

Kristallechemische und mikromorphologische Untersuchungen an Carbonat-Apatiten

Von

H. Newesely*

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 24. November 1962)

Zwecks Kristallisation von Carbonat-Apatiten wurden Hydrothermalreaktionen sowie Schmelzvorgänge bei Gemischen von Calciumphosphaten und Calcit untersucht. Die vorliegenden Produkte konnten mit analytischen, kristallchemischen und elektronenmikroskopischen Beobachtungen und Messungen als Einkristalle von Hydroxyl- bzw. Fluorapatit identifiziert werden mit einem Carbonatgehalt, der in der Kristallstruktur eingelagert ist.

Carbonat-Apatite wurden in der kristallographischen Literatur seit langem beschrieben. Man versteht hierunter Calciumphosphat-Mineralien mit Apatitstruktur, die einen signifikanten Carbonatgehalt enthalten. Darüber hinaus findet diese Koexistenz von Carbonat und Phosphat als schwerlösliche Kalksalze besonderes Interesse in der physiologischen Chemie und Biokristallographie: z. B. sind die meisten Hartgewebe der Wirbeltiere aus diesem Material aufgebaut.

Es war lange Zeit unentschieden, ob der Carbonatgehalt hierbei als strukturell gehaltener Bestandteil des Apatitgitters oder als selbständige Separatphase vorläge. Aus bisher vorliegenden Hinweisen darf man schließen, daß diese Kernfrage des Carbonat-Apatit-Problems im Sinne der erstgenannten Ansicht durch den Nachweis eines bestimmten Carbonatanteils im Apatitgitter mitbestimmt wird. Neue Ergebnisse aus elektronenmikroskopischen Beobachtungen und Röntgenbeugungsmessungen bestärken die Hypothese.

* Unter Mitarbeit von *Helga Schmidt*. Vortrag auf der Jahrestagung des Vereins Österreichischer Chemiker⁴², Wien 1962. Anschrift des Verfassers: Dr. *Heinrich Newesely*, Forschungsgruppe für Mikromorphologie im Fritz-Haber-Institut (Max-Planck-Gesellschaft), Berlin-Dahlem, Faradayweg 16.

Problemstellung*

Ein Carbonat-Apatit wurde erstmals 1888 von *Broegger*¹ aus einem skandinavischen Vorkommen beschrieben und Dahllit benannt. Mit Dahllit werden heute im besonderen Hydroxylcarbonatapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3(\text{OH})_x$ bezeichnet, während fluoridreichere Formen $\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3(\text{OH}, \text{F})_y$ Francolite oder Staffelite benannt werden.

Carbonat-Apatite kommen als sekundäre Bildungen nicht selten vor^{4, 6}. Bekannte Fundorte sind das Fengebiet, der Katzenbuckel im Odenwald, das Laacher Seengebiet (Nassau), Nevada (USA) u. v. a.

Neben der chemisch-analytischen und kristall-optischen Beschreibung dieser Minerale wurde die Kenntnis über die Carbonat-Phosphat-Verbindungen durch Syntheseveruche erweitert: nach orientierenden Versuchen an Apatitreihen von *Nacken* (1912)³ insbesondere durch *Eitels* (1924)⁵ Beobachtungen beim Zusammenschmelzen von Calcit und Apatit in geeigneter CO_2 -Atmosphäre.

Fällungsversuche im wäßrigen System (*Trömel* 1932⁹, *Schleede* 1932¹⁰, *Frank* 1933¹¹) konnten jedoch zur Klärung der Carbonatapatitfrage nur weniger beitragen. Auch *Klement* kam zu dem Ergebnis, daß sich Carbonat-Apatit nicht in wäßriger Lösung bildet^{14, 19}. Klare kristallchemische Aussagen über das Carbonat/Phosphat-System waren erst möglich, als mit Röntgenstrahlinterferenzen an Kristallen das Apatitgitter dargestellt worden war (*Naray-Szabo* 1932⁷, *Mehmel* 1932⁸) und daher Substitutionsreaktionen im Gitterraum vorgestellt werden konnten²⁰. Diese Fragestellung wurde seit 1937 insbesondere von *McConnell*^{12, 13, 17, 18, 22, 23, 25, 34, 39}

* Vgl. die chronologische Zusammenstellung der Carbonat-Apatit-Literatur:

¹ *W. C. Broegger und H. Backström*, Über den Dahllit, ein neues Mineral von Oedegarden, Bamle, Norwegen. Ofv. Kongl. Vet. Akad. Förh. 1888.

