

stabile Flüssigkeit. Ihre Tensionen und die Elementaranalyse entsprechen den Werten für *Trimethylwismut*.

241.1 mg (1.137 mMol) farbloses Destillat. Seine Tensionen sind in Tab. 5 wiedergegeben.

Tab. 5. Tensionen von Wismuttrihydrid (Bismutan)

| | | | | | | |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|-----------|
| t [°C] | -116.1 | -113.0 | -108.1 | -104.9 | -100.9 | |
| p gef. [Torr] | 0.102 | 0.162 | 0.271 | 0.392 | 0.640 | |
| p ber. [Torr] | 0.111 | 0.162 | 0.283 | 0.402 | 0.610 | |
| t [°C] | -96.2 | -93.2 | -88.4 | -83.6 | -78.3 | |
| p gef. [Torr] | 0.933 | 1.262 | 1.970 | 2.981 | 4.622 | |
| p ber. [Torr] | 0.972 | 1.290 | 2.002 | 3.031 | 4.679 | |
| t [°C] | -70.1 | -62.7 | -53.5 | -49.1 | -43.4 | +16.8 |
| p gef. [Torr] | 8.420 | 14.826 | 27.015 | 36.212 | 48.730 | extrapol. |
| p ber. [Torr] | 8.788 | 14.800 | 27.015 | 35.408 | 49.502 | 760 |

Aus den Werten für -113.0 und -53.5° berechnen sich die im Bereich von -116 bis -43° gültige Dampfdruckgleichung $\log p[\text{Torr}] = -1314.2/T + 7.4146$ und die molare Verdampfungsenthalpie von 6011.3 [cal/Mol].

Beim Erwärmen im Bombenrohr auf Raumtemperatur verdampft die farblose Flüssigkeit zunächst ohne Zersetzung, nach einigen Minuten oder Sekunden (je nach Reinheit der Glasoberfläche) bildet sich ein sich immer mehr ausbreitender Wismutspiegel, bezeichnenderweise aber nie an der (sehr sauberen) Abschmelzstelle.



Verhältnis $\text{BiCH}_3\text{H}_2 : \text{Bi}(\text{CH}_3)_3 : \text{BiH}_3 = 1.721 : 0.582 : 1.137 = 3 : 1.01 : 1.98$.

ROBERT KLEMENT und ROBERT HARTH

Das Verhalten von tertiären Erdalkaliphosphaten, -arsenaten und -vanadaten in geschmolzenen Halogeniden

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München
(Eingegangen am 3. Januar 1961)

Herrn Professor E. Wiberg zum 60. Geburtstag gewidmet

Aus Lösungen von tertiären Erdalkaliphosphaten, -arsenaten und -vanadaten in geschmolzenem NaCl bzw. NaBr scheiden sich entsprechende Halogenapatite $\text{Me}_3(\text{XO}_4)_2\text{Y}$ ab, mit Ausnahme von $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$, das mit NaBr nicht reagiert. Aus entsprechenden Schmelzen mit NaJ entstehen *keine Jodapatite*, sondern Apatite der Formel $\text{NaMe}_4(\text{XO}_4)_3$ mit Ausnahme von Strontium- und Bariumarsenat und -vanadat. — Aus Lösungen des tertiären Bariumphosphats, -arsenats und -vanadats in geschmolzenem BaCl_2 werden Chlorapatite, in BaJ_2 „Wagnerite“ $\text{Ba}_2(\text{XO}_4)\text{J}$ und *keine Jodapatite* erhalten, während in BaBr_2 bei Phosphat und Arsenat Bromapatit und bei Vanadat „Bromwagnerit“ entsteht.

