Über Schwefelapatite: Darstellung und Struktur von $Ba_5S(AsO_4)_2SO_4$, $Sr_5S(AsO_4)_2SO_4$ und $Sr_5S(PO_4)_2SO_4$

On Sulfurapatites: Preparation and Crystal Structure of $Ba_5S(AsO_4)_2SO_4$, $Sr_5S(AsO_4)_2SO_4$ and $Sr_5S(PO_4)_2SO_4$

Alain Schiff-François, Gerhard Savelsberg und Herbert Schäfer*

Abteilung II für Anorganische Chemie im Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule in Darmstadt, Hochschulstraße 4, D-6100 Darmstadt

Z. Naturforsch. **34b**, 764–765 (1979); eingegangen am 16. Februar 1979

Sulfur Apatite, Preparation, Crystal Structure

Three sulfurapatites have been prepared. They crystallize in the hexagonal system ($P6_3/m$) with the following lattice constants:

$BaS(AsO_4)_2SO_4$: $a = 1052.6(5)$ pm, $c = 773.7(4)$ pm, $c/a = 0{,}735$;
$SrS(AsO_4)_2SO_4$: $a = 1016.1(8)$ pm, $c = 741(1)$ pm, $c/a = 0.729$;
$SrS(PO_4)_2SO_4$: $a = 980.3(8)$ pm, $c = 727(1)$ pm, $c/a = 0.742$.

Die Struktur der Apatite ist bekanntlich durch ein starres Gerüst aus Erdalkaliionen und XO_4^{3-}-Ionen (X = P, As, V) gekennzeichnet, das röhrenartige Hohlräume durchziehen. Sie sind von Halogenid- bzw. Hydroxidionen besetzt [1]. Ob diese Positionen auch von zweiwertigen Ionen, z. B. O^{2-}, unter gleichzeitiger Ausbildung von Leerstellen eingenommen werden können, ist in der Literatur noch strittig. Der Einbau solcher zweiwertiger Anionen auf alle Halogenidplätze erfolgt indes in glatter Weise, wenn im stöchiometrisch notwendigen Maß ein Drittel der im Gerüst vorhandenen XO_4^{3-}-Ionen durch SO_4^{2-} ersetzt sind. Mit diesem Konzept gelingt in glatter Reaktion die Synthese von Schwefelapatiten, über die im folgenden berichtet wird.

Darstellung und analytische Charakterisierung

Zur Darstellung von $Ba_5S(AsO_4)_2SO_4$, $Sr_5S(AsO_4)_2SO_4$ und $Sr_5S(PO_4)_2SO_4$ wurden Schmelzen, die einen drei- bis vierfachen Überschuß der entsprechenden Erdalkalisulfide BaS bzw. SrS und stöchiometrische Mengen der Sulfate und Arsenate bzw. Phosphate enthielten, auf Temperaturen zwischen 1400 und 1500 °C 15 h lang erhitzt. Kürzere Reaktionszeiten (*ca.* 3–4 h) und bessere Ausbeuten erhält man, wenn anstelle der Arsenate bzw. Phosphate die Element(V)oxide P_2O_5 bzw. As_2O_5 eingesetzt werden. In einem typischen Ansatz wurden 1,6 g (0,0087 mol) $SrSO_4$, 2,0 g (0,0087 mol) As_2O_5 und 4,5 g (0,0376 mol) SrS innig miteinander vermengt und in einem Korundtiegel unter Argonatmosphäre 3 h auf 1400 °C erhitzt. Der Ansatz wurde über Nacht bei 1000 °C getempert und dann abgekühlt. Der Schmelzkuchen enthielt gut ausgebildete hexagonale Säulen, die direkt aus drusenförmigen Einschlüssen gebrochen werden konnten. Sie sind klar durchsichtig, gelegentlich auch leicht milchig getrübt. Nach Einkristallaufnahmen sind die drei Verbindungen isotyp. Die stöchiometrische Sicherung wurde über die quantitative Naßanalyse eines Beispiels, des besonders gut kristallisierenden $Ba_5S(AsO_4)_2SO_4$, vorgenommen. Die Verbindung löst sich sowohl in Wasser, konzentrierter HCl, wie auch in konzentrierter HNO_3, wobei sich allerdings das $BaSO_4$ bereits als milchige Trübung abscheidet. Solche Lösungen wurden mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt und dadurch das Ba quantitativ als $BaSO_4$ ausgefällt und gravimetrisch bestimmt. Zur Bestimmung des Gesamtschwefels wurde die Substanz mit einer Sodaschmelze aufgeschlossen und in der wässerigen Lösung dieser Schmelze die Sulfidionen mit H_2O_2 zu Sulfat aufoxidiert und dieses ebenfalls gravimetrisch bestimmt. Arsen wurde photometrisch mit Silberdiethyldithiocarbaminat bestimmt [2].