² *V. N. Chirvinski* (1907); zit. nach „Autigenic Minerals in Sedimentary Rocks“ (Ed. *G. J. Teodorovich*, Consultants Bureau, New York, 1961).

³ *R. Nacken*, Zbl. Mineralog. etc. **1912**, 545.

⁴ *O. B. Boeggild*, Z. Krist. **55**, 417 (1920).

⁵ *W. Eitel*, Schr. Königsberger gelehrt. Ges. **1**, 159 (1924).

⁶ *H. Nieland*, N. Jb. Min. **59 A**, 205 (1929).

⁷ *St. Naray-Szabo*, Z. Krist. **75**, 387 (1930).

⁸ *M. Mehmel*, Z. Krist. **75**, 323 (1930).

⁹ *G. Trömel und H. Möller*, Z. anorg. allg. Ch. **206**, 227 (1932).

¹⁰ *A. Schleede, W. Schmidt und H. Kindt*, Z. Elektrochem. **38**, 633 (1932).

¹¹ *M. Bredig, H. Frank und H. Földner*, Z. Elektrochem. **39**, 959 (1933).

¹² *J. W. Gruner und D. McConnell*, Z. Krist. **97 A**, 208 (1937).

¹³ *D. McConnell*, Amer. J. Sci. **236**, 296 (1938).

¹⁴ *R. Klement*, Naturwiss. **26**, 145 (1938).

¹⁵ *F. Machatschki*, Naturwiss. **27**, 687 (1939).

¹⁶ *J. Thewlis, G. Glock und M. Murray*, Trans. Farad. Soc. **35**, 358 (1939).

¹⁷ *E. Sandell, M. Hey und D. McConnell*, Miner. Mag. **25**, 395 (1939).

¹⁸ *D. McConnell und J. Gruner*, Amer. Miner. **25**, 157 (1940).

¹⁹ *R. Klement, F. Hüter und K. Koehrer*, Z. Elektrochem. **48**, 334 (1942).

aufgegriffen. Dieser Autor nimmt an, daß im Apatitgitter Phosphatgruppen durch Carbonat substituiert werden können und daß außerdem ein Teil der Ca-Positionen durch Kohlenstoff besetzt wird. Im Gegensatz hierzu stellte *Machatschki*¹⁵ schon 1939 fest, daß diese Vorstellung viel zu weit gehe. Wenn auch geringe Carbonatmengen in das Apatitgitter eingebaut werden könnten, so handele es sich bei Carbonatapatiten mit hohem Carbonatgehalt um polykristalline, faserige Massen, und es wäre anzunehmen, daß zwischen den Apatitfasern Calciumcarbonat in feiner Verteilung eingelagert sei. Nach neueren Ergebnissen liegt dieses Carbonat jedoch nie als kristallisierter Calcit, sondern als amorphes Calciumcarbonatphosphat vor (*Trautz* 1960^{35, 36}). Mineralvorkommen derartiger amorpher Carbonatphosphate²¹ werden als Collophan bezeichnet. Daher ist — besonders hinsichtlich Carbonat und Wasser — bei solch feinteiligen Substanzen³¹ die Möglichkeit von Adsorptionserscheinungen an den Einzelpartikeln zu be-

²⁰ *Th. Geiger*, Schweiz. Miner. Petr. Mitt. **30**, 161 (1950).

²¹ *W. Arnold*, Trans. Farad. Soc. **46**, 1061 (1950).

²² *D. McConnell*, J. Dent. Res. **31**, 53 (1952).

²³ *D. McConnell*, Bull. Soc. Franç. Minér. Crist. **75**, 428 (1952).

²⁴ *D. Carlström*, Acta radiol. Suppl. **121**, 1 (1955).

²⁵ *D. McConnell*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 2344 (1955).

²⁶ *E. Hayek* und *W. Stadlmann*, Angew. Chem. **67**, 327 (1955).

²⁷ *E. Hayek* und *H. Newesely*, Mh. Chem. **89**, 88 (1958).

