ホウ素含有アパタイト単結晶のフラックス合成と結晶構造

伊藤 敦夫・青木 秀希*・赤尾 勝*・三浦 直樹*・大塚 良平・堤 貞夫**

(早稲田大学理工学部資源工学科, 160 東京都新宿区大久保 3-4-1
 * 東京医科歯科大学医用器材研究所無機材料部門, 101 東京都千代田区神田駿河台 2-3-10)
 ** 早稲田大学教育学部理学科地学専修, 160 東京都新宿区西早稲田 1-6-1

Flux Growth and Crystal Structure of Boron-Containing Apatite

Atsuo ITO, Hideki AOKI*, Masaru AKAO*, Naoki MIURA*, Ryohei OTSUKA and Sadao TSUTSUMI**

(Department of Mineral Industry, School of Science and Engineering, Waseda University,
 3-4-1, Ookubo, Shinjuku-ku, Tokyo 160
 * Division of Inorganic Materials, Institute for Medical and Dental Engineering, Tokyo Medical and Dental University,
 2-3-10, Kanda Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo 101
 ** Institute of Earth Science, School of Education, Waseda University, 1-6-1, Nishiwaseda, Shinjuku-ku, Tokyo 160)

Single crystals of boron-containing apatite (BAP) were grown by standard flux growth technique with excess B_2O_3 as flux. A mixture with the composition $35CaO \cdot 5P_2O_5 \cdot 60B_2O_3$ (wt %) was heated at $1200^\circ C$ for 10 hours and then cooled at a rate of $8.3^\circ C/h$. Hexagonal prismatic crystals ($0.3\text{ mm} \times 0.3\text{ mm} \times 11\text{ mm}$) were obtained. The chemical composition of BAP's was expressed as a solid solution in the system $Ca_{10}(PO_4)_6BO_4 \cdot Ca_{9.5}(PO_4)_6BO_2$. BAP with the composition $Ca_{9.64}(P_{5.73}B_{0.27}O_{24})(BO_{2.073})$ is trigonal, space group $P\bar{3}$ with $a=9.456(1)$, $c=6.905(1)$ Å and $Z=1$. The structure was refined to $R=0.050$ and $R_w=0.044$ for 1257 independent reflections. The structure is apatitic in character but the B atom at $(001/2)$ forms a linear O-B-O group.

[Received October 14, 1987; Accepted December 15, 1987]

Key-words: Flux growth, Boron oxide, Boron-containing apatite, Chemical composition, Crystal structure, BO_2 group

1. 緒 言

アパタイトは生体材料, 蛍光体, 吸着材等に使用されている。その単結晶は水熱法又はフラックス法で合成される。フラックス法による合成は, ① $CaCl_2$, CaF_2 などのハライド系フラックスを用いるもの, ② ホウ酸塩系のフラックスを用いるもの, ③ $Ca(OH)_2$ を用いた水熱フラックス法の三つに分類できる。例えば $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ ¹⁾, $Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$ ¹⁾, $Sr_{10}(PO_4)_6Cl_2$ ²⁾, $Cd_{10}(PO_4)_6I_2$ ³⁾, $Cd_{10}(PO_4)_6Br_2$ ³⁾, $Cd_{10}(AsO_4)_6Br_2$ ³⁾, $Cd_{10}(VO_4)_6Br_2$ ³⁾, $Cd_{10}(PO_4)_6Cl_2$ ⁴⁾ 単結晶が①の方法で, $Ca_{9+y}Na_x(PO_4)_6B_{x+y}O_2$ ($9+y+x<10$, $x+2y<1$)⁵⁾, $Sr_{9+y}Na_x(PO_4)_6B_{x+y}O_2$ ($9+y+x<10$, $x+2y<1$)^{5), 6)} 単結晶が②の方法で, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 単結晶^{7), 8)} が③の方法で合成されている。アパタイトは単結晶に成長させにくい結晶であり, $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ ¹⁾, $Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$ で $3\sim 5\text{ mm}$ ¹⁾, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ で $4\sim 8\text{ mm}$ ^{7), 8)} の結晶が得られているほかは, すべて結晶構造解析用の試料である。

