Zeitschrift: Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen = Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie

Band: 31 (1951)

Heft: 1

Artikel: Röntgenographische und spektroskopische Untersuchungen an schweizerischen Hydroxylapatiten

Autor: Epprecht, W. / Parker, R.L.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-25149

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 17.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Röntgenographische und spektroskopische Untersuchungen an schweizerischen Hydroxylapatiten

Von *W. Epprecht* und *R. L. Parker* (Zürich)

1. Einleitung

Über den Hydroxylapatit von der Kemmleten bei Hospental (Kt. Uri) wurde im Jahre 1935 [1] eingehend berichtet. Dabei schien der in Talkadern von Serpentin vorkommende gelbliche Apatit chemisch ein reiner Hydroxylapatit zu sein. Die röntgenographischen Untersuchungen ergaben eine sehr weitgehende Übereinstimmung mit synthetischem Hydroxylapatit. Immerhin zeigte sich auch eine gewisse Verwandtschaft mit dem Fluorapatit, zum mindesten in bezug auf das röntgenographische Achsenverhältnis. In jüngster Zeit sind nun mehrere Arbeiten erschienen, welche die röntgenographische Bestimmung der Apatittypen sehr eingehend erörtern, so dass die 1935 etwas unsichere röntgenographische Unterscheidung zwischen Fluorapatit und Hydroxylapatit sowie auch von den zwischen diesen beiden Gliedern liegenden Mischapatiten heute viel genauer durchführbar ist (z.B. nach Wallaeys und Chaudron [2]). Ferner wurde der Apatit von der Kemmleten chemisch nochmals untersucht, und zwar von L. Mitchell [3], wobei es sich herausstellte, dass 1,01% Fluor darin enthalten sind. Diese Umstände bewogen uns, eine erneute Prüfung vorzunehmen, wobei wir gleichzeitig weitere Apatite aus ultrabasischen schweizerischen Gesteinen in die Untersuchung miteinbezogen. Es betrifft dies das 1935 [1] schon genannte Vorkommen von Weilerstauden (in Lavezstein), ferner dasjenige vom Cherbadung (Binnental, siehe Abschnitt 3). Schliesslich wurde das bekannte Vorkommen vom Greiner (Tirol) vergleichsweise ebenfalls mituntersucht. Leider konnten wir keine Exemplare der als gleichartig beschriebenen Vorkommen von Mompe Medel und Gigenstaffel beschaffen. Sämtliche untersuchten Apatite sind gelblich bis gelblichgrün gefärbt.

2. Röntgenographische Untersuchung (W. Epprecht)

R. Wallaeys und G. Chaudron [2] stellten viele zwischen reinem Hydroxylapatit und reinem Fluorapatit liegende Mischkristallzusammensetzungen künstlich her und zeigten, dass die Gitterkonstanten sich bei zunehmendem F-Gehalt nahezu linear verändern. a_0 fällt von 9,403 Å (reiner OH-Apatit) auf 9,350 Å (F-Apatit), c_0 steigt von 6,868 Å (OH-Apatit) auf 6,870 Å. Das Achsenverhältnis c/a verändert sich somit vom reinen Hydroxylapatit zum Fluorapatit von 0,731 nach 0,735. Die genannten Werte wurden durch Verwendung von Cr-K-Strahlung erhalten. Andere Autoren geben hievon etwas abweichende Gitterkonstanten für Apatite an (Tabelle 1). Dies rührt zum Teil davon her, dass nur die Verwendung von grossen Kameraradien und Cr-K-Strahlung (grösstmögliche Wellenlänge) eine genügend genaue Bestimmung zulässt, weshalb die älteren Untersuchungen, die vorzugsweise mit kurzwelligeren Strahlen und kleinen Kameras ausgeführt wurden, ungenau sind.

Tabelle 1. *Gitterkonstanten von Fluor- und Hydroxylapatiten*

Fundort	Zitiert von	a_0 (Å)	c_0 (Å)	Verwend. Strahlung
		a) Fluorapatit		
Cornwall	St. Nàray-Szabò [4]	9,37 ± 0,01	6,88 ± 0,01	Mo-K
Ontario	D. McConnell [5]	9,36 ± 0,01	6,88 ± 0,01	Fe-K
Jumilla	M. Mehmel [6]	9,36 ± 0,02	6,85 ± 0,02	Cu-K
Fibbia (Gotthard)	W. Epprecht	$9{,}37_2$	$6{,}87_6$	Cr-K
künstlich	Wallaeys u. Chaudron [2]	9,350 ± 0,002	6,870 ± 0,002	Cr-K
		b) Hydroxylapatit		
Kemmleten (Hospental)	H. Strunz [1]	9,42	6,935	Fe-K
synthetisch	Hendricks u. a. [7]	9,40 ± 0,03	6,93 ± 0,03	Cu-K
synthetisch	Wallaeys u. Chaudron [2]	9,403 ± 0,002	6,868 ± 0,002	Cr-K