²⁸ *E. Hayek*, *W. Böhler*, *J. Lechleitner* und *H. Petter*, Z. anorg. allg. Chemie **295**, 241 (1958), und Inaug. Diss. *W. Böhler*, Innsbruck 1957.

²⁹ *W. Neuman* und *M. Neuman*, The chemical dynamics of bone mineral. Chicago 1958.

³⁰ *A. S. Posner*, *A. Perloff* und *A. Diorio*, Acta Cryst. [Kopenhagen] **11**, 308 (1958).

³¹ *L. Ames*, Econ. geol. **54**, 829 (1959).

³² *E. Hayek*, *H. Newesely*, *W. Hassenteufel* und *B. Krismer*, Mh. Chem. **91**, 249 (1960).

³³ *H. Newesely*, Mh. Chem. **91**, 1020 (1960).

³⁴ *D. McConnell*, Amer. Miner. **45**, 145 (1960).

³⁵ *O. R. Trautz*, Ann. N. Y. Acad. Sci. **85**, 145 (1960).

³⁶ *O. R. Trautz* und *R. R. Zapanta*, Proceed. ORCA **7**, Suppl. Arch. Oral Biol. **4**, 122 (1960).

³⁷ *O. R. Trautz* und *R. R. Zapanta*, Synthetic Carbonate Apatite. Vortrag, 38. General Meeting, Internat. Assoc. Dent. Res., Chicago 1960. Vgl. J. Dent. Res. **39**, 664 (1960).

³⁸ *H. Newesely*, Changes in crystal types of low solubility calcium phosphates in the presence of accompanying ions. Proceed. ORCA **8**, Suppl. Arch. Oral Biol. **5**, 174 (1961).

³⁹ *D. McConnell*, Science [Washington] **134**, 213 (1961).

⁴⁰ *H. Newesely*, The nature of the carbonate contents in tooth mineral. Proceed. ORCA **9**, Suppl. Arch. Oral Biol. **7**, 277 (1962).

⁴¹ *J. C. Elliott*, Some observations on the crystal chemistry of carbonate containing Apatites. Proceed. ORCA **9**, Suppl. Arch. Oral Biol. **7** (1962).

⁴² *H. Newesely*, Österr. Chem. Ztg. **63**, 317 (1962).

rücksichtigen (Neuman 1958)²⁹. Ferner sind Reaktionen von Oktacalciumphosphat (Hayek 1960³²) mit Carbonat bekannt (Newesely 1961³³). Carbonatphosphate dieser Art sind kristallographisch nicht zu interpretieren, sie können aber mit einer parakristallinen Strukturtheorie erfaßt werden.

Die kristalchemischen Diskussionen über den Carbonateinbau bei „geringem Carbonatgehalt“ beziehen sich auf Beobachtungen hinsichtlich der Änderungen von spezifischem Gewicht, Refraktionsindices sowie der röntgenographischen Gitterkonstanten (Chirvinski 1907², McConnell 1938¹³, Th. Geiger 1950²⁰). Ausschlaggebend für den Wert solcher Untersuchungen ist es, daß mit homogenen Einkristallen gearbeitet wird. Dies ist jedoch selbst bei makroskopisch klar durchsichtigen Kristallstücken nicht immer der Fall (Carlström 1955²⁴).

Hayek (1958²⁸) konnte mit der Hydrothermalsynthese sowohl einheitliche Kristallisationsprodukte reinen Hydroxylapatits als auch carbonathaltiger Hydroxylapatite darstellen. Da hierbei nur eine sehr geringe Carbonataufnahme stattfand, wurden die Präparate unter diesem Gesichtspunkt nicht weiter untersucht.

Der Versuch, unter geänderten Bedingungen Einkristalle von Carbonat-Apatit herzustellen und vor allem die Homogenität der Kristallisation zu beachten und anzustreben, schien uns daher berechtigt und notwendig zu sein, insbesondere nachdem auch Trautz³⁷ solche Experimente angeregt hatte.