以上のフラックス合成法のうち, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ のようなホウ酸塩系のフラックスを用いた報告は少ない。また $CaO-P_2O_5-B_2O_3$ 系にホウ素含有アパタイト (以下 BAP と略) が存在するとされているが^{9), 10)}, BAP の化学組成, B の固溶範囲, 及び B の配位は明確にされていない。本研究では $CaO-P_2O_5-B_2O_3$ 系からフラックス

徐冷法で BAP の単結晶を合成し, BAP の化学分析と結晶構造解析を行った。

2. 実験方法

2.1 出発物質

合成の出発物質には水酸アパタイト $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (以下 HAP と略), B_2O_3 , CaO の混合物を用いた。HAP は特級 $Ca(OH)_2$ の 0.5 M 懸濁液中に特級 H_3PO_4 の 0.3 M 溶液を滴下して合成した。化学分析の結果この HAP の Ca/P モル比は 1.69 であった。 B_2O_3 は特級試薬を用いた。 B_2O_3 は一部水和して HBO_2 が生成していたので熱重量分析により水分量を定量して補正した。 CaO はアルカリ分析用 $CaCO_3$ を $950^\circ C$, 3 時間焼成して得た。

2.2 相関係

HAP, CaO , B_2O_3 を秤量しアルミナ乳鉢中で 10 分間乾式混合した。この混合物約 1 g を 15 ml 白金のつばにかるく詰め, 縦型炉を用いて空気中で加熱した。 $1150^\circ C$ 以上では試料の蒸発が著しくなるため, 加熱はこの温度より低い温度範囲で行った。加熱温度を 900° , 950° , 1000° , 1050° , 1100° 及び $1130^\circ C$ とし, それぞれの温度で $1\sim 48$ 時間加熱して相関係を調べた。加熱後合成物は空気中で急冷し, 相同定は粉末 X 線回折法と偏光顕微鏡観察により行った。

Table 1. Preparation conditions of BAP single crystals.

	Starting mixture				Keep temperature (°C)	Keep time (h)	Cooling rate (°C/h)
	CaO:P ₂ O ₅ :B ₂ O ₃			Weight (g)			
	(wt %)						
BAP1	38	10	52	250	1200	3	80.0
BAP2	38	10	52	250	1200	4	26.6
BAP3	38	10	52	250	1200	10	8.3
BAP4	35	5	60	250	1200	10	8.3

2.3 単結晶育成

200 ml 白金るつばと箱型炉を用い、フラックス徐冷法で結晶育成を行った。合成条件を表1に示す。出発物質は液相線が1130°C付近にあるものを用いた。250 gの出発物質を1200°Cに3～10時間保持し、80°～8.3°C/h (1200°～400°C)の徐冷速度で冷却し、その後炉内で室温まで放冷した。合成物は5%酢酸中で加熱し、フラックスを溶解、除却した。

2.4 化学組成

BAPの化学分析をCaはEDTA逆滴定法¹¹⁾(NN指示薬)、Pはモリブデンブルー比色法¹²⁾、Bはカルミン酸比色法¹³⁾で行った。

2.5 結晶構造解析

表1のBAP2の条件で得られた、0.40×0.05×0.05 mm³の六角柱状結晶を用いてX線結晶構造解析を行った。ワイセンベルグ写真法で空間群を決定した。回折強度の測定は、フィリップス製4軸型自動回折計PW1100を用い、黒鉛で単色化したMo K α 線、 ω -2 θ スキャン、走査速度 ω =4°/min、2 θ <80°で行った。 $|F_o|>3\sigma|F_c|$ を満たす1257個の独立な強度を測定し、Lp因子の補正を行った。中性原子の原子散乱因子、及び異常分散項はInternational Tables for X-ray Crystallography, Vol.4¹⁴⁾の値を用いた。反射データに対する重みには $W=1/(A+B|F_o|+C|F_o|^2+D|F_o|^3)$ を用いた。パラメーターA, B, C, Dは、 $W(|F_o|-|F_c|)^2$ が $|F_o|$ の大きさに対して一様に分布するように選び、精密化の最終段階ではA=3.3949, B=-0.12635, C=0.001717, D=-0.000005であった。