Die Tabelle 1 zeigt, dass die synthetischen Fluor- und Hydroxylapatite etwas andere Gitterkonstanten aufweisen als die natürlichen. Dies hängt offenbar damit zusammen, dass die Natur-Apatite nie reine F- oder OH-Apatite sind, sondern stets Mischkristalle, welche F, Cl, OH und vielleicht auch CO_3 enthalten, und nicht nur F oder nur (OH) usw. Zudem ist häufig ein Teil des Calciums durch Eisen, Mangan, Alkalien oder weitere Metalle ersetzt.

Es wurde nun von einem Apatit von der Kemmleten eine neue Pulver-Aufnahme mit Cr-K-Strahlung in einer Kamera vom Radius 57,2 mm hergestellt, wobei das Pulver mit Steinsalz vermischt wurde. Dabei ergaben sich die Gitterkonstanten $a_0 = 9{,}393$ Å ($\pm 0{,}003$) und $c_0 = 6{,}867$ Å ($\pm 0{,}003$), welche etwas von der seinerzeitigen Bestimmung durch H. STRUNZ (Tabelle 1) abweichen. Da nach J. JAKOB [1] und L. MITCHELL [3] in diesem Apatit weder Chlor noch CO_2 gefunden wurden, darf man annehmen, dass es sich um einen reinen Fluor-Hydroxyl-Apatitmischkristall handelt. Die von den genannten Autoren veröffentlichten chemischen Analysen zeigen, dass 1,73 Gew.% H_2O und 1,01 Gew.% F vorhanden sind, was (nach [3]) zu der Formel $(Ca_{9.99}Mn_{0.01})\,(PO_4)_{6.0}\,(OH_{1.94}\,F_{0.54})$ führt. Das molekulare Verhältnis (OH):F ist somit 0,78:0,22. Unter Verwendung der von WALLAEYS und CHAUDRON veröffentlichten Gitterkonstanten von synthetischen Fluor-Hydroxylapatit-Mischkristallen, findet man für einen Apatit der genannten Zusammensetzung die Gitterkonstanten $a_0 = 9{,}391$ Å und $c_0 = 6{,}868$ Å. Diese Werte stimmen fast genau mit denjenigen überein, welche am Apatit von Kemmleten neu bestimmt wurden. Die Übereinstimmung ist so gut, dass die Abweichungen innerhalb der Fehlergrenzen der Gitterkonstantenbestimmung bleiben. Der Röntgenbefund bestätigt somit die chemische Analyse, indem die Gitterkonstanten auf einen Hydroxyl-Fluor-Apatit schliessen lassen, in welchem das molekulare Verhältnis (OH):F etwa 0,8:0,2 beträgt.

Die übrigen Apatite ähnlicher Paragenese, welche neu untersucht wurden, geben die auf Tabelle 2 zusammengestellten Gitterkonstanten. Sie wurden alle durch Eichung mit Steinsalz auf eine Genauigkeit von $\pm 0{,}003$ Å ermittelt. Wie die Tabelle zeigt, stimmen die drei schweizerischen weitgehend miteinander überein, währenddem der Apatit vom Greiner ein deutlich höheres a_0 besitzt. Die Apatite von Weilerstauden und Cherbadung entsprechen offenbar dem Kemmleten-Apatit. Demgegenüber stimmen die Gitterkonstanten des Greiner-Minerals fast genau

Tabelle 2. *Gitterkonstanten von Apatiten aus ultrabasischen Gesteinen*

Fundort	a_0 (Å)	c_0 (Å)
Kemmleten	$9{,}393 \pm 0{,}003$	$6{,}867 \pm 0{,}003$
Weilerstauden	$9{,}390 \pm 0{,}003$	$6{,}871 \pm 0{,}003$
Cherbadung	$9{,}388 \pm 0{,}003$	$6{,}869 \pm 0{,}003$
Greiner (Tirol)	$9{,}402 \pm 0{,}003$	$6{,}869 \pm 0{,}003$
synthetisch (OH) : F = 0,8 : 0,2 (molekular)	$9{,}391 \pm 0{,}003$	$6{,}868 \pm 0{,}003$