Analysenergebnisse (Gew.%)

Gef.	Ba 62,4	As 13,8	S 6,3,
Ber.	Ba 62,85	As 13,71	S 5,87.

Strukturbestimmung

Stäbchenförmige Einkristalle der drei Verbindungen zeigten Weißenberg (CuKα)- und Precessionsaufnahmen (MoKα) mit der Lauesymmetrie 6/m. Zusätzlich wurde die seriale Bedingung: Reflexe $00l$ nur vorhanden für $l = 2n$ beobachtet. Damit sind die beiden Raumgruppen $P6_3$ und $P6_3/m$ möglich. Die Achsen aller drei Verbindungen wurden aus mit halbleiterreinem Silicium geeichten Weißenbergaufnahmen bestimmt. Sie sind in Tab. I zusammengestellt, in der auch zum Vergleich wegen der ähnlichen Radien von Cl^- und S^{2-} die Daten des Chlorapatits $Ca_5Cl(PO_4)_3$ mit aufgeführt sind. Eine vollständige röntgenographische Strukturbestimmung wurde nur für das $Ba_5S(SsO_4)_2SO_4$ durchge-

Tab. I. Die Zellkonstanten der Schwefelapatite.

	a [pm]	c [pm]	c/a	röntg. Dichte [g/cm³]
$Ba_5S(AsO_4)_2SO_4$	1052,6(5)	773,7(4)	0,735	4,89
$Sr_5S(AsO_4)_2SO_4$	1016,1(8)	741,1(1)	0,729	4,23
$Sr_5S(PO_4)_2SO_4$	980,3(8)	727(1)	0,742	4,16
$Ca_5Cl(PO_4)_3$(1)	962,0	677,6	0,704	3,18

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Herbert Schäfer.

0340–5087/79/0500–0764/$ 01.00/0

Tab. II. Atomparameter der Verbindung $Ba_5S(AsO_4)_2SO_4$.
Der isotrope Temperaturfaktor ist als $\exp[-8\pi^2 \cdot U \cdot \sin^2\vartheta/\lambda^2]$, der anisotrope Temperaturfaktor als $\exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + k^2b^{*2}U_{22} + l^2c^{*2}U_{33} + 2hka^*b^*U_{12} + 2hla^*c^*U_{13} + 2klb^*c^*U_{23})]$ definiert.
(In Klammern die Standardabweichungen.)

Punktlagen und Temperaturfaktoren	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
6 Ba(1) auf 6h	0,2442(1)	0,2323(1)		141(5)	117(5)	142(4)	0,0	0,0	57(4)
4 Ba(2) auf 4f			0,9982(1)	140(4)	140(4)	96(4)	70(2)	0,0	70(2)
4 As und 2 S statistisch auf 6h	0,4137(2)	0,3789(2)		87(9)	94(9)	107(7)	0,0	0,0	62(8)
2 S auf 2b				160(21)	160(21)	335(38)	0,0	0,0	80(10)
6 O(1) auf 6 h	0,1197(14)	0,5926(14)		196(26)					
6 O(2) auf 6h	0,3473(16)	0,4928(16)		288(31)					
12 O(3) auf 12i	0,6347(11)	0,7239(11)	0,4226(13)	283(20)					