BAPの粉末X線回折パターンはHAPとよく似ている。格子定数は粉末X線回折法(Cu K α 線)で、Siを内部標準とし、2 θ <50°の範囲で11本の回折線を精密に測定し、プログラムRLC-3¹⁵⁾を用いて精密化した。

3. 結 果

3.1 関係係

CaO-P₂O₅-B₂O₃系の平衡状態図は900°C等温断面がRamamoorthyとRockett¹⁰⁾によって報告されている。しかしBAPと液相の2相領域は今まで報告されていなかった。本研究では、BAPは900°, 950°, 1000°, 1050°、

Fig. 1. Phase relations in CaO-P₂O₅-B₂O₃ system at 1130°C. Each sample was heated at this temperature for 5h. BAP indicates boron-containing apatite; C₃P, Ca₃(PO₄)₂; CB, CaB₂O₄.

1100°及び1130°Cの各温度で生成し、BAPと液相の2相領域も1000°C以上で存在することが粉末X線回折法と偏光顕微鏡観察からわかった。図1に1130°CでのBAPと液相の2相領域を示す。BAPと液相の2相領域は図1の△abc点の内部にある。a点(CaO 56.84, P₂O₅ 43.16 wt%)はHAPから水を除いた組成点でオキシアパタイト[Ca₁₀(PO₄)₆O]の組成に相当する。b点, c点はそれぞれ(CaO 43, B₂O₃ 57 wt%), (CaO 30, B₂O₃ 70 wt%)である。acよりCaが少ない領域ではBAPと β -Ca₃(PO₄)₂, abよりCaが多い領域ではBAPとCaB₂O₄が生成した。液相線は1130°CではP₂O₅≒10 wt%に存在していた。単結晶の育成にはd点(BAP 1, 2, 3), e点(BAP 4)の組成の出発物質を用いた。

3.2 単結晶育成

合成されたBAP結晶はBAP 1, 2, 3, 4(表1)とも無色透明, c軸方向に伸長した六角柱状結晶で, c軸方向の長さは最大11 mm, 太さは最大0.3 mmであった(図2)。結晶はフラックス中だけでなくるつば内壁面及びるつば外壁面にも生成した。るつば内壁面に生成した結晶は針状のアパタイトであり, 特に壁面の頂部に生成したアパタイトは先端に球状付着物を有するものもあった。るつば外壁面に生成した結晶は β -Ca₃(PO₄)₂であった。

3.3 化学組成

BAPの分析結果とHAPの理論組成を表2に示す。化学分析の結果BAP 1, 2, 3, 4ともBがB₂O₃として

Fig. 2. Single crystals of BAP. 250 g of starting mixture with composition $35\text{CaO}-5\text{P}_2\text{O}_5-60\text{B}_2\text{O}_3$ (in wt %) was heated at 1200°C for 10 h and then cooled at a rate of 8.3°C/h .

Table 2. Chemical compositions (wt %) and Ca/P molar ratios for BAP compared with the theoretical values for HAP.

	BAP1	BAP2	BAP3	BAP4	HAP
CaO	54.90	54.73	54.94	54.67	55.82
P_2O_5	41.01	41.15	41.44	41.58	42.39
B_2O_3	3.83	3.83	3.90	3.80	—
H_2O	—	—	—	—	1.79
Total	99.74	99.71	100.28	100.05	100.00
Ca/P	1.69	1.68	1.67	1.66	1.67

Fig. 3. Triangular diagram showing the composition of BAP. Dashed curve is from Ramamoorthy and Rockett (1974)¹⁰⁾, solid triangles showing data from the present study.