Der „Betrüger“ unter den Mineralen, der Apatit (von ἀπατᾶν betrügen, täuschen), hat bekanntlich ein Kristallgitter, das außerordentlich tolerant gegenüber diadochem

Ersatz ist. Hierfür gibt es zahlreiche Beispiele aus dem Mineralreich und noch mehr aus synthetischen Versuchen¹⁾. Das Gitter des Apatits läßt sich also selbst weitgehend dadurch „betrügen“, daß die Bausteine $\text{Me}^{2\oplus}$, X und Y in der allgemeinen Formel $\text{Me}_5(\text{XO}_4)_3\text{Y}$ von der verschiedensten Art sein können; nur der Sauerstoff hat sich bisher durch kein anderes Element ersetzen lassen. Es ist sogar möglich, daß die Plätze der Y-Ionen im Gitter leer bleiben können, wenn an die Stelle eines $\text{Me}^{2\oplus}$ ein Na-Ion tritt²⁾. Nur gegen den Eintritt des Jods in die Y-Plätze hat sich das Apatitgitter bisher nahezu erfolgreich gesträubt, und Jodapatite sind erst in jüngster Zeit in den Beispielen $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{J}$ und $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{J}$ bekannt geworden³⁾. Dabei hat es nicht an Versuchen gefehlt, schon früher Jodapatit in der Natur nachzuweisen⁴⁾ oder künstlich herzustellen⁵⁾, jedoch sind besonders die Mitteilungen von DITTE in dieser Hinsicht stark anzuzweifeln.

Wir haben systematisch das Verhalten von tertiären Phosphaten, Arsenaten und Vanadaten der Erdalkalimetalle (Ca, Sr und Ba) in geschmolzenem Natriumchlorid, -bromid und -jodid untersucht, weil besonders nach den Angaben von DITTE⁵⁾ hierbei Halogenapatite entstehen sollen. (Über die entsprechenden Versuche mit Bleiverbindungen wird gesondert berichtet werden.) Außerdem sind Schmelzversuche mit dem tertiären Phosphat, Arsenat und Vanadat des Bariums in Bariumhalogeniden angestellt worden.

Wenn ein Gemisch aus den Erdalkalisalzen mit NaCl bzw. NaBr im Gewichtsverhältnis 1:50 geschmolzen und dann langsam abgekühlt wird, so erhält man nach dem Auflösen des Alkalihalogenids in Wasser (bei NaBr gelegentlich auch in Methanol) meist in kleinen Nadeln kristallisierte Halogenapatite (s. Tab. 1). Allein Bariumvanadat reagiert nicht mit NaBr und wird als solches zurückgewonnen. Zur Kennzeichnung sind die isolierten Apatite analysiert und röntgenographisch nach dem Pulververfahren geprüft worden (s. Tab. 1). Von einigen sind die Gitterkonstanten auf Grund asymmetrischer Pulveraufnahmen berechnet worden (s. Tab. 2). Bei diesen liegt das Achsenverhältnis c/a bei den für Apatite üblichen Werten.

Ein gänzlich anderes Verhalten zeigen die gleichen Erdalkaliverbindungen gegenüber geschmolzenem NaJ. In keinem Falle bildet sich ein Jodapatit der allgemeinen Formel $\text{Me}_5(\text{XO}_4)_3\text{J}$. Dennoch weisen einige der erhaltenen Stoffe, insbesondere die aus $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ bzw. aus $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ stammenden, unter dem Mikroskop den bekannten Habitus der synthetischen Apatite auf, und das Pulverdiagramm ähnelt ganz dem der Apatite. Wie aber die Analyse zeigt, handelt es sich um die von MERKER und WOND-RATSCHEK²⁾ beschriebenen Typen der natriumhaltigen Apatite mit freien Y-Plätzen (siehe Tab. 1). Es gelingt also nicht, auf analoge Weise wie bei Chlor- bzw. Bromapatiten zu Jodapatiten der Erdalkalimetalle zu gelangen, und es erscheint erneut sehr unwahrscheinlich, daß derartige Verbindungen überhaupt existent sein können

¹⁾ J. R. VAN WAZER, *Phosphorus and its Compounds*, Vol. I, S. 530, Interscience Publ., New York 1958; F. PASCHER, *Dissertat. Univ. München* 1959.

²⁾ L. MERKER und H. WOND-RATSCHEK, *Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt. A* **109**, 110 [1957].

³⁾ L. MERKER und H. WOND-RATSCHEK, *Z. anorg. allg. Chem.* **300**, 41 [1959].

⁴⁾ E. WILKE-DÖRFURT, J. BECK und G. PLEPP, *Z. anorg. allg. Chem.* **172**, 344 [1928].