R-Wert: 0,042 (527 symmetrieunabhängige Reflexe).

führt. Dazu wurden an einem automatischen Zweikreisdiffraktometer (Stoe Stadi II, MoKα, Graphitmonochromator, ω-scan) 1369 Reflexe im Winkelbereich $5 \leq 2\vartheta \leq 60°$ gemessen. Die Absorption wurde entsprechend der Kristallgestalt korrigiert und über symmetrieäquivalente Reflexe gemittelt. Es verblieben 527 unabhängige Meßwerte, die entsprechend der Weißenberggeometrie korrigiert wurden. Zur Strukturbestimmung wurde von den Atomlagen des Chlorapatits $Ca_5Cl(PO_4)_3$ ausgegangen (Raumgruppe $P6_3/m$) [3]. Die Lage 6h der Element-(V)-Atome wurde dabei statistisch mit 4 As- und 2 S-Atomen besetzt. Für die schweren Atome Ba, As und S wurden anisotrope Temperaturfaktoren eingeführt, für die O-Atome hingegen wurden sie isotrop belassen. Alle Atomparameter wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert [4]. Die Ergebnisse sind in Tab. II zusammengefaßt.

Strukturbeschreibung und Diskussion

In der Struktur finden sich deformierte AsO_4^{3-}- bzw. SO_4^{2-}-Tetraeder, die isoliert vorliegen. Sie sind in der Weise angeordnet, daß die Ba(2)-Atome auf den dreizähligen Achsen neun O-Nachbarn erhalten. Die Ba(1)-Atome hingegen sind von sechs O-Ionen und zwei S^{2-}-Ionen koordiniert. Die Sulfidionen in den tunnelartigen Hohlräumen sind nahezu oktaedrisch von sechs Ba-Teilchen umgeben. Die Atomabstände sind in Tab. III zusammengestellt.

Tab. III. Atomabstände (pm) in der Verbindung $Ba_5S(AsO_4)_2SO_4$. (Die maximale Standardabweichung beträgt 2 pm.)

	pm	KZ		pm	KZ
Ba(1)–O(1)	269 (1×)		Ba(2)–O(2)	271 (3×)	
–O(3)	277 (2×)		–O(1)	278 (3×)	9
–O(3)	295 (2×)	7+1	–O(3)	298 (3×)	
–S(1)	317 (2×)				
–O(2)	318 (1×)				
As/S –O(3)	163 (2×)		S(1) –Ba(1)	317 (6×)	6
–O(1)	163	4			
–O(2)	166				

Die Apatite lassen sich strukturell in zwei Gruppen einteilen, die nach der Lage der Fluorid- bzw. Chloridionen unterschieden werden. In den Fluor- und Hydroxidapatiten nehmen die F^-- bzw. OH^--Ionen die Positionen 0, 0, 1/4 und 0, 0, 3/4 ein, während in den Chlorapatiten die Cl^--Ionen in den größeren Lücken bei 0, 0, 0 und 0, 0, 1/2 zu finden sind. Erwartungsgemäß entsprechen die Schwefelapatite den zuletzt genannten Verbindungen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Untersuchungen.

[1] Literaturzusammenstellung s. R. W. G. Wyckoff, Crystal Structures, 2nd ed., Vol. 3, S. 228 (1965).
[2] J. Fries u. H. Getrost, Organische Reagenzien für die Spurenanalyse, E. Merck, Darmstadt 1975.
[3] S. B. Hendricks, M. E. Jefferson u. V. M. Mosley, Z. Kristallogr. Mineral. Petrogr. Abt. A **81**, 352 (1932).
[4] G. Sheldrick, Programmsystem SHELX-76, Cambridge, unveröffentlicht.