Untersuchungsmethoden und apparative Anordnung

Bei der Synthese der carbonathaltigen Apatite knüpften wir einerseits an Schmelzvorgänge an, die Eitel⁵ zur Carbonatapatitbildung benutzt hatte, andererseits untersuchten wir Hydrothermalreaktionen nach dem von Hayek²⁸ ausgearbeiteten Verfahren.

a) Schmelzprodukte

Calciumcarbonat (Calcit) schmilzt bei 1289° unter einem CO₂-Partialdruck von 110 Atmosphären, Calciumorthophosphat bei 1670°. Das Zustandsdiagramm im System Calciumcarbonat/Calciumphosphat ist nach Eitel durch ein Eutektikum bei 1140°C und etwa 18 „Mol% Calciumphosphat“ gekennzeichnet. Eitel⁵ beschrieb die Bildung von Carbonat-Einkristallen bei Bedingungen, die diesem Eutektikum sehr nahe kamen: „Der Dünnschliff der erstarrten Schmelze weist schöne große Carbonatapatitkristalle auf, die zweifellos primär entstanden sind, in einer sehr grobkörnigen Calcitgrundmasse, ein vorzügliches Beispiel für die Sammelkristallisation einer fast eutektischen Mischung zweier Stoffe von großem Kristallisationsvermögen⁵.“ Er identifizierte die Kristallisation morphologisch und durch die optische Charakteristik. Diese im Schmelzkuchen eingebetteten Kriställchen waren etwa 200 µm groß. Wir reproduzierten den Eitelschen Ansatz, um ihn durch röntgenstrukturanalytische Aussagen zu ergänzen. Anstelle des von Eitel benutzten Boekeschens Druckapparates, einer Kombination von Tiegelofen und Autoklaven, konstruierten wir einen Röhrenautoklaven mit Innenheizung, welcher ein Platinschiffchen mit dem Schmelzgut aufnimmt (Abb. 1).

Zwecks Röntgenanalysen stießen wir zu carbonatärmeren Mischungsverhältnissen vor (bis 30% Calcit in der Calcit/Apatit-Mischung). Apatit: gefällter Hydroxylapatit (HA) nach *Hayek*²⁶; Calcit: gefälltes Calciumcarbonat. Die eingesetzten Substanzen wurden zuerst einzeln, dann als Mischung mittels eines 0,1 mm Normsieves homogenisiert.

Auf Grund unserer Beobachtungen können wir die Angaben *Eitels* über die Kristallisationen in der Carbonat-Phosphat-Schmelze bestätigen. Es gelang uns jedoch nicht, aus dem Schmelzkuchen Einkristalle von Carbonat-Apatit, die für die röntgenographische Einkristalluntersuchung genügende

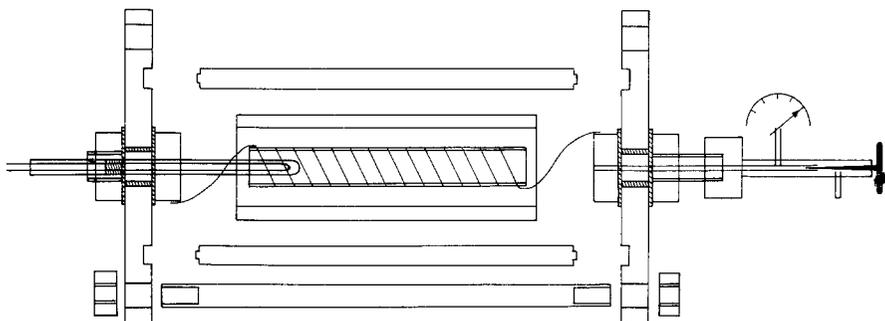


Abb. 1. Das Pt-Schiffchen wird in einem mit einer Heizwicklung aus Pt-Draht (4,80 m, 0,3 mm Drahtstärke) versehenen Porzellanrohr (150 mm Länge, 19 mm Innen \varnothing) erhitzt. Dieser Röhrenofen ist durch eine Asbestwicklung, ein übergezogenes Schamottrohr und weitere Asbestwicklungen sowie durch Asbestscheiben thermisch isoliert.