⁵⁾ A. DITTE, a) C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **94**, 1594 [1882], b) *Ann. Chim. Physique* [6] **8**, 502 [1886].

Tab. 1. Das Verhalten von Erdalkaliphosphaten, -arsenaten und -vanadaten in geschmolzenen Natriumhalogeniden

| Erdalkalisalz | Natrium- halogenid | Röntgenograph. Befund | Analytischer Befund*) | | | |
|--|-----------------------|---|---|-------------------|-----------|------|
| | | | Me ₂ [⊕] : | XO ₄ : | Y bzw. Na | |
| Ca ₃ (PO ₄) ₂ | NaCl | Apatit | 5 | 3.10 | 0.80 **) | |
| Ca ₃ (AsO ₄) ₂ | | | 5 | 3.01 | 1.00 | |
| Ca ₃ (VO ₄) ₂ | | | 5 | 2.94 | 0.91 | |
| Sr ₃ (PO ₄) ₂ | | | 5 | 3.01 | 0.95 | |
| Sr ₃ (AsO ₄) ₂ | | | 5 | 2.96 | 1.02 | |
| Sr ₃ (VO ₄) ₂ | | | 5 | 3.02 | 1.00 | |
| Ba ₃ (PO ₄) ₂ | | | 5 | 3.02 | 1.00 | |
| Ba ₃ (AsO ₄) ₂ | | | 5 | 2.99 | 1.03 | |
| Ba ₃ (VO ₄) ₂ | | | 5 | 3.02 | 1.05 | |
| Ca ₃ (PO ₄) ₂ | NaBr | Apatit Me ₃ (XO ₄) ₃ Y | 5 | 3.03 | 0.50 **) | |
| Ca ₃ (AsO ₄) ₂ | | | 5 | 2.98 | 0.53 **) | |
| Ca ₃ (VO ₄) ₂ | | | 5 | 2.93 | 0.87 | |
| Sr ₃ (PO ₄) ₂ | | | 5 | 3.04 | 0.97 | |
| Sr ₃ (AsO ₄) ₂ | | | 5 | 2.99 | 0.95 | |
| Sr ₃ (VO ₄) ₂ | | | 5 | 3.04 | 0.93 | |
| Ba ₃ (PO ₄) ₂ | | | 5 | 3.00 | 0.95 | |
| Ba ₃ (AsO ₄) ₂ | | | 5 | 3.03 | 1.02 | |
| Ba ₃ (VO ₄) ₂ | | | Ba ₃ (VO ₄) ₂ | — | — | — |
| Ca ₃ (PO ₄) ₂ | NaJ | Apatit NaMe ₄ (XO ₄) ₃ | 4 | 2.91 | 0.90 | |
| Ca ₃ (AsO ₄) ₂ | | | 4 | 2.86 | 0.74 ***) | |
| Ca ₃ (VO ₄) ₂ | | | 4 | 2.83 | 0.80 ***) | |
| Sr ₃ (PO ₄) ₂ | | | 4 | 2.80 | 0.96 | |
| Sr ₃ (AsO ₄) ₂ | | | Sr ₃ (AsO ₄) ₂ | — | — | — |
| Sr ₃ (VO ₄) ₂ | | | Sr ₃ (VO ₄) ₂ | — | — | — |
| Ba ₃ (PO ₄) ₂ | | | NaBa ₄ (PO ₄) ₃ | 4 | 2.94 | 1.02 |
| Ba ₃ (AsO ₄) ₂ | | | Ba ₃ (AsO ₄) ₂ | — | — | — |
| Ba ₃ (VO ₄) ₂ | | | Ba ₃ (VO ₄) ₂ | — | — | — |

*) Die einzelnen Analysendaten können der Diplom- und Doktorarbeit von R. HARTH, Univ. München 1959 und 1961, entnommen werden.

**) Es ist nicht auszuschließen, daß hier Gemische von Halogenapatit mit Natriumapatit NaCa₄(XO₄)₃ vorliegen.

***) In diesen Fällen besteht die Möglichkeit der Beimischung von Hydroxylapatit.

(siehe unten). Es sei noch bemerkt, daß sowohl Strontiumarsenat als auch -vanadat ebenso wie die entsprechenden Bariumverbindungen überhaupt nicht mit geschmolzenem NaJ reagieren, sondern unverändert aus der Schmelze zurückgewonnen werden.