3.80~3.90 wt % 含まれていること, CaO と P_2O_5 の含有量が HAP に近いこと, Ca/P モル比が 1.66~1.69 であることがわかった。図 3 に分析結果の $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$ 系三角図へのプロットを示す。破線は Ramamoorthy と Rockett¹⁰⁾ が報告した BAP の組成である。1 点鎖線は図 1 における, “BAP+液相” 領域境

界線 ab, ac の位置を表したものである。この研究で合成した BAP の組成は $\text{Ca}_{9.5}(\text{PO}_4)_6\text{BO}_2-\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{BO}_4$ 固溶体の組成に一致した。

3.4 結晶構造解析

c 軸回転の高次層ワイセンベルグ写真には 6 回対称は存在せず, 3 回対称のみ存在した。a 軸回転の 0 層ワイセンベルグ写真には a^* 軸をはさむ班点の強度に鏡面对称がないことから, BAP のラウエ群は $\bar{3}$ であることがわかった。消滅則も認められず, BAP の空間群は通常のアパタイトの空間群 ($P6_3/m$) とは異なり, $P\bar{3}$ 又は $P3$ であることがわかった。格子定数は $a=9.456$ (1), $c=6.905$ (1) Å で, HAP と比較すると a, c 軸とも約 0.4 % 伸長していた。結晶学的データを表 3 に示す。空間群 $P\bar{3}$ を採用し, パターソン関数を解いて Ca と P の原子座標を決めた。Ca, P, O の原子座標と非等方性温度因子を精密化 (プログラム LINUS¹⁶⁾) した。差フーリエ図の (001/2) に高いピークが見つかったので, これを B 原子とした。B は 2 個の O (4) (HAP の OH 基の O に相当) に直線的に配位されて BO_2 基を形成していた。

Table 3. Crystal data of the BAP.

Crystal data

$\text{Ca}_{9.93}(\text{P}_{5.84}\text{O}_{24})\text{B}_{0.83}\text{O}_{1.79}$

F.W. 1000.45

Z=1

$a=9.456$ (1), $c=6.905$ (1) (Å)

Space group $P\bar{3}$

$D_{\text{calc}}=3.11$ (g/cm^3)

Table 4. Population, positional ($\times 10^4$), anisotropic thermal ($\times 10^4$) and equivalent thermal parameters of the BAP, where equivalent thermal parameters $B^*=4/3 (\beta_{11}a^2+\beta_{22}b^2+\beta_{33}c^2+2\beta_{12}ab \cos \gamma)$.

	Population	x	y	z
Ca (1a)	0.963 (7)	1/3	2/3	83 (2)
Ca (1b)	1	1/3	2/3	5037 (2)
Ca2	1	102 (1)	2605 (1)	2430 (1)
P	0.973 (6)	3979 (1)	3686 (1)	2520 (1)
O1	1	3282 (3)	4840 (4)	2523 (4)
O2	1	5839 (4)	4631 (4)	2279 (5)
O3a	1	3254 (5)	2468 (4)	848 (5)
O3b	1	3613 (5)	2715 (5)	4403 (5)
O4	0.897 (24)	0	0	3150 (12)
B	0.830 (62)	0	0	1/2