Der Autoklav besteht aus einem Mannesmann-Stahlrohr (Innen \varnothing 100 mm, Wandstärke 10 mm), die Rohrenden werden durch Abdeckscheiben (165 mm \varnothing , 17 mm Wandstärke) verschlossen. Die beiden Abdeckscheiben werden durch 8 Stahlbolzen gegeneinander festgezogen, die Dichtung erfolgt in sauber ausgedrehter Rille und Nut mittels Kupferringen. Die Abdeckscheiben sind jeweils in der Mitte durchbohrt, um die Durchführung für Strom, Gasleitlaß sowie Manometer und Thermoelement (Pt/PtRh, Heraeus) aufzunehmen. Die Isolierung und Abdichtung dieser Durchführungen besteht aus Perbunan. Die Heizungsregelung des Röhrenautoklaven erfolgt mittels eines stufenlosen Regeltransformators auf 1250—1350°. Der Innendruck steigt hierbei von 50 auf etwa 150 atü.

Größe und Reinheit aufwiesen, zu präparieren. Deshalb wurden hier auch keine chemischen Analysen durchgeführt. Wohl aber war es möglich, mit dem erschmolzenen Gemisch *Debye-Scherrer*-Aufnahmen zu machen.

b) *Hydrothermalansätze*

Wir verwendeten hierzu einen Stahlautoklaven (Innen- \varnothing 30 mm, Nutzhöhe 40 mm) mit Silberblechauskleidung nach *Hayek*²⁸. Die Abmessungen (insbesondere die Schraubenprofile) wurden so gewählt, daß der Autoklav in einem handelsüblichen Tiegelofen (Heraeus TiT) Platz fand. Die Heizung des Tiegelofens konnte mit einem Regeltransformator sehr exakt eingestellt und variiert werden. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Pt/PtRh-Thermoelement (Heraeus ERM 1600).

Die hydrothermalen Bedingungen wurden stets bis in den überkritischen Bereich geführt. Die Reaktionsdauer betrug 36 Stunden, die Abkühlung wurde sehr langsam vorgenommen.

Wir untersuchten einerseits das System HA—Carbonat—Wasser, andererseits HA—Carbonat—F—H₂O. Es sollte insbesondere auch ermittelt werden, inwieweit verschiedene Gehalte von Hydroxylion, Fluorid und Carbonat die Dimensionen der Elementarzelle beeinflussen. Es bildeten sich hierbei Einkriställchen von etwa 1—2 μ m Länge. Sie erwiesen sich im elektronen-

Tabelle 1. Glanzwinkel (2 θ) des Carbonat-Apatit-Schmelzproduktes CA (gekürzte Tabelle)

Zum Vergleich: Zahlenwerte von Hydroxylapatit. Die entsprechenden ϑ -Werte differieren maximal bei reinen Prismenflächen $[hkl\theta]$ sowie Endflächen $[00l]$

CA + CaCO ₂	CaCO ₃ $[hkl]$	Carbonat-Apatit	$[hkl]$	Hydroxylapatit
			100	5,43
			101	8,40
10,86		10,86	200	10,92
11,54	11,54 102		111	11,43
			002	12,97
12,94		12,94	102	14,07
			210	14,49
14,74	14,74 104			
16,10		16,10	112	16,00
16,56		16,56	300	16,50
17,10		17,10	202	17,05
			301	17,80
18,05	18,05 110			
19,98		19,98	310	19,95
21,07		21,07	311	21,06
21,70	21,70 202			
			113	21,96
23,44		23,44	222	23,41
24,14		24,14	312	24,10
24,84		24,84	123	24,80
25,35		25,35	321	25,28
25,77		25,77	410	25,70
26,17		26,17	402	26,11
26,64		26,64	004	26,67
28,05		28,05	322	27,99
			313	28,62
30,22		30,22	420	30,10
30,98		30,98	421	30,87
			502	31,56
32,18		32,18	323	32,10
32,80		32,80	332	32,70
39,31		39,31	513	39,20
42,24		42,24	006	42,31
44,50		44,50	702	44,36

mikroskopischen Bild stets als einheitliche Kristallisation von stäbchenartigen Prismen, frei von Verunreinigungen oder amorphen Bestandteilen.

Die analytische Charakterisierung des Produktes erfolgte hinsichtlich des Carbonats gravimetrisch (Absorption des freigesetzten CO₂ mittels Natriumcarbonatbest). Fluorid wurde als Silicofluorid abgetrennt und als Thoriumkomplex volumetrisch bestimmt, der Calcium- und Phosphatgehalt daraufhin komplexometrisch wie in ³² festgestellt. Natrium bestimmten wir flammenphotometrisch (Dr. E. Schnell, Innsbruck). Die Ermittlung der Röntgen-

strukturdaten wurde nach der Kristallpulvermethode in einer 57,3-mm-Kamera vorgenommen (*Straumanis*-Methode). Sämtliche ϑ -Meßwerte sind auf den theoretischen Filmradius reduziert.

