

Untersuchungen an verschiedenen aus wäßriger Lösung gefällten Bleiphosphaten mit Apatitstruktur

G. ENGEL*

Kristallographisches Institut der Universität (TH) Karlsruhe, Germany

Received May 19, 1972

A number of lead phosphates with apatite structure were prepared by precipitation from aqueous solutions. All samples were investigated by infrared, X-ray, chemical and thermal methods. Under certain conditions there is a large tendency for taking up Na^+ ions into the solid, whereas K^+ ions substitute only to a smaller extent. However, the investigations proved that the precipitates are not simple solid solutions between hydroxy apatite and alkali apatites. The alkali content does not completely account for the observed low Pb/P ratios. Several possibilities for the more complicated structure of the precipitated apatites, which give a certain amount of lead orthophosphate $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ on thermal treatment, are discussed. An apatite with the chemical composition of lead orthophosphate does not exist.

Einleitung

In einer vorausgegangenen Veröffentlichung wurde über infrarot- und röntgenographische Untersuchungen an Bleihydroxylapatit $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, Bleioxyapatit $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$, über die Bleialkaliapatite $\text{Pb}_8\text{M}_2(\text{PO}_4)_6$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$) sowie über einige Mischkristallreihen berichtet (1). Die erhaltenen Resultate werden bei der vorliegenden Arbeit herangezogen, die über einige aus wäßrigen Lösungen gefällte Bleiphosphate mit Apatitstruktur berichtet. Die notwendigen Angaben über die Struktur der Apatite findet man ebenfalls in der Publikation (1). Von Bhatnagar wurde in zwei neueren Arbeiten (2, 3) gezeigt, daß die Ergebnisse der Fällung von Bleiapatiten stark von den Bedingungen abhängen können. Die Resultate der eigenen Untersuchung beweisen allerdings, daß einige seiner Interpretationen nicht ganz zutreffen, insbesondere nicht die bezüglich der Existenz eines Apatits mit der Formel des Orthophosphates, $\text{Pb}_9(\text{PO}_4)_6$. Von Posner und Perloff wurde der Begriff des "Defektapatits" (defect apatite) geprägt (4). Diese Autoren benutzten für die Zusammensetzung eines bestimmten Fällungsprodukts die Formulierung

$\text{Pb}_{8.9}\text{H}_{2.2}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, wonach auf den Pb-Plätzen der Struktur Lücken existieren und die H-Ionen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Sauerstoffatomen von benachbarten PO_4 -Gruppen bilden. Bezüglich des Aufbaues der gefällten Calciumapatite liegen entsprechende (4) oder ähnliche Auffassungen vor. Beispielsweise vertreten Winand (5) sowie auch Berry (6) für den Bereich $0 \leq x \leq 1$ die Formel $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$. Auf diese Weise erklären die Autoren die analytisch beobachtbare Verringerung des molaren Ca/P-Verhältnisses gegenüber dem Wert von $10/6 = 1.667$, der im Falle des stöchiometrischen Hydroxylapatits ($x = 0$) vorliegt. Zum Unterschied von Posner und Perloff (4) sieht Wondratschek (7), ausgehend von der Existenz des Bleinatriumapatits $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$ (bzw. des Kaliumapatits), die Bleiapatite mit einem Verhältnis $\text{Pb}/\text{P} < 1.667$ als einfache Mischkristalle zwischen Hydroxylapatit $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (im folgenden mit HOA abgekürzt) und dem Natriumapatit (NaA) an. Diese Mischkristalle könnten bei der Fällung in Gegenwart von Alkaliionen entstehen. Die gleiche Auffassung wird von Klement und Harth (8) vertreten. Die eigenen Resultate zeigen in Übereinstimmung mit (7, 8), daß Natriumionen bei der Fällung in erheblichem Ausmaß eingebaut werden können. Allerdings

* Present address: Fachhochschule Aalen, 708 Aalen, Postfach 1728, Germany.

vermag der Alkalieinbau nicht völlig den beobachteten Unterschub an Pb zu erklären.