	U11	U22	U33	U12	U13	U23	B*
Ca (1a)	157 (4)	157	65 (5)	78	0	0	1.00
Ca (1b)	173 (4)	173	85 (5)	86	0	0	1.13
Ca2	183 (4)	259 (4)	218 (4)	83 (4)	-35 (3)	-36 (3)	1.83
P	193 (5)	162 (4)	85 (3)	144 (4)	-27 (3)	-21 (3)	0.96
O1	207 (13)	176 (12)	146 (11)	152 (11)	-7 (9)	0 (9)	1.20
O2	211 (15)	274 (17)	346 (17)	165 (14)	-17 (12)	-70 (13)	2.03
O3a	576 (24)	200 (15)	200 (14)	238 (16)	-178 (15)	-99 (12)	2.41
O3b	626 (27)	453 (22)	165 (13)	427 (23)	97 (15)	114 (14)	2.72
O4	286 (27)	286	458 (48)	143	0	0	2.71
B	274 (60)	274	327 (92)	137	0	0	2.30

Table 5. Interatomic distances (Å) and bond angles (°)

PO ₄ tetrahedra			
P-O(1)	1.530(4)	O(1)-P-O(2)	111.2(2)
P-O(2)	1.532(3)	O(1)-P-O(3a)	110.2(2)
P-O(3a)	1.529(3)	O(1)-P-O(3b)	112.2(2)
P-O(3b)	1.528(4)	O(2)-P-O(3a)	108.0(2)
mean	1.530	O(2)-P-O(3b)	106.9(2)
		O(3a)-P-O(3b)	107.9(2)
BO ₂ groups			
B-O(4)	1.277(8)		
Ca(2) triangles			
Ca(2)-Ca(2)	4.185(2)

Fig. 4. The crystal structures of HAP and BAP projected on (010). The B atom is located at (001/2) and BO₂ groups occupies OH column of HAP.

電荷バランスを考慮し、組成を $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{B}_{2/3}\text{O}_2$ と仮定して解析を進め、 $R=5.08$, $R_w=4.49\%$ を得た。全原子の席占有率を電荷バランスを考慮せずに変化させると、Ca(1a), P, O(4), B の席占有率が有意に変化した。そこでこれらの原子のみ席占有率を変化させると、Ca(1a), P, O(4), B の席占有率はそれぞれ -3.7 , -2.7 , -10.3 , $+24.6\%$ 変化して、信頼度因子も有意に低下した ($R=5.00$, $R_w=4.40\%$)。この組成 $\text{Ca}_{9.93}(\text{P}_{5.84}\text{O}_{24})\text{B}_{0.83}\text{O}_{1.79}$ は化学分析値から得られた組成 $\text{Ca}_{9.64}(\text{P}_{5.73}\text{B}_{0.27}\text{O}_{24})(\text{BO}_2)_{0.73}$ とほぼ一致した。表 4 に得られた原子パラメータを、表 5 に原子間距離と結合角、図 4 に結晶構造を示す。

4. 考 察

$\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ 系から得られる BAP の化学組成、B の固溶領域、及び B の結晶化学的配位は明確にされていない。Bauer⁹⁾ は BAP の組成を $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{BO}_4$ であると考えた。Ramamoorthy と Rockett¹⁰⁾ は BAP を $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{BO}_4\text{-Ca}_{10-7\delta}(\text{PO}_4)_{6-4\delta}\text{O}_{1-\delta}$ ($\delta \approx 0.77$) 系固溶体であるとした (図 3 の破線の組成)。ここに $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{BO}_4$ は PO_4 サイトに BO_4 が存在し、OH サイトに空孔が形成されていると考えられている。 $\text{Ca}_{10-7\delta}$

$(\text{PO}_4)_{6-4\delta}\text{O}_{1-\delta}$ は Ca/P モル比が 1.67 よりもわずかに小さいオキシアパタイトである。Calvo と Faggiani⁵⁾ は $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ をフラックスとして、 $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ 又は $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ からアパタイト型化合物の単結晶を合成し、化学分析と構造解析を行った。その結果これらの結晶は OH カラムに BO_2 基をもち、組成は $\text{Sr}_{9+y}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_6\text{B}_{x+2y}\text{O}_2$, $\text{Ca}_{9+y}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_6\text{B}_{x+2y}\text{O}_2$ ($9+y+x < 10$, $x+2y < 1$, $x, y > 0$) であらわせるとした。

従来の研究では BAP の化学組成は明らかでなかった。これは BAP を単離するのが困難であったためと推察される。この研究では mm オーダーの BAP 単結晶を合成、単離し、化学分析と構造解析を行った。化学分析の結果、BAP の組成は $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{BO}_4\text{-Ca}_{10-7\delta}(\text{PO}_4)_{6-4\delta}\text{O}_{1-\delta}$ ($\delta \approx 0.77$) 系固溶体 (図 3 の破線) ではなく、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{BO}_4\text{-Ca}_{9.5}(\text{PO}_4)_6\text{BO}_2$ 系固溶体として表されることがわかった。 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{BO}_4$ は、Bauer⁹⁾ が考えた組成と同じである。 $\text{Ca}_{9.5}(\text{PO}_4)_6\text{BO}_2$ は、 $\text{Ca}_{9+y}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_6\text{B}_{x+2y}\text{O}_2$ において $x=0$, $y=0.5$ に相当する。OH カラムに BO_2 基が存在することが構造解析の結果確認された。 PO_4 サイトにホウ酸基が置換することは確認できなかった。しかし BAP の P-O 原子間距離 (1.528~1.532 Å) が HAP (1.532~1.539 Å)^{17,18)} より有意に短いこと、及び P の席占有率が 1 より小さいことはホウ酸基の置換を示唆していると思われる。

BO_2 基を有するアパタイトは Calvo と Faggiani⁵⁾ が初めて報告した。 $\text{Ca}_{9+y}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_6\text{B}_{x+2y}\text{O}_2$ は空間群 $P\bar{1}$ で B-O 原子間距離は 1.23(1)~1.244(18) Å, $\text{Sr}_{9+y}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_6\text{B}_{x+2y}\text{O}_2$ は空間群 $P\bar{3}$ で B-O 原子間距離は 1.253(10)~1.263(18) Å である⁵⁾。また気体 BO_2 分子は直線状対称 3 原子分子で、B-O 原子間距離 1.2653(6) Å¹⁹⁾ である。BAP の B-O 原子間距離 1.277(8) Å はこれらの値に一致した。BAP の構造は OH カラムの欠陥に BO_2 分子をトラップした構造と考えることができる。

通常のアパタイト (六方晶系、空間群 $P6_3/m$) では $Z=1/4, 3/4$ に鏡面が存在し、 PO_4 基と $\text{Ca}(2)$ は鏡面上に存在する。BAP では PO_4 基が c 軸に対して P-O(1) 結合を軸にして約 7° 回転すること、鏡面上に存在した $\text{Ca}(2)$ が鏡面上又は下に 0.048 Å 変位すること、(001/2) に BO_2 が存在することなどによって鏡面の対称をやぶっていた。このため BAP は空間群 $P6_3/m$ から $P\bar{3}$ に対称性が低下している。これらの構造上の特徴は $\text{Sr}_{9+y}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_6\text{B}_{x+2y}\text{O}_2$ (空間群 $P\bar{3}$) と同じである。BAP の $\text{Ca}(1a)$, $\text{Ca}(1b)$ 及び $\text{O}(3a)$, $\text{O}(3b)$ は $P6_3/m$ のアパタイトでは等価である。 $\text{Ca}(1b)$ は $\text{Sr}_{9+y}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_6\text{B}_{x+2y}\text{O}_2$ では Na サイトに相当する。

BAP の結晶構造と炭酸アパタイトの結晶構造を比較するのは興味深い。炭酸アパタイト構造中で、炭酸基は CO_3^{2-} として PO_4 基又は OH 基を置換すると考えられて