Es ist auch das Verhalten des tertiären Bariumphosphats, -arsenats und -vanadats gegen geschmolzenes Bariumchlorid, -bromid und -jodid geprüft worden. Mit BaCl₂ entstehen die entsprechenden Chlorapatite, während mit BaBr₂ nur Phosphat und Arsenat zu Bromapatit reagieren. Bariumvanadat bildet mit BaBr₂ ebenso wie die drei tertiären Bariumsalze mit BaJ₂ einen anderen Typ aus, nämlich den des Wagnerits (s. Tab. 3), wie er sich aus der Analyse der kristallisierten Stoffe klar ergibt. Die Pulverdiagramme dieser Stoffe sind von denen der Apatite deutlich verschieden, und die mikroskopisch kleinen Kristalle haben ein ganz anderes Aussehen als die synthetischen Apatite.

Tab. 2. Gitterkonstanten einiger Halogenapatite in Å *)

| Stoff | Radius des Erdalkali-Ions nach GOLDSCHMIDT | a | c | c/a |
|---|--|-------|------|-------|
| $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (zum Vergleich) | 1.06 | 9.38 | 6.86 | 0.731 |
| $\text{Sr}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$ | 1.27 | 10.12 | 7.50 | 0.741 |
| $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Br}$ | | 10.00 | 7.59 | 0.759 |
| $\text{Ba}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ | 1.43 | 10.25 | 7.65 | 0.747 |
| $\text{Ba}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$ | | 10.44 | 7.59 | 0.726 |
| $\text{Ba}_5(\text{PO}_4)_3\text{Br}$ | | 10.28 | 7.72 | 0.751 |
| $\text{Ba}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Br}$ | | 10.46 | 7.62 | 0.729 |

*) Die Daten der Indizierungen der asymm. Pulveraufnahmen können der Diplomarbeit von R. HARTH, Univ. München 1959, entnommen werden.

Tab. 3. Das Verhalten des tertiären Bariumphosphats, -arsenats und -vanadats in geschmolzenen Bariumhalogeniden

| Bariumsalsz | Bariumhalogenid | Röntgenograph. Befund | Analytischer Befund *) | | |
|-------------------------------|-----------------|--|-------------------------|-----------------|----------|
| | | | $\text{Ba}^{2\oplus}$: | XO_4 : | Y |
| $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ | BaCl_2 | Apatit $\text{Ba}_5(\text{XO}_4)_3\text{Y}$ | 5 | 2.98 | 1.01 |
| $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$ | | | 5 | 3.03 | 1.03 |
| $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ | | | 5 | 2.94 | 1.42 |
| $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ | BaBr_2 | „Wagnerit“ $\text{Ba}_2(\text{XO}_4)_2\text{Y}$ | 5 | 3.03 | 1.03 |
| $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$ | | | 5 | 3.00 | 1.06 |
| $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ | | | 2 | 0.99 | 1.05 **) |
| $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ | BaJ_2 | „Wagnerit“ $\text{Ba}_2(\text{XO}_4)_2\text{Y}$ | 2 | 1.02 | 1.00 |
| $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$ | | | 2 | 1.02 | 0.98 |
| $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ | | | 2 | 1.03 | 1.04 |

*) Die einzelnen Analysendaten können der Doktorarbeit von R. HARTH, Univ. München 1961, entnommen werden.

**) Diesen Wagnerit hat auch DRITTE^{5b)} beschrieben.

Das monoklin kristallisierende Mineral Wagnerit $\text{Mg}_2(\text{PO}_4)\text{F}$ ist schon früher zur Kennzeichnung mehrerer Phosphate analoger Zusammensetzung und zu ihrer Namengebung verwendet worden. Bisher sind aber nur wenige Vertreter dieser Zusammensetzung bekannt^{5b, 6)}. Mit der Bezeichnung der oben erwähnten Bariumverbindungen der Formel $\text{Ba}_2(\text{XO})_4\text{Y}$ als solcher vom „Wagnerit-Typ“ soll keineswegs eine etwaige Beziehung der Isomorphie festgelegt werden. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die verschiedenen Verbindungen dieser Zusammensetzung in verschiedenen Kristallsystemen auftreten, was aus den linienreichen Pulverdiagrammen nicht sicher ableitbar ist.