Meßergebnisse

a) Schmelzprodukte: Das Debyeogramm der erstarrten Schmelze setzt sich aus den Interferenzen von Apatit + Calcit zusammen. Nach Subtraktion der Calcitlinien liegt das reine Apatitdiagramm vor (Tab. 1).

Aus den ϑ -Werten für das erschmolzene Produkt ergibt sich die hexagonale Elementarzelle, berechnet für C_{26h}^{26} mit $a_0 = 9,38$, $c_0 = 6,88$ Å.

Die Gittereinheit des bei der Mischung eingesetzten Hydroxylapatits war mit $a_0 = 9,41$, $c_0 = 6,87$ bestimmt worden.

b) Die Hydrothermalprodukte wurden durch Umsetzung von gefällttem analysereinen Hydroxylapatit²⁶ mit F-, Carbonat- und Phosphationen in deren wäßriger Lösung hergestellt. Reaktionstemp. 400°, Reaktionsdauer 36 Stunden. Einwaage an HA jeweils 2,0 g. Füllungsgrad des Autoklaven 50% bei 20°C.

Tabelle 2. Zusammensetzung der Reaktionslösungen in g/100 ml (bzw. mMol/100 ml)

Nr.	NaF	Na ₂ CO ₃ · 10 H ₂ O	Na ₂ HPO ₄ · 12 H ₂ O	pH
1	—	1,43 (5)	3,58 (10)	10
2	—	2,86 (10)	3,58 (10)	10,2
3	—	5,72 (20)	3,58 (10)	10,5
4	—	14,30 (50)	3,58 (10)	10,6
5	0,42 (10)	5,72 (20)	3,58 (10)	11,3
6	0,84 (20)	5,72 (20)	3,58 (10)	11,65
7	1,76 (40)	—	3,58 (10)	12,0

Die Präparation der hydrothermal gebildeten Produkte für das Elektronenmikroskop erfolgte nach Ultraschallvernebelung (3 MHz) durch Sedimentation auf befilmte Pt/Ir-Objektträgerblenden.

Die Abb. 2 bis 4 stellen die Kriställchen in 7200—30000facher Vergrößerung vor: einheitliche Kristallisationen, frei von amorphen Beimengungen.

Die Kristallitgröße nimmt bei steigendem Carbonatgehalt stets ab: reine Hydroxylapatitkristalle²⁸ bis 2 mm (Stäbchenlänge)

0,06% Carbonatgehalt²⁸ 0,05 mm = 50 µm

0,7% " 0,0002 mm = 0,2 µm

1,5% " 0,0001 mm = 0,1 µm

Der Wassergehalt der hydrothermal gebildeten Carbonatphosphate beträgt maximal nur 0,3%. Die Thermoanalysen wurden bis zu 500°C durchgeführt. Von 600° an erfolgt auch CO₂-Abgabe. Ebenso wie bei

Tabelle 3. Analysenwerte (%) des Carbonat- und Fluoridgehaltes der Hydrothermalprodukte

Nr.	% CO ₂	% F
1	0,7	—
2	0,6	—
3	1,5	—
4	1,5	—
5	1,1	1,3
6	1,8	1,1
7	—	1,0

reinen Kristallen von Hydroxylapatit²⁸ ist dies auch bei Carbonat-Apatit ein Kennzeichen für einheitliche Produkte. Mineralvorkommen von Dahllit erleiden erhebliche Glühverluste (bis zu 5% bei 500°²⁰).