いるが、ESR スペクトルの結果から CO_2^- ラジカルを形成しているという報告²⁰⁾もある。 CO_2^- ラジカルは O-C-O 角 127° ²¹⁾のものが知られているが、炭酸アパタイト中での CO_2^- ラジカルは O-C-O 角はわかっていない。また気体 CO_2 では O-C-O 角は 180° で C-O 原子間距離は $1.1600 \text{ \AA}$ ²²⁾である。アパタイト構造中にこのような BO_2 基が存在するならば、B と C の原子半径の類似性から考えて、 BO_2 基と同様、直線的な O-C-O 基として OH カラムに存在するのではないかと考えられる。

5. まとめ

(1) $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ 系からフラックス徐冷法でホウ素含有アパタイト (BAP) 単結晶を合成し、化学分析と結晶構造解析を行った。

(2) 最大直径 0.3 mm、長さ 11 mm の BAP が得られた。

(3) BAP の化学組成は $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{BO}_4\text{-Ca}_{9.5}(\text{PO}_4)_5\text{BO}_2$ 系固溶体として表される。

(4) BAP は三方晶系に属し、空間群 $P\bar{3}$ 、格子定数 $a=9.456(1)$ 、 $c=6.905(1) \text{ \AA}$ 、 $Z=1$ である。その構造は水酸アパタイトに良く似ているが、OH カラム中に B 原子が BO_2 基として存在する。

文 献

- 1) J. S. Prener, *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 77-83 (1967).
- 2) K. Sudarsanan and R. A. Young, *Acta Cryst.*, **B30**, 1381-86 (1974).
- 3) K. Sudarsanan, R. A. Young and A. J. C. Wilson, *Acta Cryst.*, **B33**, 3136-42 (1977).
- 4) K. Sudarsanan, R. A. Young and J. Donnay, *Acta Cryst.*, **B29**, 808-14 (1973).
- 5) C. Calvo and R. Faggiani, *J. C. S. Chem. Comm.*, 714-15 (1974).
- 6) C. Calvo, R. Faggiani and N. Krishnamachari, *Acta Cryst.*, **B31**, 188-92 (1975).
- 7) D. M. Roy, *Mater. Res. Bull.*, **6**, 1337-40 (1971).
- 8) W. Eysel and D. M. Roy, *J. Crystal Growth*, **20**, 245-50 (1973).
- 9) H. Bauer, *Angew. Chem.*, **71**, 374 (1959).
- 10) P. Ramamoorthy and T. J. Rockett, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 501-02 (1974).
- 11) 日本分析化学会編, 分析化学便覧改訂 3 版, 丸善 (1958) p. 56.
- 12) J. Murphy and J. P. Riley, *Anal. Chim. Acta*, **27**, 31-36 (1962).
- 13) N. H. Furman Ed., "Standard Methods of Chemical Analysis, 6th ed. Vol. 1", D. Van Nostrand Company, Inc. (1962) p. 217.
- 14) International Tables for X-ray Crystallography, Vol. 4 (1974).
- 15) 桜井敏雄編, UNICS (Universal Crystallographic Computation Program System), 日本結晶学会 (1967).
- 16) S. Coppens and W. C. Hamilton, *Acta Cryst.*, **A26**, 71-83 (1970).
- 17) M. I. Kay, R. A. Young and A. S. Posner, *Nature*, **204**, 1050-52 (1964).
- 18) K. Sudarsanan and R. A. Young, *Acta Cryst.*, **B25**, 1534-43 (1969).
- 19) J. W. C. Johns, *Can. J. Phys.*, **39**, 1738-68 (1961).
- 20) Y. Doi, Y. Moriwaki, T. Aoba, M. Okazaki and J. Takahashi, *J. Osaka Univ. Dent. Sch.*, **21**, 75-85 (1981).
- 21) J. E. Bennett, B. Mile and A. Thomas, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 262-73 (1967).
- 22) 日本化学会編, "化学便覧改訂 2 版, 基礎編 II", 丸善 (1975) p. 1381.