Überblickt man das hier untersuchte Verhalten der tertiären Erdalkaliphosphate, -arsenate und -vanadate gegen die Schmelzen von Natrium- bzw. Bariumhalogeniden, so findet man einerseits die große Neigung zur Bildung des bekannten Apatit-Types bestätigt, andererseits aber muß festgestellt werden, daß die Bildung von Jodapatiten in diesen Fällen ganz unmöglich ist. Es entstehen an ihrer Stelle, sofern eine Reaktion wie bei Strontium- und Bariumarsenaten und -vanadaten nicht überhaupt ausbleibt,

6) R. KLEMENT und F. GEMBRUCH, Naturwissenschaften 29, 301 [1941].

Natriumapatite nach MERKER und WONDRAUSCHEK²⁾. Bei den Schmelzen mit Bariumhalogeniden erhält man Chlor- und Bromapatite, letzteren jedoch wieder nicht beim Vanadat. In diesem Falle und bei den BaJ₂-Schmelzen entsteht — wenigstens nach dem analytischen Befund — der Wagnerit-Typ.

Sucht man nach Gründen, warum das sonst so tolerante Kristallgitter des Apatits sich gerade dem Eintritt des Jods widersetzt, so wird die relativ erhebliche Größe des Jodid-Ions mit einem Radius von 2.20 Å nicht allein an diesem Verhalten schuld sein, sondern es werden noch andere Faktoren, wie die Polarisierungseigenschaften der anderen Bausteine des Systems oder auch die verschiedenen Elektronegativitäten eine Rolle spielen. Bei dem ziemlich komplizierten Gitter der Apatite (und wohl auch der Wagnerite) lassen sich über diese Faktoren keine bindenden Aussagen machen. Durch die erhebliche Größe des Jodid-Ions könnte das Apatitgitter so stark verzerrt werden, daß es instabil wird, wenn nicht vielleicht starke Polarisationskräfte dem entgegenwirken, wie es bei den von MERKER und WONDRAUSCHEK³⁾ beschriebenen Apatiten Pb₅(AsO₄)₃J und Pb₅(VO₄)₃J der Fall sein kann, wobei aber zu beachten ist, daß das Gitter des ersteren bereits eine Neigung zu rhombischer Verzerrung zeigt.

Der FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE hat auch diese Untersuchungen durch finanzielle Zuwendungen unterstützt, wofür bestens gedankt sei. — Der eine von uns (R. H.) dankt dem FONDS herzlich für eine Studienbeihilfe.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung der Apatite und der anderen Verbindungen dienen die meist auf trockenem Wege gewonnenen tertiären Erdalkalisalze. Diese werden in fein gepulvertem Zustande mit der 50-fachen Menge an gepulvertem Natriumhalogenid bzw. der 5-fachen Menge an Bariumhalogenid gemischt. Die Mischung wird in einem Porzellantiegel bei etwa 900–1000° C geschmolzen und einige Male umgerührt. Im Falle der Jodid-schmelzen wird ein Röhrentiegel mit einem weiten Porzellanrohr von etwa 45 cm Länge, das aus dem Tiegelofen herausragt, umgeben. Das Rohr ist am oberen Ende mit einer Kappe verschlossen, durch die trockener Stickstoff eingeleitet wird, damit die Zersetzung der hydrolyseempfindlichen Jodide hintangehalten wird. Nach dem sehr langsamen Erkalten wird die Schmelze mit Wasser (bei NaBr auch mit Methanol) behandelt. Die unlöslichen Apatite und Wagnerite werden abgesaugt, ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Z. B. Ausb. 0.7 g Ba₅(PO₄)₃Cl aus 1 g Ba₃(PO₄)₂. — Zur Analyse werden die Anionen von den Kationen durch Ionenaustausch getrennt und die einzelnen Ionen nach bekannten Verfahren bestimmt.