mit denjenigen des synthetischen Hydroxylapatites von WALLAEYS und CHAUDRON [2] überein (vgl. Tab. 1), so dass man vermuten könnte, es handle sich in diesem Falle um einen reinen (OH)-Apatit. Dass dem jedoch nicht so ist, zeigen die von HINTZE [8] veröffentlichten Analysen, welche 0,23 Gew.% F, 0,12% Cl nachweisen. H_2O-Bestimmungen sind uns leider vom Greiner Apatit nicht bekannt. Da Chlorgehalte a_0 von Fluor- und Hydroxylapatiten ganz wesentlich vergrössern, kann der relativ hohe Wert $a_0 = 9{,}402$ Å ohne weiteres erklärt werden, indem offenbar ein ternärer Mischkristall vom Typus F-Cl-(OH)-Apatit vorliegt. Der Fluorgehalt setzt den a_0-Wert gegenüber reinem Hydroxylapatit herab, der Chlorgehalt anderseits weitet die Gitterdimension a_0 auf, so dass im gesamten beim Greiner-Apatit eine Grösse resultiert, welche zufälligerweise genau dem reinen Hydroxylapatit entspricht.

3. Spektroskopische Beobachtungen (Robert L. Parker)

Die im ersten Teil dieser Arbeit behandelten natürlichen Apatite sind typische „Spargelsteine". Sie weisen hell gelbgrünliche bis grünlichgelbe Farbe auf, treten bald als unbestimmt geformte Körner auf, bald als deutlich prismatische Kristalle, die mitunter die Grunddipyramide und Basis als Endbegrenzung haben und können von ganz beträchtlicher Grösse sein. Die Vorkommen sind bekannte und in der Literatur beschriebene, mit Ausnahme desjenigen vom Cherbadung, der einem neueren Fund entstammt und erst seit dem Sommer 1950 in der E.T.H.-Sammlung vertreten ist.

Bei Anlass der röntgenometrischen Untersuchung wurde auch überprüft, ob diese Kristalle die an manchen Apatiten festzustellenden charakteristischen optischen Absorptionslinien aufweisen. Das Ergebnis war in allen Fällen teilweise positiv und liess die Frage aufkommen, ob auch die alpinen Kluftapatite selektive Absorptionen zeigen. Dies wurde an Hand von Stichproben untersucht, die aber bisher ergebnislos blieben. Als Beispiel kann der Fall von ungewöhnlich grossen klaren farblosen Kristallen von Las Tuors angeführt werden, die selbst in Schichtdicken von 2 cm ein von allen Absorptionslinien und -banden freies Spektrum lieferten. Diese Feststellung soll die Möglichkeit, dass auch unter den Kluftapatiten noch solche mit Absorptionsspektren gefunden werden können, keineswegs in Abrede stellen. An einem rosa gefärbten Kriställchen vom Intschitobel erhielt man sogar den Eindruck, dass Anzeichen von Absorption im Gebiete des Orange vorhanden seien. Allein die sehr kleine

zur Verfügung stehende Schichtdicke erlaubte keine sichere Entscheidung. Auf alle Fälle zeigen diese Untersuchungen, dass die Spargelsteine nicht nur in ihrem Aussehen und der Art ihres Auftretens von den Kluftapatiten verschieden sind, sondern auch in ihrem Absorptionsverhalten, in der Regel wenigstens von diesen abweichen.

Von der Absorption der Spargelsteine ist zu sagen, dass sie ihrerseits weit schwächer ist als diejenige gewisser zu Vergleichszwecken herangezogener Kristalle. So zeigt z. B. Apatit von Jumilla, Spanien, den die E. T. H.-Sammlung Herrn Folch (Barcelona) verdankt, ein sehr viel stärkeres und vollständigeres Absorptionsspektrum. Dies ist deswegen bemerkenswert, weil das betreffende Material trotz abweichendem Chemismus (siehe Tabelle 1) in seiner Farbnuance und -intensität einige Ähnlichkeit mit dem Spargelstein hat. Das hier beobachtete Spektrum lässt sich wie folgt charakterisieren (verwendete Schichtdicke ca. 0,5 cm):

Wellenlänge:	60_3 $\mu\mu$	: An einer Probe bei optimaler Einstellung eben sichtbare Linie
	59_8	: Feine, aber deutliche Linie
	59_0	: Etwas breitere Linie
	58_5	: Breite Linie, vielleicht enges Linienpaar
	ca. $58_0 - 57_4$	: Starke Bande mit kräftigem Kopf am kurzwelligen Ende
	$53_3 - 52_5$	: Deutliche, aber eher schwache Bande
	$51_5 -$?	: Deutlich einsetzende Bande stärkerer Absorption. Das kurzwellige Ende ziemlich unbestimmt, da von nun ab die allgemeine Absorption stark zunimmt.