Experimentelle Methoden

Die untersuchten Bleiapatite wurden auf folgende Art gefällt:

Probe I. Die Lösung von 3g $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 100 ml H_2O wurde langsam und unter Rühren in eine 90°C heiße Lösung von 7.2 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ getropft. Im Laufe des Vorgangs fiel der pH von 9.5 auf 7.5. Der Niederschlag wurde noch 3 Stunden in der Hitze gerührt, dann filtriert, mit Wasser gewaschen und bei 110°C getrocknet. Analyse: 72.79% Pb, 24.58% PO_4 , 1.75% Na, Glühverluste siehe Tabelle I.

Probe II. Für die Phosphatlösung wurden 9.7 g NaH_2PO_4 entsprechend wie bei Probe I vorgelegt. Der pH betrug etwa 4.5. Analyse: 1.58% Na.

Probe III. Als Phosphat wurden 8 g K_2HPO_4 wie bei I angewandt. Analyse: 75.26% Pb, 21.89% PO_4 , 0.48% K, Glühverlust siehe Tab. I.

Probe IV. 0.72 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, in 100 ml H_2O gelöst, wurden langsam zur 90°C heißen Lösung von 2.0 g $\text{Pb}_3(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 150 ml H_2O zugetropft. pH-Endwert \approx 4.5. Dann wurde noch 3 Stunden in der Hitze gerührt. Analyse: 0.06% Na.

Probe V. Wie IV. Als Phosphat wurden 0.8 g K_2HPO_4 verwendet. Analyse: 76.20% Pb, 21.14% PO_4 , K < 0.01%, Glühverlust siehe Tab. I.

Probe VI. Wie IV, aber zur Acetatlösung wurden noch 3 g NaNO_3 zugefügt. Analyse: 0.21% Na.

Probe VII. Wie IV, aber in der Acetatlösung wurden 0.25 g KCl gelöst. Analyse: 2.69% Cl in der bei 180°C getrockneten Probe; theoret. 2.61% Cl für $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$.

Der wesentliche Unterschied besteht darin,

daß bei I–III ein Unterschub an Pb-Acetat in überschüssige Phosphatlösung getropft wurde, während bei IV–VII ein Unterschub von Phosphat in überschüssige Acetatlösung eingebracht wurde. I und IV entsprechen den von Bhatnager angewandten Bedingungen (2).

Die röntgenographischen und IR-Methoden wurden bereits beschrieben (1). Die DTA-TG-Untersuchungen erfolgten mit dem Gerät "Thermoanalyzer 2" der Fa. Mettler. Probenmenge 100 mg, Aufheizgeschwindigkeit 10°C/min, inerte Substanz: Al_2O_3 , Thermoelemente: Pt/Pt(90)–Rh(10). Die analytische Bestimmung von Pb und PO_4 erfolgte nach den in (9) beschriebenen Methoden. Na und K wurden nach Auflösen in verd. HNO_3 flammenphotometrisch bestimmt (PMQIII und M4QIII, Fa. Zeiss).

Ergebnisse

1. Röntgenographische Untersuchung

Alle Proben ergaben Röntgendiagramme mit ziemlich diffusem Linienmuster eines Apatits. Die Verbreiterung der Linien dürfte hauptsächlich durch die geringe Kristallitgröße in den feinteiligen Niederschlägen bedingt sein. Das Auftreten von Fremdphasen, wie $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ oder PbHPO_4 war nicht zu beobachten. Zur weiteren Charakterisierung wurden I–VI 10 h bei 850°C getempert, wobei Substanzen mit scharfen Röntgenlinien gebildet wurden. Die Gewichtsabnahmen sind in Tab. I angegeben. Im Falle von I und II lagen nach dem Glühen Apatite vor, die in ihren Gitterkonstanten (Tab. II) sowie in ihrer chemischen Zusammensetzung (Tab. I) dem NaA nahekommen. Die Apatite der Proben III–VI kamen dem Oxyapatit mehr oder weniger nahe, d.h. im ungeglühten Zustand hatten sie eine eher dem HOA ähnelnde Zusam-

TABELLE I

EMPIRISCHER GEHALT AN BLEIALKALIAPATITEN $\text{Pb}_8\text{M}_2(\text{PO}_4)_6$, MOLARES VERHÄLTNISS Pb/P SOWIE GLÜHVERLUST G BEI 850°C VON GEFÄLLTEN BLEIAPATITEN

