 100,19 berechnen. Berücksichtigt man noch, dass unser Doppelspath Spuren von Strontian enthielt und dass mit unseren Untersuchungen eine Atomgewichtsbestimmung natürlich nicht beabsichtigt war, so muss wohl die Übereinstimmung der auf so verschiedenen Wegen gefundenen Zahlen als eine überraschend gute bezeichnet werden.

Dresden, den 23. April 1900.

<sup>1)</sup> Vortrag, gehalten im oberrheinischen Bezirksverein.

ferner Meyn, Gruner, Reidemeister, Schwackhöfer u. A. haben sich um die Kenntniss der Phosphate verdient gemacht, die Bedeutung der letzteren lässt sich in dem Ausspruche des Geologen Elie de Beaumont zusammenfassen: „Was der Industrie die Kohle, das ist das Phosphat der Landwirthschaft.“

In seiner Hauptmenge findet das Phosphat, durch Aufschliessen mit Schwefelsäure in lösliche Formen, in das „Superphosphat“ übergeführt, in der Landwirthschaft als das vornehmste Düngemittel Verwendung, weiter stellt man aus ihm noch Phosphorsäure, phosphorsaure Salze und Phosphor her. Die Superphosphat-Fabrikation nahm früher in der chemischen Grossindustrie nicht den Platz ein, der ihr gebührte; man sah sie als minderwerthig an, obwohl sie als Consumentin von Schwefelsäure willkommen war. I. J. 1850 auf Anregung von J. v. Liebig bei uns entstanden, steigerte sie wohl von Jahr zu Jahr ihre Production — heute verarbeiten 90 deutsche Düngerfabriken jährlich 30 000 Wagons Phosphat, d. i. ein Güterzug von einer Länge von Mannheim bis Basel —, aber sie litt von Anfang an darunter, dass sie zum grossen Theile nicht wissenschaftlich, sondern Liebig's Sinne entgegen, handwerksmässig betrieben wurde; daher das geringe Ansehen, das dieser Industriezweig bis vor noch nicht sehr langer Zeit in der chemischen Welt genoss. Er nahm erst einen Aufschwung in dieser Hinsicht, als die ursprünglichen guten Rohmaterialien, wie die Knochenphosphate und Guanos, nicht mehr ausreichten, und man sich den mineralischen Phosphaten zuwenden musste, die man vorher zur Verarbeitung wegen der grösseren Schwierigkeit derselben nicht herangezogen hatte. Der nicht chemisch gebildete Praktiker, der Empiriker von früher, würde heute rathlos dastehen und die sich ihm entgegenstellenden Schwierigkeiten, welche noch täglich wachsen, nicht zu überwinden wissen; seitdem der Chemiker ihn aber abgelöst hat, sind Fortschritte zu verzeichnen. Wir können heute von einer „Superphosphat-“ oder sagen wir „Phosphat-industrie“ als von einem mächtigen blühenden Zweige der chemischen Grossindustrie sprechen. Nicht aber das Superphosphat, auch nicht die anderen Fabrikate aus dem Phosphat sollen uns heute beschäftigen, sondern das interessante Rohmaterial, das Phosphat selbst.

Was die Entstehung desselben anbetrifft, so rührt die Phosphorsäure theils von mikroskopischen Apatitkörperchen her, die in den meisten Gesteinen und Schichten vorkommen, theils von Excrementen von Thieren wie auch von den Skeletten todter Thier-

körper. Die Linguliden, d. s. den Muscheln ähnliche Weichthiere, die schon im Kambrium auftretenden Vertreter einer später sehr formenreichen Thierklasse, der Brachiopoden, hatten hornig-kalkige Schalen mit verhältnissmässig viel Phosphorsäure. In späterer Zeit sind es die Wirbelthiere, zuerst die Fische, später die Saurier (*Ichthyosaurus*, *Pleiosaurus*) und zuletzt die Vögel (diese im Jura) und Säugethiere, deren Skelette die Quellen für Phosphatanreicherungen darstellen. Dementsprechend können Phosphate in allen Formationen auftreten, aber in grösseren Mengen konnten sie sich doch nur unter besonders günstigen Umständen ansammeln.

Durch Lösung der Phosphorsäure mittels kohlensäurehaltigem Wasser, Überführung desselben und Anhäufung in einem umgebenden oder unterliegenden umsetzbaren Gestein entstanden die Phosphatlager. Da, wo die Phosphorsäurelösungen Kalk, Eisenoxyd oder Thonerde antrafen, bildete sich phosphorsaurer Kalk, phosphorsaures Eisenoxyd oder phosphorsaure Thonerde. Auch auf schon bestehenden Phosphatschichten oder unzersetzbarem Gestein fiel phosphorsaurer Kalk nieder, sobald die freie Kohlensäure, sein Lösungsmittel, entwichen war; dieses Phosphat ist sehr oft von einer besonderen Form, Zusammensetzung und Beschaffenheit, wie z. B. der glasartige Staffelit zeigt. — Knollenform trat ein, wenn Phosphorsäure nur einzelne Theile des Gesteins zersetzt hatte, die dann gewaschen und auch wohl gewandert sind.

Der Apatit stellt das erste aus dem glühenden Gesteinsmagma der Erde herauskrystallisirte Phosphat dar; seine Krystallform ist die hexagonale Säule; meist kommt er aber in blättriger krystallinischer Form oder in dichten derben Massen vor, wie im Basalt vom Rossberge bei Darmstadt und in anderen Basalten. Die Phosphatbildungen seien an zwei Beispielen erläutert. Im Thale der Lahn und Dill findet sich ein sog. Schalstein, der sich aus Diabas, einem Augitfeldspath, durch Verwitterung gebildet hat und bis 6 Proc.  $P_2O_5$  enthält. Dieser Schalstein ist ausgelaugt worden, wonach er eine thonige Beschaffenheit annahm. Die Phosphorsäurelösung ist auf unterliegenden Kalkstein gesickert und die Bildung von phosphorsaurem Kalk ist vor sich gegangen. Floss die Lösung in Hohlräume, so bildeten sich sog. Nester. Interessanter noch ist folgende Entstehungsweise: In Podolien und Bessarabien wird ein Phosphorit gegraben, welcher die Kugelgestalt bis zu Kindskopfgrösse hat. Es waren dies anfangs Pyritkugeln, die nach und nach

durch infiltrirende Lösung von kohlensaurem Kalk in Calcit umgewandelt wurden; die in der Nähe dieser Lager aufgefundenen Kugelfragmente von Calcit mit einem Pyritkern bezeugen es. Diese Calcitkugeln sind nun durch eine Lösung von Phosphorsäure, die aus dem überliegenden silurischen apatithaltigen Thonschiefer stammt, allmählich in Phosphat umgewandelt worden, indem sich von aussen nach innen concentrische Kugelschalen von phosphorsaurem Kalk bildeten. Der unangegriffene Calcitkern wurde immer kleiner, bis er schliesslich, wenn die Kugel vollständig infiltrirt war, ganz verschwand; Reste von Pyrit und Calcit sind aber noch mitunter deutlich zu erkennen. Parallel mit dieser Umsetzung schritt auch die Contraction und hierdurch die Änderung im Gefüge gleichmässig fort bis ins Innere, von wo aus mehr oder weniger deutliche Strahlen ausgehen. Die Contraction ist folgendermaassen zu erklären:  $10 \text{ Th. } CaCO_3$  geben  $1 \text{ Th. } (3Ca_3P_2O_8 + CaFl_2)$

10 . 100	-	3 . 310	+ 78
1000	-	1008	

Die mittlere Dichte des Calcits ist = 2,65, die des Phosphorits = 3,15. Berechnet man aus dem Atomgewicht und der Dichte die Volumina, so erhalten wir

$$\frac{1000}{2,65} = 377,4 \text{ und } \frac{1008}{3,15} = 320,0;$$

d. h. es verhält sich das Volumen des Calcits zu dem des Phosphorits wie 377,4 : 320,0 oder wie 100 : 84,8. Es wurden also aus 100 Vol. Calcit 84,8 Vol. Phosphorit. Aus der Härte des Calcits 3 ist die Härte 4 geworden.

Ehe wir auf die Fundorte der Phosphate eingehen, dürfte es angebracht sein, die Bezeichnungen Koprolithen, Phosphorite und Phosphate zu erklären, da hier etwas Verwirrung herrscht. Phosphat ist der allgemeine Ausdruck für alle in der Natur vorkommenden phosphorsauren Verbindungen; dieser Ausdruck nimmt Bezug auf die chemische Zusammensetzung. Die Koprolithen hat man unterschieden in echte und Pseudokoprolithen; erstere sind, wie die Übersetzung besagt, die versteinerten Excremente der Saurier in Gestalt eines spiralig gewundenen Lärchenzapfens von 5—8 cm Länge. Die Pseudokoprolithen sollen Phosphate in den Koprolithen ähnlicher Knollenform bedeuten, man nannte sie aber später zum besseren Unterschiede von den eigentlichen Koprolithen Phosphorite. Diesen Namen hatte schon Werner gebraucht, ehe die Phosphorsäure aufgefunden war und er bezog sich auf das starke Phosphoresciren fein pulverisirter Minerale beim Erhitzen; zufällig waren es gerade phosphorsäurehaltige Mineralien, die diese Eigenschaft zeigen (Lahnphosphorite,

Apatit, Estremaduraphosphat, russischer Phosphorit). Manche sagen allerdings: „Alle Phosphate, die ihre Phosphorsäure aus Skeletten von Thieren erhalten, nennt man zweckmässig Phosphorite, diejenigen mineralischen Ursprungs Phosphate“; diese Unterscheidung hat wenig Anklang gefunden, denn man sagt z. B. heute noch ausdrücklich „Lahnphosphorit“, wo es doch hiernach „Lahnphosphat“ heissen müsste. Die allgemeine Ansicht geht dahin, dass als Collectivname „Phosphat“ zu gebrauchen ist; Phosphorite sind speciell Phosphate in knolliger Form.

Die Fundorte der Phosphate erstrecken sich über die ganze Erde; hauptsächlich treffen wir sie in Nordamerika, auf den Westindischen Inseln, in Frankreich, Belgien, Norwegen, Russland und in Spanien. Die Phosphatablagerungen in Deutschland sind nicht bedeutend und neue Untersuchungen der geologischen Schichten haben zu wesentlichen Resultaten nicht geführt. Zeigen in Spanien sog. Leitpflanzen Phosphoritgänge an (eine phosphorsäuredürstige Winde „Convolutus althaeoides“), so hat man bei uns beobachtet, dass ein Fossil „Spongia phosphoritica“ auf Phosphoritlager hinweist; man fand diesen Parasit stets an der Oberfläche der Lager als weisse bis gelbliche algenartige Fäden bis zu 1 mm Stärke, oft mit wurzelförmigen Verzweigungen, die in den Phosphorit mehr oder weniger eingreifen. (Phosphorite der subhercynischen Zone, auch von Podolien.)

Die wichtigsten Phosphatlagerstätten in Deutschland finden sich im Lahnthale; das Phosphat findet sich hier in Nieren, stalaktitisch, als Überzug und als Bindemittel von Breccien, auch in ausgedehnten Nestern und dünnen Lagen. Seine Farbe ist meist gelblichbraun, sein Gefüge ist schalig, dicht, zellig, porös, erdig und schiefrig. Manche Stücke besitzen einen wachsähnlichen Überzug, meist von spargelgrüner Farbe; derselbe besteht aus einem Phosphat, Staffelit genannt, mit 40 Proc.  $P_2O_5$ . Die Mächtigkeit der Hauptvorkommnisse betrug bis zu 1 m. Die ersten Funde datiren von 1864 in Limburg; die besseren Lager sind schon längst erschöpft und das übrig gebliebene, stark eisen- und thonhaltige Material findet nur sehr beschränkte Verwendung, aber nicht mehr zu Superphosphat. Der Lahnphosphorit hat nicht die Hoffnungen erfüllt, die auf ihn gesetzt wurden. 1870 betrug die Förderung noch 2600 t, 1871 3400 t; sie ist seitdem aber immer mehr zurückgegangen, und es liegt dieses Geschäft jetzt ganz darnieder.

In Norddeutschland beschränkt sich die Verbreitung von Phosphoritvorkommnissen

wesentlich auf zwei Gebiete, eine dem Südufer der Ostsee entlang laufende baltische Zone und ein das nördliche Vorland des Harzes umfassendes Areal, die subhercynische Zone. Erstere Zone erstreckt sich vom Innern Ostpreussens aus in westlicher Richtung über Königsberg und das Samland durch Pommern und Mecklenburg hindurch bis nach Holstein hinein. Innerhalb dieser Zone haben sich nach Credner bis jetzt phosphoritführend erwiesen: Alluvium, Diluvium, Tertiär, Kreide und Dogger. Die phosphoritführenden Schichten der subhercynischen Zone sind: Diluvium, Tertiär, Kreide und Jura.

Von all diesen Phosphatlagern sind nur die Phosphorite von Helmstedt, Harzburg-Oker und Zilly bei Halberstadt zur technischen Verwerthung gelangt, weniger für Superphosphat als vielmehr für Präcipitat. Diese Phosphorite sind mannigfach gestaltete, meist unregelmässig knollige oder nierenförmige oder auch walzenförmige Concretionen von schwärzlich grüner und dunkelbrauner Farbe. Die Schichtdicke betrug bis 30 cm und die Phosphorite enthielten 36—42 Proc.  $Ca_3P_2O_8$ , 5—12 Proc.  $CaCO_3$ , 3—5 Proc.  $Fe_2O_3 + Al_2O_3$  und 38—42 Proc. in HCl Unlösliches.

Die übrigen Phosphoritvorkommnisse in Deutschland bieten nur wissenschaftliches Interesse. So finden wir bei Hörde in Westfalen phosphorsaurer Kalk als schwarzen Phosphorschiefer in der Steinkohlenformation. In den ältesten Schichten des Jura, im Lias, in dem sich die ersten echten Koprolithen fanden, kommen Phosphorite, bei Banz bei Bamberg und bei Boll bei Göppingen in Württemberg vor, ferner bei Delme in Elsass-Lothringen mit 33—44 Proc.  $Ca_3P_2O_8$  neben 13—20 Proc.  $(FeAl)PO_4$ . Im mittleren Jura oder Dogger sind Phosphorite am reichlichsten in den grünen Oolithkalen zu treffen, so in Bayern auf dem Erzberge bei Amberg und in Königshütte in der Oberpfalz. Spärlich sind Knollenphosphate in den Ornamenten von Rabenstein und Weischenfeld bei Bayreuth vorhanden, sowie im badi-schen Jura.

Die bis jetzt aufgefundenen Phosphate der Trias und zwar des obersten Keuper-sandsteins liegen im sog. Bonebed, d. i. eine etwa 10 cm mächtige Schicht von Sandstein und Schieferthon, welche oft dermaassen mit Zähnen, Knochen und Koprolithen von Sauriern, mit Schuppen, Gräten und Zähnen von Fischen durchsetzt ist, dass sie eineförmliche Knochenbreccie bildet. Das Bonebed findet sich bei uns hauptsächlich in Württemberg.

[Schluss folgt.]