Ein anderes gutes Vergleichsbeispiel lieferte ein sehr schöner Kristall von Gellivara (Schweden). Er ist lebhaft glänzend und in den oberen Teilen völlig klar. Seine Farbe ist ein ganz schwach ins Gelbliche stechendes lichtes Grün. Trotzdem eine Schichtdicke von ca. 0,8 cm verwendet werden konnte und das Exemplar eine kräftigere Farbe aufwies als das spanische Material, war, wie folgende Angaben zeigen, das Spektrum weniger gegliedert:

Wellenlängen:	59_8 $\mu\mu$	: Eben noch zu erkennende Linie
	59_0	: Deutlich zu erkennende Linie
	$58_5 - 57_4$	: Wirkt wie eine Bande mit verstärkten Köpfen an beiden Enden
	$53_3 - 52_5$	: Deutliche, aber schwache Bande.

Die Spargelsteine zeigen ein noch ärmeres Absorptionsspektrum, das auf zwei feine aber deutliche Linien bei $58_5\,\mu\mu$ und $57_4\,\mu\mu$ reduziert erscheint.

Diese Beobachtungen zeigen eine im Hinblick auf die mit dem verwendeten Instrument erzielbare Ablesegenauigkeit befriedigende Übereinstimmung mit anderweitig gemachten[1]). Gedeutet werden die verschiedenen Banden und Linien als solche des Didymiums. Es erschien deshalb interessant, festzustellen, ob dieses „Element" tatsächlich an der Zusammensetzung der Spargelsteine beteiligt sei und sich etwa emissions-spektroskopisch nachweisen lasse. Herr Dr. PREIS von der E.M.P.A. hatte die Freundlichkeit, sowohl den Apatit von Jumilla wie den Spargelstein der Kemmleten einer diesbezüglichen Untersuchung zu unterwerfen, wofür ihm an dieser Stelle bestens gedankt sei. Er berichtete über seine Befunde wie folgt:

„Die Bogenspektren der beiden Proben lassen folgendes erkennen: Der Apatit von Kemmleten enthält Praseodym, nachgewiesen an Hand der Linien Pr 4189,6 Å und Pr 4254,4 Å. Neodym war darin nicht nachweisbar. Auf Grund von Vergleichsspektren, die vom Probematerial unter Zugabe bekannter Mengen von Didymoxyd aufgenommen wurden, lässt sich die vorhandene Menge an Pr_2O_3 auf etwa 0,5 bis 1% abschätzen.

Der Apatit von Jumilla enthält Praseodym, nachgewiesen an Hand der Linie Pr 4189,6 Å und 4254,4 Å, ferner Neodym, erkennbar an der Linie Nd 4012,2 Å. Auf ähnliche Weise wie beim Kemmleten-Apatit wird die vorhandene Menge an Didymoxyd zu ca. 2 bis 5% geschätzt."

Dieses Resultat ist interessant als Bestätigung unserer Befunde und weil es wie diese auf eine heute noch wenig bekannte Beteiligung der seltenen Erden an der Zusammensetzung von Mineralien aus den Alpen hinweist. Wir hoffen, dieser Frage bei anderer Gelegenheit noch nachgehen zu können. Dazu dürfte sich deshalb Gelegenheit bieten, weil es bekannt ist, dass die Absorptionslinien des Didymiums sich ausser an gewissen Apatiten auch an manchen Exemplaren anderer Ca-haltiger Mineralien wie Scheelit, Titanit, Calcit und Danburit, also an solchen, die ebenfalls aus den Alpen bekannt sind, nachweisen lassen. Bei dieser Gelegenheit wird sich vielleicht auch feststellen lassen, ob zwischen einem Didymgehalt und der Mineralfarbe Zusammenhänge erkannt werden können, wie das im vorliegenden Fall zuzutreffen scheint.

---

[1]) Es stand uns ein von E. GÜBELIN verfasstes Verzeichnis von den Absorptionslinien der Edelsteinmineralien zur Verfügung. Die zwei an den Spargelsteinen noch erkennbaren Hauptlinien werden mit 5855 Å und 5772 Å angegeben.

Literatur

1. C. Burri, J. Jakob, R. L. Parker und H. Strunz. Schweiz. Min. Petr. Mitt. XV (1935) 327/339.
2. R. Wallaeys, G. Chaudron. Compt. rend. des Séances hebd. 231 (1950) 355—357.
3. L. Mitchell, G. T. Faust, S. B. Hendricks, D. S. Reynolds. Amer. Mineral. 28 (1943) 356/371.
4. St. Nàray-Szabò, Z. Krist. 75 (1930) 387/398.
5. D. McConnell, Amer. Mineral. 23 (1938) 1—19.
6. M. Mehmel. Z. Krist. 75 (1930) 323/331.
7. S. B. Hendricks, M. E. Jefferson, V. M. Mosley. Z. Krist. 81 (1932) 352/369.
8. Hintze, Handb. der Min. Bd. 1, 4. Abt., 1. Hälfte, Analyse zitiert nach Ann. des Mines Ser. 9, *10* (1896) 145.

Eingegangen: 30. März 1951.