Probe	M	$\text{Pb}_8\text{M}_2(\text{PO}_4)_6$ (%)	Pb/P	G (%)
I	Na	86.4	1.357	1.0
II	Na	78.3	—	1.0
III	K	14.2	1.576	1.6
IV	Na	3.0	—	1.4
V	K	<0.3	1.652	1.8
VI	Na	10.2	—	1.7

TABELLE II

GITTERKONSTANTEN VERSCHIEDENER BLEIAPATITE^a

Verbindung	a (Å)	c (Å)
$\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$ (NaA)	9.734	7.200
$\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ (OA)	9.826	2×7.430
$5\text{NaA} \cdot 1\text{OA}$	9.750	7.225
$\text{Pb}_8\text{K}_2(\text{PO}_4)_6$	9.827	7.303
Probe I (850°C)	9.740	7.208
Probe II (850°C)	9.742	7.212
Probe III (850°C)	9.822	7.386
Probe V (850°C)	9.829	2×7.429

^a Die gefällten Apatite waren bei 850°C geglüht worden.

mensetzung. In allen Fällen I–VI war nach dem Glühen zusätzlich zum Apatit noch Bleiorthophosphat $Pb_3(PO_4)_2$ (OP) vorhanden, und zwar in einem Anteil, der mit Hilfe einer Eichmischung auf etwa 10–20 Gewichtsprozent geschätzt wurde. Das Auftreten von nichtapatitischem OP zeigt die kompliziertere Zusammensetzung der gefällten Apatite, bei denen der relative Unterschub an Pb nicht völlig durch eingebaute Alkaliionen gedeckt wird. Somit entsprechen die gefällten nicht vollkommen den thermisch oder hydrothermal dargestellten Bleiapatiten (selbst wenn man die Entwässerung des HOA zu OA (I) bei höheren Temperaturen berücksichtigt). Bei Probe VII trat nach dem Tempern (Ampulle) bei 500°C das scharfe Röntgendiagramm des reinen $Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$ auf. Eine Bildung von OP wurde nicht beobachtet.

2. Chemische Analysen

Proportional zu dem analytischen Alkaligehalt wurde als charakteristische Kenngröße der empirische Gehalt an Alkaliapatit $Pb_8M_2(PO_4)_6$ ($M = Na, K$) im Niederschlag errechnet. Man sieht aus Tabelle I, daß Probe I und II der Zusammensetzung des NaA nahekommen, während III–VI aufgrund des geringeren Alkaligehaltes eher dem HOA verwandt sind. Bezüglich der Fällungsbedingungen entsprechen I und III sowie IV und V einander. Die jeweils unterschiedlichen Alkaligehalte belegen eine wesentlich ausgeprägtere Tendenz zum Einbau von Na in den gefällten Apatiten, verglichen mit K. Tabelle I zeigt außerdem, daß I, III und V ein niedrigeres Pb/P-Verhältnis als 1.667, dem Quotienten für $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, besitzen. Für OP beträgt der Quotient 1.500, für NaA 1.333. Bei allen drei Proben kann man leicht abschätzen, daß die Abweichung von 1.667 nicht allein durch den Alkaligehalt unter Annahme einer einfachen Mischkristallbildung gemäß x HOA \cdot y MA erklärt werden kann. Der Vergleich von I mit II zeigt, daß bei den vorgegebenen Bedingungen der pH-Wert keinen entscheidenden Einfluß hat. Der Vergleich von V mit I und IV spricht dafür, daß die Bildung des natriumreichen Apatits nicht allein durch einen Überschuß von Na^+ , sondern auch durch überschüssiges Phosphat gefördert wird.

