

NOTIZEN

Zur Kristallstruktur der gemischten Phosphat/Sulfat-Fluorapatite

On the Crystal Structure of Mixed Phosphate/Sulfate Fluoroapatites

M. C. Apella und E. J. Baran*

Cátedra de Química Inorgánica,
Facultad de Ciencias Exactas,
Universidad Nacional de La Plata,
1900-La Plata, Argentinien

Z. Naturforsch. **36b**, 644–645 (1981);
eingegangen am 26. Februar 1981

Phosphate-Sulfate-Apatites, Crystal Data,
Structural Behaviour

It is shown that the apatite phases of composition $\text{Ca}_{10-x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_6-x(\text{SO}_4)_x\text{F}_2$ crystallize in a monoclinic unit cell, which is related to those of pure fluoroapatite by doubling the b -parameter. Some comparisons with related systems are made and a possible explanation for the origin of the small monoclinic distortion is advanced.

Vor kurzem haben wir die Substitution von Phosphat- durch Sulfat-Ionen im Fluorapatit-Gitter untersucht [1]. Ausgehend von reinem $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ kann man eine schrittweise Substitution von Phosphat- durch Sulfat-Ionen, unter gleichzeitigem Ersatz eines Teiles des Calciums durch Natrium, durchführen. Dabei entstehen Apatit-Phasen der allgemeinen Formel $\text{Ca}_{10-x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_6-x(\text{SO}_4)_x\text{F}_2$.

Die früher durchgeführte röntgenographische Untersuchung hat gezeigt, daß diese Phasen als „pseudo-hexagonal“ zu bezeichnen sind. Die Pulverdiagramme liefern nämlich einen deutlichen Beweis für die Verzerrung der Kristallgitter, da sich einige der auftretenden Reflexe nicht hexagonal indizieren lassen [1].

Wir haben jetzt versucht, die reelle Symmetrie der Elementarzelle dieser Apatite zu bestimmen, sowie weitere Einsicht über die Natur der Gitterverzerrung zu bekommen. Dabei konnte festgestellt werden, daß sich alle Röntgeninterferenzen der gemischten Phosphat/Sulfat-Apatite monoklin indizieren lassen, wobei zwischen der „pseudo-hexagonalen“ und der monoklinen Elementarzelle folgende Beziehungen bestehen:

$$a_m \approx a_h \quad b_m = 2 a_h \quad c_m = c_h \quad \text{und} \quad \gamma \approx 120^\circ$$

während für die Millerschen Indizes $h_m = h_h$, $k_m = 2 k_h$ und $l_m = l_h$ gilt.

Wenn der Übergang von der hexagonalen zur monoklinen Symmetrie nur durch Verdopplung einer der Gitterkonstanten stattfindet, müssen sich die Pulverdiagramme beider Formen lediglich durch das Auftreten von Überstruktur-Reflexen unterscheiden. Ein Vergleich der Pulverdiagramme des reinen $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ mit denjenigen der gemischten Phasen zeigt, daß solche Überstruktur-Reflexe als mittelstarke bis starke Interferenzen in der Umgebung der (202)-, (211)- und (111)-Linien erscheinen (vgl. auch [1]) und zusätzlich auch noch einige ganz schwache neue Linien im Bereich $2\theta > 35^\circ$ hinzukommen.

Im Prinzip müßte man für jede hexagonale Linie bis zu sechs Linien im monoklinen Fall finden; somit könnte man viel kompliziertere Pulverdiagramme erwarten. Die Tatsache, daß dies nicht eintritt, ist ein deutlicher Beweis, daß die Symmetrierniedrigung von nur geringer Bedeutung ist, und rechtfertigt unseren früheren Vorschlag in dem Sinne, daß die Gitter praktisch noch als hexagonal zu betrachten sind.

Bei einer nur ganz geringen Verzerrung fallen fast alle monoklinen Reflexe, die von einer gegebenen hexagonalen Linie stammen, praktisch im gleichen 2θ -Bereich zusammen, und die Linienaufspaltung wird nicht ersichtlich. Unter dieser Annahme läßt sich auch die auffallende Verbreiterung einiger der Röntgenreflexe gut erklären.

Die Auswertung der Pulverdiagramme unter Annahme monokliner Symmetrie zeigte, daß innerhalb der angenommenen Fehlergrenzen alle Phasen praktisch gleiche Gitterkonstanten besitzen und zwar:

$$\begin{aligned} a &= 9,50 \pm 0,01 \text{ \AA}; \\ b &= 18,80 \pm 0,02 \text{ \AA}; \\ c &= 6,90 \pm 0,01 \text{ \AA}; \\ \gamma &= 120,0 \pm 0,5^\circ. \end{aligned}$$

Auch die nicht verzerrten Phasen $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, $\text{Ca}_9\text{Na}(\text{PO}_4)_5(\text{SO}_4)\text{F}_2$ und $\text{Ca}_4\text{Na}_6(\text{SO}_4)_6\text{F}_2$ [1], lassen sich mit diesen Gitterkonstanten ähnlich indizieren, ein Ergebnis, welches besonders interessant ist, da es zeigt, daß alle diese Apatit-Phasen praktisch gleich große Elementarzellen besitzen. Bei hexagonaler Indizierung, dagegen, weist reiner Fluor-sulfat-Apatit auffallenderweise etwas größere Gitterkonstanten auf [1, 2], eine Tatsache, die an Hand der Ionenradien nicht einfach zu rechtfertigen war [1].

Alle besprochenen Ergebnisse zeigen, daß das kristallchemische Verhalten dieser Phosphat-Sulfat-Apatitphasen demjenigen von $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ [3] und der A-Typ-Carbonatapatite [4] ähnelt.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. J. Baran.
0340-5087/81/0500-0644/\$ 01.00/0

Im Falle des stöchiometrischen Chlorapatits ergibt sich die Symmetrierniedrigung durch die geordnete Verteilung der Chlorid-Ionen entlang der pseudo-hexagonalen Achse, wobei die Spiegelebene der hexagonalen Struktur in eine Gleitspiegelebene der monoklinen Struktur übergeht und gleichzeitig die Verdopplung einer der Gitterkonstanten stattfindet [3].

Bei den fast stöchiometrischen Carbonat-Apatiten des A-Typs (Substitution von CO_3^{2-} -Ionen auf den Fluorid-Plätzen, $\text{M}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3\Box$), entsteht eine ähnliche Überstrukturzelle durch geordnete Verteilung der Carbonat-Ionen und der Lücken entlang der pseudo-hexagonalen Achse [4].

Die Raumgruppe dieser beiden monoklinen Strukturen ist $\text{P}2_1/\text{b}$ [3, 4]. Auch die bei den hier untersuchten Phasen indizierten Reflexionen erfüllen die Auslöschungsbedingungen dieser Raumgruppe, obwohl aber andere mögliche Raumgruppen nicht mit absoluter Sicherheit auszuschließen sind.

Es ist also sehr wahrscheinlich, daß auch bei den $\text{Ca}_{10-x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SO}_4)_x\text{F}_2$ -Apatiten die beobachtete Symmetrierniedrigung einen ähnlichen Ursprung hat; d.h., durch eine besondere Anordnung der Ionen im Gitter stattfindet. Die geordnete Phase muß aber in diesen Fällen zwangsläufig einen anderen Ursprung haben. Hier müssen nämlich entweder die Kationen (Ca^{2+} und Na^+) oder die tetraedrischen Anionen (SO_4^{2-} und PO_4^{3-}), oder beide Ionensorten in geordneter Weise verteilt werden.

Um eine endgültige Entscheidung über diesen Aspekt zu treffen, müßte man Einkristallmessungen durchführen, die aber wahrscheinlich nicht möglich sein werden, da die Züchtung von Einkristallen der gemischten Phosphat/Sulfat-Apatite sehr fragwürdig erscheint.

Auf alle Fälle bilden die hier untersuchten Phasen das erste bekannte Beispiel für eine Überstrukturordnung im Apatit-Gitter, welche durch eine geordnete Verteilung von Bauelementen verursacht wird, die nicht auf der pseudo-hexagonalen Achse liegen.

Experimentelles

Die Proben wurden durch Festkörperreaktionen geeigneter Gemische von CaF_2 , CaSO_4 , Na_2SO_4 und $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, wie bereits früher beschrieben [1], erhalten.

Die Pulverdiagramme wurden mit einer Apparatur der Fa. Philips (Typ PW 1010) unter Anwendung von Cu-K_α -Strahlung (Ni-Filter) erhalten. Als Eichsubstanz diente NaCl . Die Auswertung der Diagramme erfolgte mit einer modifizierten Form des Programms PIRUM von Werner [5] an einem IBM-360-Computer.

Dieses Forschungsprojekt wird mit Unterstützung der CIC-Provincia de Buenos Aires, sowie mit Beihilfe des CONICET und der SECYT durchgeführt. Unser besonderer Dank gilt Herrn Dr. O. E. Piro für zahlreiche Diskussionen und Anregungen.

[1] M. C. Apella u. E. J. Baran, Z. Naturforsch. **34b**, 1124 (1979).

[2] P. Dihn u. R. Klement, Z. Elektrochem. **48**, 331 (1942).

[3] P. E. Mackie, J. C. Elliot u. R. A. Young, Acta Crystallogr. **B 28**, 1840 (1972).

[4] G. Bonel, Ann. Chim. **7**, 65 (1972).

[5] P. E. Werner, Ark. Kemi **31**, 513 (1969).