

(Mitteilung aus dem Mineralogischen Institut Tübingen.)

## Kristallstruktur des Aluminiumorthophosphates $AlPO_4$ .

Von

H. F. Huttenlocher in Bern.

(Mit 3 Textfiguren.)

Kristalle von  $AlPO_4$ , hergestellt aus Natriumaluminatlösung und überschüssiger Phosphorsäure bei  $250^\circ$ , zeigen die morphologischen Eigenschaften von Quarz. Die Kristallstruktur stimmt ebenfalls mit der von Quarz weitgehend überein. Der Elementarkörper mit  $a = 4,93 \text{ \AA}$  und  $c = 2 \times 5,47 \text{ \AA}$  entspricht dem in der  $c$ -Achse verdoppelten von Quarz. Ein den Angaben von M. Strada voll entsprechendes  $AlPO_4$ -Produkt konnte nicht gefunden werden.

Die kristallchemischen Eigenschaften von  $Al^{+2}$  und  $P^{+5}$  verglichen mit denen von  $Si^{+4}$  lassen eine Übereinstimmung der Kristallstruktur von  $AlPO_4$  mit einer oder mehreren Modifikationen von  $SiO_2$  ( $SiSiO_4$ ) möglich erscheinen. Daß A. de Schulten<sup>1)</sup>  $AlPO_4$  in Form von kleinen hexagonalen Kristallen darstellen konnte, spricht dafür, daß diese Modifikation von  $SiO_2$  Hoch- oder Tiefquarz ist. Ferner konnte F. Machatschki<sup>2)</sup> soeben zeigen, daß das Aluminiumorthoarsenat  $AlAsO_4$ , das kristallchemisch mit  $AlPO_4$  vergleichbar ist, eine dem Quarz weitgehend analoge Kristallstruktur besitzt. — M. Strada<sup>3)</sup> gibt für  $AlPO_4$  allerdings eine dem Cristobalit ähnliche Struktur an, jedoch konnte von uns für diese Annahme keine Bestätigung gefunden werden.

Es wurde versucht, für die oben genannte Vermutung Beweise zu erbringen. — Gelingt es, die vermutete Übereinstimmung hinsichtlich Kristallmorphologie und Kristallstruktur darzutun, so ist damit gezeigt, daß auch im Aluminiumorthophosphat dem  $Al^{+3}$  wie dem  $P^{+5}$  eine tetraedrische Vier-Koordination zukommt, wie dies von einer größeren Anzahl von Silikaten her bekannt ist.

1) de Schulten, A., Sur la production de l'orthophosphate neutre d'aluminium cristallisé. C. R. Acad. Sci. **98** (1884) 1583—1584.

2) Machatschki, F., Über die Struktur des  $AlAsO_4$ . Z. Krist. **90** (1935) in Druck.

3) Strada, M., La struttura cristallina di alcuni fosfati ed arseniati di metalli trivalenti, I. Fosfato ed arseniato di alluminio. Gazz. chimica ital. **64** (1934) 653 bis 662.

## I. Darstellung des Aluminiumorthophosphates.

Es wurden zwei Wege eingeschlagen:

1. Fällung aus Ammoniumalaun durch Ammonphosphat nach Zugabe von *Na*-Acetat. Das so erhaltene ursprünglich gallertige Produkt ist nach Trocknung und Glühen im Tiegel bei  $600^\circ$  nur wenig kristallin und ist größtenteils beim Erhitzen in salzsaurer Lösung löslich. Das Unlösliche gibt zunächst nur schlechte Linien im Film, deren Qualität sich bei Erhöhung der Temperatur (bis  $1200^\circ$ ) merklich steigert.

Die Anordnung selbst der Linien bleibt bis zu dieser Temperatur stets dieselbe. Sie konnte aber keineswegs mit den von Strada gemachten Angaben in Übereinstimmung gebracht werden.

Strada versuchte im Anschluß an die Untersuchungen von Schulze<sup>1)</sup> auch dem von ihm auf ähnliche Weise gewonnenen  $AlPO_4$  eine tetragonale »Hochochistobalit«-Struktur ( $a/c = 1,362$ ) zuzuordnen. Die aus den Stradaschen Gitterkonstanten für die von ihm angegebenen Indizes-tripel berechneten  $\sin^2 \theta$ -Werte führen allerdings mehrfach zu einer bedeutenden Abweichung gegenüber den von ihm beobachteten  $\sin^2 \theta$  Werten, so daß schon aus diesem Grunde Vergleiche mit seinen Angaben nichts Entscheidendes aussagen können. — Jedenfalls läßt sich das von uns auf diesem Wege erhaltene Produkt nicht im Sinne der von Strada vorgeschlagenen Struktur deuten.

Es gelang auch nicht, die von Schulze über  $BPO_4$  bekanntgegebenen Glanzwinkel mit unseren Filmen in Beziehung zu setzen.

Dagegen sei bemerkt, daß die erhaltenen Diagramme sich vollständig decken mit solchen, die von geglühtem, kristallisiertem  $AlPO_4$  abstammen, das nach der 2. Methode erhalten worden ist und vermutlich ebenfalls das Röntgenbild einer Hochmodifikation von  $AlPO_4$  darstellen.

In keinem Falle gelang es auf diesem Wege  $AlPO_4$  zu erhalten, das mit dem nach der 2. Methode erreichten sicheren  $AlPO_4$  direkt identisch gewesen wäre.

Nähere Aussagen über dieses Produkt können noch nicht gemacht werden. Indizierungsversuche ergaben keine eindeutigen Resultate.

2. Reaktion einer konz. *Na*-Aluminatlösung auf konz. Orthophosphorsäure. Diese führt nach mehrstündigem Erhitzen bei ca.  $250^\circ$  im geschlossenen Rohr zu einem weißen kristallinen Produkt, das je nach den vorgelegenen Mischungsverhältnissen aus reinem  $AlPO_4$  oder aus Mischungen von diesem mit verschiedenen andern Phosphaten

1) Schulze, G. E. R., Die Kristallstruktur von  $BPO_4$  und  $BasO_4$ . Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 215—240.