3. Infrarotspektren

Die Spektren von I und V sind in Abb. 1 angegeben, die Lage der Banden in Tab. III. Probe II ergibt ein ganz ähnliches Spektrum wie I,

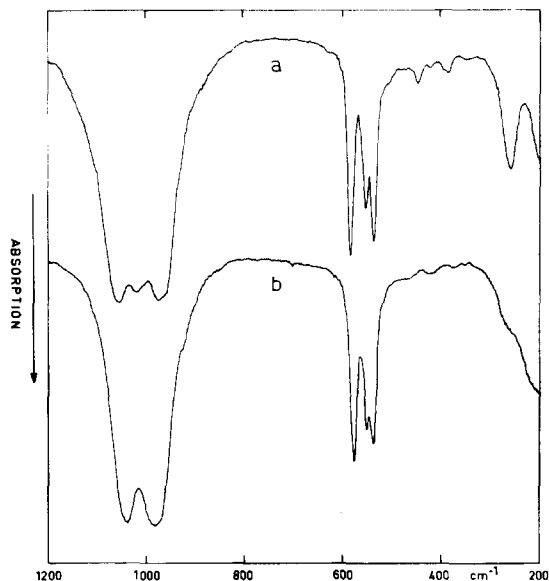


ABB. 1. Infrarotspektren von gefällten Bleiapatiten. (a) Probe I; (b) Probe V.

die Spektren von III, IV und VI entsprechen annähernd dem von V. Der Vergleich von Abb. 1 und Tab. III der vorliegenden Publikation mit der Abb. 1 und Tab. I der vorigen Arbeit (I) zeigt unterhalb von 600 cm^{-1} für das Spektrum von Probe I eine ziemliche Ähnlichkeit mit dem von NaA, für das von Probe V eine mit reinem HOA.

TABELLE III

INFRAROTBANDEN (cm^{-1}) VON GEFÄLLTEN BLEIAPATITEN^a

Probe I	Probe V	Zuordnung
—	3561 ss	OH-Valenzschwingung
1058 sst	1040 sst	ν_{3a}
1021 st	—	$\left\{ \begin{array}{l} \nu_{3b} \\ \nu_{3c} \end{array} \right.$
975 sst	984 sst	
—	928 sch	ν_1
584 st	576 st	ν_{4a}
553 m	549 m	ν_{4b}
536 st	536 m	ν_{4c}
448 m	420 s	ν_2
422 s	—	ν_2
386 m	—	Gitterschwingung von Na^+
—	263 sch	Translation von OH^-
260 st	—	Gitterschwingung

^a Intensitätsbezeichnungen: ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark; sch = Schulter.

Im einzelnen existieren jedoch deutliche Unterschiede:

Bei den gefällten Apatiten hat allgemein die ν_3 -Bandengruppe bei rund 1000 cm^{-1} eine erheblich geringere Halbwertsbreite. Diese Erscheinung beruht aber nicht auf strukturellen Ursachen, sondern auf der erheblich geringeren Teilchengröße bei den feinteiligen Niederschlägen. Die gröberteiligen thermischen oder hydrothermalen Präparate bewirken nämlich im kürzerwelligen Bereich infolge der hohen Brechungsindizes der Bleiverbindungen eine starke Lichtstreuung, die zu Bandenverbreiterung führt (10). Durch fortgesetztes intensives Vermahlen konnten auch bei den stöchiometrischen Apatiten genauso schmale Banden erzielt werden, ohne daß nennenswerte Änderung in der Lage und Intensität der Banden auftraten.

Der wesentliche Unterschied bei den gefällten Apatiten verglichen mit den thermischen besteht in der deutlichen Veränderung der Positionen und der relativen Intensitäten verschiedener Bandenmaxima. Die Änderungen führen im Bereich der ν_3 - und ν_4 -Schwingungen zu wesentlich stärkeren Aufspaltungen. Bei Probe I ist sogar die sonst verschmolzene Bande von ν_{3b} und ν_{3c} in die beiden Komponenten aufgelöst. Diese Aufspaltung wurde auch in einigen anderen Apatiten beobachtet, die zweierlei Sorten von Metallkationen enthielten, nämlich bei $\text{Pb}_8\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_6$ (I) sowie bei Mischkristallen zwischen $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ und $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ bzw. $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ und $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (II). Bemerkenswerterweise ist sie aber bei dem Mischkristall $5\text{NaA} \cdot 1\text{HOA}$, der im Natriumgehalt der Probe I entspricht, nicht vorhanden. Auffallend ist ferner bei Probe V das Hervortreten der Bande ν_{4b} bei 549 cm^{-1} , die in reinen HOA nur als schwache Schulter angedeutet ist. Auch die Intensitätsverhältnisse sind erheblich verändert. Bei allen gefällten Apatiten I–VI besitzt ν_{3a} eine sehr starke Intensität. Verstärkte Aufspaltungen im Bereich der ν_3 -Schwingungen wurden bereits in einer früheren Arbeit (12) auf stärkere Deformationen infolge eines (überwiegend statischen) Feldeinflusses der nächsten Nachbarn in der Apatitstruktur zurückgeführt. Auch im vorliegenden Falle sind die größeren Aufspaltungen bei ν_3 und ν_4 als Zeichen für stärker deformierende Kräfte anzusehen, die durch den komplizierteren Aufbau der gefällten Apatite bedingt werden.