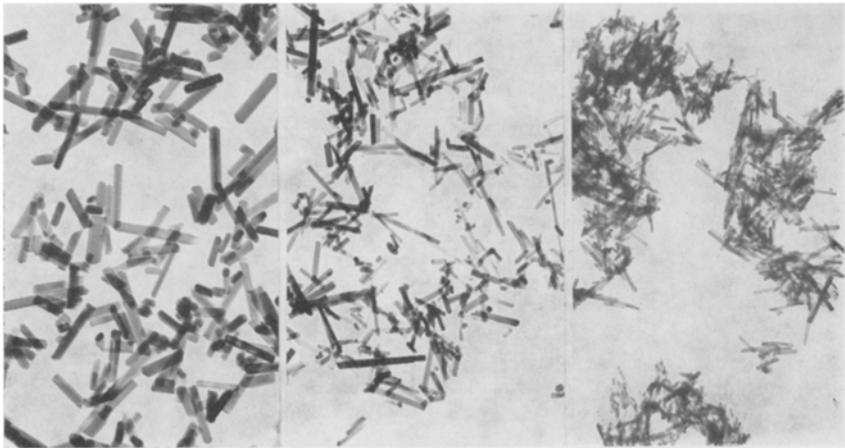


Abb. 2—4: Hydrothermal gebildete Carbonat-Apatit-Präparationen

Abb. 2: Präp. 1, 7200:1

Abb. 3: Präp. 5, 15000:1

Abb. 4: Präp. 4, 30000:1

Diesen Beobachtungen entsprechen auch die Calcium- und Phosphatwerte der Hydrothermalprodukte. Das daraus bestimmte Ca/P-Verhältnis liegt für die einzelnen Präparate zwischen 1,665 und 1,688. Für reinen Apatit ist der Zahlenwert $5/3 = 1,667$.

Die Hydrothermalprodukte von Carbonat-Apatit enthalten also relativ weniger Phosphat; dies weist auf die Carbonataufnahme in das Kristallgitter hin.

Bei der Hydrothermalsynthese von reinem Hydroxylapatit werden 0,5% Na im Apatitgitter aufgenommen. Für Carbonat-Apatite wären infolge der Gitterstörungen und hinsichtlich des Ladungsausgleiches ent-

sprechend größere Natriumgehalte zu erwarten. Tatsächlich steigen die Natriumwerte für die hydrothermalen Carbonat-Apatite bis zu 1,1%.

Der Natriumgehalt des carbonatfreien Fluorapatits (Präp. 7) ist wesentlich geringer (0,2%). Es war nicht möglich, über diese Beobachtungen hinaus aus den einzelnen Analysenwerten gesetzmäßige Konzentrationsbeziehungen für die Komponenten zu erkennen.

Mit Röntgendiffraktionsmessungen wurden die in Tab. 4 bezeichneten Werte für die Dimensionen der Elementareinheiten der Hydrothermalprodukte ermittelt:

Tabelle 4. Dimensionen der Elementareinheiten

Nr.	a_0 (Å \pm 0,005)	c_0 (Å \pm 0,005)	c_0/a_0
1	9,39	6,88	0,7327
2	9,395	6,87	0,7312
3	9,39	6,88	0,7327
4	9,38	6,89	0,7345
5	9,39	6,88	0,7327
6	9,385	6,88	0,7330
7	9,39	6,87	0,7316
HA.	9,410	6,867	0,7298
FA.	9,37	6,87	0,7332

Diskussion

Die Kombination der mikromorphologischen und chemisch-analytischen Ergebnisse sowie der Röntgenstrukturdaten ermöglicht folgende Aussagen in der „Carbonatapatitfrage“:

Die Apatitstruktur vermag bei Schmelzungs- und Hydrothermalreaktion einen kleinen Prozentsatz von Carbonat im Raumbgitter aufzunehmen, maximal 1,5 bis 2%. Die Carbonataufnahme geht hierbei zwar ungefähr mit dem Carbonatangebot parallel; es ist jedoch zu beachten, daß die Reaktion bei reproduzierten hydrothermalen Bedingungen von weiteren Faktoren (insbesondere z. B. vom Abkühlvorgang) abhängt. In der Zusammensetzung von Carbonat-Apatiten ist daher eine gewisse Variationsbreite zu unterstellen. Es handelt sich hierbei nämlich nicht³⁵ um eine echte Substitution nach den kristallchemischen Regeln, welche nur bei übereinstimmenden Symmetrieeigenschaften möglich ist. Es liegt auch kein strukturindizierendes Phänomen³⁸ vor, wie im Falle der Whitlockitbildung bei Mg-Zusatz²⁷. Vielmehr erfolgt der Carbonateinbau beim hydrothermalen Umbau des Apatitgitters unter Ausbildung von Fehlstellen. Dies ist in einem kleinen Konzentrationsbereich möglich, ohne das Kristallbindungsfeld zum Zusammenbruch zu führen; daher ist auch jene Konzentrationsgrenze verständlich. Aus IR-Aufnahmen von carbonathaltigen Apatiten folgt hierzu, daß das Bindungsfeld des

Carbonats im Apatitgitter charakteristische Absorptionsbanden bedingt, welche sich von den Calcit- sowie Aragonitbanden deutlich unterscheiden^{40, 41}.