Die Unterschiede in den IR-Spektren bestätigen, daß die mit den verschiedenen Methoden

1–4 festgestellten Besonderheiten nicht in erster Linie auf einem Einfluß der relativ großen Oberfläche der gefällten Bleiapatite beruhen, sondern daß sie tatsächlich durch strukturelle Eigenheiten verursacht werden.

Bei Probe III–VI wird die OH-Valenzschwingung bei etwa 3560 cm^{-1} beobachtet. Bei I und II konnte sie auch in sehr konzentrierten Proben nicht aufgefunden werden. Das IR-Spektrum von VII gleicht weitgehend dem des stöchiometrischen $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$.

4. Differentialthermoanalytische Untersuchung

Probe I. Im DTA-Diagramm treten 2 endotherme Peaks auf, und zwar ein schwacher mit einem Maximum bei etwa 100°C und einer Schulter bei etwa 180°C . Dieser Doppelpeak rührt offenbar von oberflächlich adsorbiertem Wasser her, wie die TG-Kurve bestätigt. Bis 230°C beträgt der Gewichtsverlust bereits 0.7% . Da sich der Gesamtgehalt auf rund 1% beläuft, tritt anscheinend in I keine erhebliche Einlagerung von H_2O -Molekülen in die leeren Kanäle der NaA-Struktur auf. Eine Formel $\text{NaA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ würde z.B. einen (zusätzlichen) Gewichtsverlust von 1.58% bedingen.

Der zweite Peak beginnt bei rund 300°C , hat bei etwa 465°C ein Maximum und endet bei 600°C . Da I keinen nennenswerten Anteil an HOA besitzt, beruht dieser Peak offenbar auf der Unordnung und dem partiellen Zerfall der Struktur, die mit der Bildung von $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ verbunden sind. Röntgenographische Untersuchungen zeigten, daß OP tatsächlich in diesem Bereich entsteht.

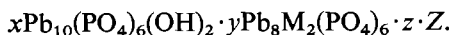
Probe V. Die Abgabe von adsorbierten H_2O bewirkt einen breiten endothermen Peak mit Maximum bei etwa 175°C . Ab 330°C tritt ein zweiter, intensiver endothermer Peak auf, der ein Maximum bei etwa 450°C besitzt und bis etwa 590°C läuft. Er ist nicht nur mit dem Zerfall der Defektstruktur, sondern auch mit der partiellen Entwässerung des HOA-Anteils zu OA verknüpft (I). Bei dem unter gleichen Bedingungen aufgenommenen Diagramm von reinem HOA ist der Peak deutlich zu höheren Temperaturen verschoben (Maximum bei 480° , Ende bei 640°C). Dieses Verhalten ist zu erwarten, da allgemein schlecht kristalline Verbindungen mit ungeordneter Struktur bei niedrigeren Temperaturen zerfallen. Die TG-Kurve zeigt, daß von dem durchschnittlichen H_2O -Gehalt von rund 1.6% bei den Proben III–V bis 230°C etwa 1% als

adsorbiertes Wasser abgegeben werden. Die restliche Differenz beruht zumindest teilweise auf dem HOA-Anteil der Proben.

Diskussion

1. Die Ergebnisse beweisen eindeutig, daß es sich bei Probe I nicht—wie von Bhatnagar (2) angegeben—um eine Modifikation von Bleiorthophosphat $Pb_9(PO_4)_6 = 3Pb_3(PO_4)_2$ mit Apatitstruktur handelt. In dem apatitartigen Mischkristall I besitzt vielmehr der Bleinatriumapatit $Pb_8Na_2(PO_4)_6$ den überwiegenden Anteil. Die Verbindung mit der tatsächlichen Stöchiometrie $Pb_3(PO_4)_2$ kann leicht auf thermischem Wege synthetisiert werden. Daß sie keine Apatitstruktur hat, wurde bereits 1938 von Klement klargelegt (13), siehe auch (7, 8). Nach einer neuen Untersuchung von Keppler (14) hat $Pb_3(PO_4)_2$ unterhalb von $171.5^\circ C$ eine monokline Struktur, oberhalb dieser Temperatur ist es mit dem rhomboedrischen $Ba_3(PO_4)_2$ isotyp. Die monokline Tieftemperaturform geht aus der höhersymmetrischen durch eine leichte Deformation hervor. Wenn Bleiphosphate mit Apatitstruktur auftreten, so besitzen sie eine andere chemische Zusammensetzung als OP. Die Situation ist ähnlich wie bei Calcium, wo das formelreine $Ca_3(PO_4)_2$ auch keine Apatitstruktur hat, sondern in der Whitlockitstruktur kristallisiert.

2. Aufgrund der Resultate sind die gefällten Apatite—zumindest in gewisser Näherung—als Mischkristalle anzusehen, bei denen man eine formale Zerlegung vornehmen kann gemäß:



Hierbei ist $M = Na$ bzw. K und Z bedeutet die chemische Formel für den Defektanteil, der für die Entstehung von OP beim Glühen verantwortlich ist. Ferner soll gelten $x + y + z = 1$, d.h. die Formel gibt den Inhalt der Elementarzelle wieder. Bezüglich der Natur von Z steht man vor ähnlichen Schwierigkeiten wie im Falle der gefällten Ca-Apatite. Es sollen vier Möglichkeiten erwähnt werden:

a. Das Auftreten von Z wird durch den Einbau von HPO_4 -Gruppen in die Apatitstruktur bedingt, also—in Entsprechung zu Winand (5) und Berry (6)— $Z = Pb_9(HPO_4)(PO_4)_5OH$. Auf den Pb-Lagen treten Lücken auf.

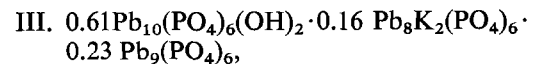
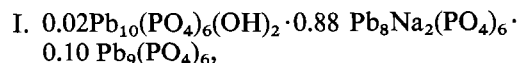
b. Es liegt ein Einbau des Oxoniumions anstelle von Pb von gemäß $Pb_9(H_3O)(PO_4)_6OH$.

Diese Möglichkeit ist nach der erwiesenen Tendenz zum Einbau von Alkalimetallen nicht von der Hand zu weisen. Dem H_3O^+ -Ion kam ein ähnlicher Radius wie dem K^+ -Ion zugeschrieben werden. Die Struktur könnte durch Wasserstoffbrückenbindungen zusätzlich stabilisiert werden.

c. $Z = Pb_9(PO_4)_6$ oder auch eine Hydratform, wie z.B. $Pb_9(PO_4)_6 \cdot 2H_2O$, bei der die sonst mit OH-Gruppen besetzten Plätze mit H_2O -Molekülen gefüllt sind. Wie bei (a) treten Lücken auf den Pb-Plätzen auf.

d. Es liegen mehrere Fälle a–c zugleich vor.

Eine genauere Feststellung des in Z strukturell gebundenen Wassers (auch als H^+ -OH-Paar usw.) ist nicht möglich, da z nur etwa 0.1 bis 0.25 ist und die feinteiligen Niederschläge ohnehin einen hohen Anteil an adsorbiertem H_2O besitzen. Infrarotbanden, die für das Vorliegen von HPO_4 -bzw. H_3O -Gruppen sprächen, wurden nicht beobachtet. Bei Probe I konnte außerdem keine OH-Valenzschwingungsbande aufgefunden werden. Allerdings wären die Konzentrationen an diesen Gruppen auch ziemlich gering. Da die bisherigen Resultate keine nähere Aussage erlauben, soll für Z der Gehalt an OP im empirischen Sinne angegeben werden. Unter der Voraussetzung, daß insgesamt 6 PO_4 -Gruppen pro Elementarzelle in der Struktur vorliegen, kann die Zusammensetzung der Mischkristalle aus den Analysendaten errechnet werden. Ein eventueller Gehalt an strukturell gebundenem Wasser wird vernachlässigt (außer dem HOA-Anteil). Es ergeben sich folgende Formeln:



Beim Erhitzen auf höhere Temperaturen (oberhalb von 300 – $400^\circ C$) zerfallen die Strukturen unter Abscheidung von rund 10 bis 20 Gewichtsprozent Orthophosphat und Bildung von einfachen Mischkristallen zwischen Oxyapatit und Alkaliapatit. Wie die Gitterkonstanten der bei 850° geglühten Proben zeigen (Tab. II), stehen die angegebenen Formeln in recht befriedigender Übereinstimmung mit den röntgenographischen Befunden. Bei Probe VII (Fällung in Gegenwart von KCl) handelt es sich um einen zwar feinteiligen, aber weitgehend stöchiometrischen

Chlorapatit $Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$ ohne merkliche Anteil an OP. Der Befund deutet auf eine relative Stabilität dieser Struktur. Neben geometrischen Gründen (Ionengrößen) ist der Einbau des Chlorid-Ions anscheinend zusätzlich begünstigt aufgrund von nichtionogenen Bindungsanteilen zwischen Pb und Cl, wie bereits anderswo diskutiert (12, 15), siehe auch (16).

Abschließend sei erwähnt, daß eine einfache Übertragung der Ergebnisse bezüglich des Natriumeinbaus von Bleiapatiten auf Calciumapatite nicht möglich ist. Eine thermische Synthese von $Ca_8Na_2(PO_4)_6$ oder $Ca_9Na(PO_4)_6OH$ gelang bei eigenen und auch anderweitigen Versuchen (17) nicht.

Danksagung

Ich danke Herrn Professor Dr. H. Wondratschek für viele wertvolle Diskussionen. Für sorgfältige Durchführung von Experimenten bin ich Frau M. Roßmann-Rahne, Frl. U. Frank und Frau H. Schnittka sehr verbunden. Ferner danke ich Herrn Dr. W. Smykatz-Kloss für Aufnahme der DTA-Kurven und Beratung bei der Interpretation.

References

1. G. ENGEL, *J. Solid State Chem.* **6**, 286 (1973).
2. V. M. BHATNAGAR, *Arch. Oral Biol.* **15**, 469 (1970).
3. V. M. BHATNAGAR, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **69**, 15 (1971).
4. A. S. POSNER UND A. PERLOFF, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **58**, 279 (1957).
5. L. WINAND, *Ann. Chim.* **6**, 941 (1961).
6. E. E. BERRY, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29**, 317; 1585, (1967).
7. H. WONDRAATSCHEK, *N. Jb. Miner. Abh.* **99**, 113 (1963).
8. R. KLEMENT UND R. HARTH, *Chem. Ber.* **94**, 1452 (1961).
9. P. BRENNER, G. ENGEL, UND H. WONDRAATSCHEK, *Z. Kristallogr.* **131**, 206 (1970).
10. H. PRIMAS UND H. H. GÜNTARD, *Helv. Chim. Acta* **37**, 360 (1954).
11. G. ENGEL, unveröffentlichte Ergebnisse.
12. W. E. KLEE UND G. ENGEL, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **32**, 1837 (1970).
13. R. KLEMENT, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **237**, 161 (1938).
14. U. KEPPLER, *Z. Kristallogr.* **132**, 228 (1970).
15. G. ENGEL, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **378**, 49 (1970).
16. G. GIUSEPPETTI, G. ROSSI, UND C. TADINI, *Amer. Mineral.* **56**, 1174 (1971).
17. E. R. KREIDLER (thesis) UND F. A. HUMMEL, *Pa. State Univ. Coll. Earth Miner. Sci. Prog. Rep.* No. 27 (1967).