Mineralvorkommen von Dahllit u. ä. enthalten oft wesentlich mehr Carbonat (bis zu 10%); sie müssen daher neben dem in der Apatitstruktur gehaltenen Carbonat noch Calciumcarbonat in einer Separatphase enthalten, welche aber³⁶ durch amorphes Calciumcarbonatphosphat zu beschreiben ist.

Die von uns dargestellten hydrothermalen Präparate mit geringem Carbonatgehalt stellen indessen Einkristalle von carbonathaltigem Apatit dar. Wie schon von *Hayek*²⁸ gezeigt wurde, sind diese Kristallisate nach der Hauptachse gestreckt; es liegen also Prismen mit ausgesprochen nadel-förmigem Habitus vor. Das Flächeninventar der Kristalle ist einfach: neben den Prismenflächen (*hk0*, insbesondere 100, evtl. 110) und Endflächen (001) sind auch Abdachungen durch pyramidenartige Flächen (101, 102) zu beobachten. Die Elementarzelle carbonathaltiger Apatite ist eine leicht deformierte Apatitzelle, und zwar längs der *c*-Richtung gedehnt, während die *a*-Achsen verkürzt sind.

Diese Gitterdeformation ist aus den Röntgendaten deutlich ersichtlich, eine Korrespondierung der Achsenverschiebung mit dem Carbonatgehalt ist bei den geringen Carbonatgehalten andeutungsweise erkennbar. Da keine echte isomorphe Substitution zugrunde liegt, sind weitergehende Aussagen nicht möglich.

Die hydrothermal gebildeten Carbonatapatite sind praktisch frei von Kristallwasser. Inwieweit bei Mineralvorkommen von Dahllit der Wassergehalt zur Gitteränderung beiträgt, ist in diesem Zusammenhang also ohne Belang. Aus den Analysendaten der Fluor-Carbonat-Apatitreihe folgt, daß der Eintritt dieser beiden Ionen in das Hydroxylapatitgitter unabhängig voneinander erfolgt.

Die Reaktionsbedingungen waren im Hinblick auf den Carbonateinbau gewählt und daher für den Fluorideinbau selbst nicht optimal. Die Gegenwart von Carbonationen (sowie von HPO_4^{--}) in der Reaktionslösung bedingt einen hohen pH-Wert. Eine Vorschrift zur Darstellung reinen Fluorapatits (3,77% F enthaltend) wurde von *Hayek* gegeben²⁸. Die nach $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} + \text{OH}^-$ geforderte Einstellung eines Gleichgewichtes in Abhängigkeit vom pH-Wert ist auch aus den vorliegenden Daten erkennbar.

Für reine Kristallisationen carbonathaltiger Hydroxyl- und Fluorapatite tritt nach den vorliegenden Beobachtungen zu den Eigenschaften der carbonatfreien Substanzen kein weiteres Unterscheidungsmerkmal. Es muß daher angenommen werden, daß zusätzliche Abweichungen bei den Eigenschaften der Minerale Dahllit (Hydroxylcarbonatapatit) und Francolit (Fluorcarbonatapatit, Fluorhydroxylcarbonatapatit) — insbe-

sondere hinsichtlich Wassergehalt — nicht aus Eigenschaften der entsprechenden Einkristalle hervorgeht.

Die Nomenklatur der Carbonatapatite ist insofern schwierig, als dem Begriff „Carbonatapatit“ nicht dieselbe Eindeutigkeit zukommt wie den Begriffen „Fluorapatit“ und „Hydroxylapatit“. Die mangelnde isomorphe Substitutionsmöglichkeit hinsichtlich des Carbonats läßt im strengen Sinne nur die Bezeichnung als „carbonathaltiger Hydroxylapatit“ oder „carbonathaltiger Apatit“ bzw. „Carbonat-Apatit“ rechtfertigen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit.