

Wirkung zeigen. Aus diesen Ergebnissen lässt sich entnehmen, dass die im p-Aminobenzolsulfonsäure-[2-nitroanilid] gefundene Wirkung der NO_2 -Gruppe — soweit durch die angegebenen Versuche ein Wirkungsgrad als charakterisierend gelten kann — auf Grund der *Bell-Roblin*'schen Auffassung über die Bedeutung der Acidität der $-\text{SO}_2\text{NH}-$ Gruppe, sich mit der Wirkung des $-\text{N}=\text{}$ der Heteroringe in Beziehung bringen lässt.

Basel, Anorganische Anstalt der Universität.

257. Die Fällung und die röntgenographische Untersuchung des Mischkrystallsystems $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 - \text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

von **Marcel Müller**.

(24. X. 47.)

Im Zusammenhang mit dem Problem der Ablagerung und des Einbaus des Bleis im Falle von Bleivergiftungen in die anorganische Knochensubstanz interessierten wir uns für die Möglichkeit der Bildung von Mischkrystallen aus wässriger Lösung im System $(\text{Ca},\text{Pb})_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ mit den reinen Komponenten als Grenzglieder. Damit zwei Stoffe Mischkrystalle bilden können, müssen sie dem gleichen chemischen Bautypus und dem gleichen Gittertypus angehören und ähnliche Atom- bzw. Ionenabstände aufweisen. Calcium- und Blei-hydroxylapatit erfüllen diese Bedingungen.

	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	$\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
Raumgruppe . . .	C_{6h}^2	
Gitterkonstanten. .	$a = 9,40 \text{ \AA}$ $c = 6,93 \text{ \AA}$	$a = 9,90 \text{ \AA}$ $c = 7,29 \text{ \AA}$

Diese nahe Verwandtschaft in der Atomanordnung lässt es als sehr wahrscheinlich erscheinen, dass bei einer Versuchsanordnung, bei welcher gleichzeitig der Ca- und der Pb-hydroxylapatit in wässriger Lösung entstehen, es möglich ist, eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen zu realisieren, in der Art, dass sich alle Zwischenglieder im Sinne der Formel $(\text{Ca},\text{Pb})_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ergeben.

Die Kenntnisse über die in wässriger Lösung beständigen Phosphate der Erdalkali- und Schwermetalle sind trotz der grossen Be-

deutung, welche diese Frage für das Problem der Entstehung der die Rohphosphate bildenden Mineralien besitzt, noch sehr lückenhaft. Die Ursache hierfür liegt in dem Umstand begründet, dass es schwierig ist, durch Fällung von Salzlösungen der Erdalkali- und Schwermetalle mit Phosphorsäure oder phosphorsauren Salzen einheitliche Produkte zu fassen. Je nach der Fällungsgeschwindigkeit, dem p_H -Wert und der Konzentration der Lösung werden bei solchen Fällungen ausser den Apatiten bzw. tertiären Phosphaten sehr leicht saure Phosphate und Hydroxyde mitgerissen. Ausserdem halten die Niederschläge infolge der kleinen Teilchengrösse der einzelnen Krystalliten und der damit verbundenen grossen Adsorptionsfähigkeit sehr oft Lösungsbegleiter (Phosphationen) zurück, welche trotz mehrfachen Auswaschens nicht mehr vollständig entfernt werden können. Eine restlose Klärung der Verhältnisse ist bis heute nur auf dem Gebiete der Calciumphosphate zustande gekommen, wo *G. Trömel* und *H. Möller*¹⁾ und andere gezeigt haben, dass der Calciumhydroxylapatit in wässriger Lösung das einzige, beständige Phosphat ist, und dass bei genügend langer Hydrolyse sämtliche Calciumphosphate in den Hydroxylapatit übergehen. Tertiäres Calciumphosphat kann aus wässrigem Milieu nicht dargestellt werden. Bei den Bleiverbindungen sind, wie ja deren natürliches Vorkommen als Apatitminerale (Pyromorphit $Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$, Mimetesit $Pb_{10}(AsO_4)_6Cl_2$ und Vanadinit $Pb_{10}(VO_4)_6Cl_2$) zeigt, die Verhältnisse ähnlich. Allerdings beschreibt *R. Klement*²⁾ ausser dem Bleihydroxylapatit $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, den er durch Hydrolyse von sekundärem Bleiphosphat $PbHPO_4$ mit 0,01-n. NaOH und mit Phosphatpuffer-Lösung ($p_H=6,8$) erhalten hat, noch ein tertiäres Bleiphosphat, welches er ebenfalls durch Hydrolyse von sekundärem Bleiphosphat mit Acetatpufferlösung ($p_H=4,6$) erhielt. Wenn es also auch möglich ist, im Gegensatz zu den Verhältnissen beim Ca, unter ganz bestimmten Bedingungen tertiäres Bleiphosphat aus wässrigem Medium (in zwei polymorphen Formen) rein darzustellen, so entsteht doch auch beim Blei bei Fällungen von Bleisalzlösung mit Alkaliphosphaten unter den Bedingungen einer durchgreifenden Hydrolyse wie beim Calcium der Hydroxylapatit.

Fällung der Apatite.

Um die Bedingung einer vollständigen Hydrolyse zu erreichen, wurde die Fällung der Apatite aus grosser Verdünnung und mit sehr langsamer Fällungsgeschwindigkeit vorgenommen. Wir bedienten uns dabei einer ähnlichen Fällungsmethode wie sie schon *W. Rathje*³⁾ bei seinen Arbeiten auf dem Gebiete der Phosphate der Erdalkali- und Schwermetalle mit Erfolg angewandt hatte. Das Prinzip dieser Fällungsmethode besteht darin, dass man Me^{II} -Salzlösung und Phosphatlösung aus Büretten in siedendes Wasser eintropfen lässt und das p_H der Lösung durch gleichzeitiges Eintropfen von NaOH neutral hält.

¹⁾ *G. Trömel*, *H. Möller*, Z. anorg. Ch. **206**, 227 (1932); *A. Schleede*, *W. Schmidt*, *H. Kindt*, Z. El. Ch. **38**, 633 (1932).

²⁾ *R. Klement*, Z. anorg. Ch. **237**, 161 (1938).

³⁾ *W. Rathje*, B. **74**, 343, 357 (1941).

In 3 Büretten werden eingefüllt: Ca- oder Pb-nitratlösung oder Gemische beider Lösungen, KH_2PO_4 -lösung, 0,1-n. NaOH (kohlendioxydfrei). Die Ca- bzw. Pb-nitratlösung und die KH_2PO_4 -lösung werden so eingestellt, dass gleiche Volumina die nach folgender Gleichung zur Bildung der Apatite nötigen, stöchiometrischen Mengen an Phosphat und Nitrat enthalten.



In ein Liter siedendes Wasser, dem als Indikator 10 cm^3 Bromkresolpurpur 0,1% zugesetzt worden ist, wird vor Beginn der eigentlichen Fällung 100 cm^3 KH_2PO_4 -lösung aus der Bürette vorgegeben. Dieser Überschuss an Phosphationen in der Lösung ist notwendig, um bei der Fällung die Bildung von Bleihydroxyd zu verhindern¹⁾. Aus den Büretten wird nun gleichzeitig tropfenweise und unter ständigem Rühren $\frac{1}{2} \text{ cm}^3$ Ca-Pb-nitratlösung und KH_2PO_4 -lösung in die siedende Lösung eingetragen. Man lässt 1 Minute rühren und neutralisiert nachher mit 0,1-n. NaOH auf rotviolett (p_H ca. 6.5). Nach der Neutralisation lässt man wiederum 1 Minute weiterrühren. Wird die Lösung dabei wieder sauer, so wird noch einmal neutralisiert. Auf diese Weise wird mit der Fällung fortgefahren, bis die gewünschten Mengen an Phosphat- und Me^{II} -nitratlösung eingetropft worden sind. Das Volumen der Lösung wird unter Ersatz des verdampfenden Wassers ständig auf 1 Liter gehalten. Die abfiltrierten Niederschläge werden unter dauerndem Rühren noch 15 Stunden in einem Liter siedendem Wasser einer Nachhydrolyse unterworfen, abfiltriert und bei 110° getrocknet. Für die Herstellung sämtlicher Lösungen ist kohlendioxydfreies Wasser zu verwenden.

Nach dieser Methode führten wir 12 Fällungen aus. Die Konzentrationen der verwendeten Fällungslösungen (Me^{II} -nitratlösung und KH_2PO_4 -lösung) sind aus Tabelle 1 ersichtlich. Die einzelnen Niederschläge sind quantitativ analysiert worden (Ca, Pb und PO_4 -bestimmung). Das sich aus den Analysenzahlen ergebende Verhältnis $\text{Me}^{\text{II}}:\text{PO}_4$ für die einzelnen Apatite zeigt, dass die Nieder-

Tabelle 1.

Einwagen pro Liter			Analysen der Niederschläge		Formel des Mischkrystalls
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	KH_2PO_4	$\text{Me}:\text{PO}_4$ 1:	Ersatz der Ca-atome durch Pb %	
9,400	0,0	3,251	0,60	0,0	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
8,930	0,659	3,251	0,61	5,1	$\text{Ca}_{9,5}\text{Pb}_{0,5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
8,459	1,318	3,251	0,61	9,9	$\text{Ca}_9\text{Pb}_1(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
7,989	1,975	3,251	0,61	15,1	$\text{Ca}_{8,5}\text{Pb}_{1,5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
7,522	2,638	3,251	0,61	19,9	$\text{Ca}_8\text{Pb}_2(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
6,580	3,955	3,251	0,61	30,1	$\text{Ca}_7\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
4,699	6,592	3,251	0,60	50,0	$\text{Ca}_5\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
1,880	10,548	3,251	0,60	79,9	$\text{Ca}_2\text{Pb}_8(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
1,410	11,207	3,251	0,59	85,0	$\text{Ca}_{1,5}\text{Pb}_{8,5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
0,940	11,866	3,251	0,58	90,0	$\text{Ca}_1\text{Pb}_9(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
0,470	12,526	3,251	0,58	95,0	$\text{Ca}_{0,5}\text{Pb}_{9,5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
	13,185	3,251	0,61	100,0	$\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

¹⁾ Vgl. W. Rathje, B. 74, I, 358 (1941).

schläge während der Fällung infolge der grossen Verdünnung bzw. der geringen Konzentration an überschüssigem Phosphat in der Lösung keine Gelegenheit hatten, wesentliche Mengen an Phosphationen zu adsorbieren. Die weiter unten beschriebene röntgenographische Untersuchung der einzelnen Apatitfällungen erbrachte den eindeutigen Beweis, dass in diesen Fällungen nicht ein Gemenge aus Calcium- und Blei-hydroxylapatit vorliegt, sondern dass sie aus echten Mischkristallen bestehen. In Tab. 1 sind die chemischen Formeln für die einzelnen Mischkristallapatite, wie sie sich aus den verwendeten Konzentrationen der Fällungslösungen bzw. aus den Resultaten der Analyse ergeben, und der prozentuale Ersatz der Ca-atome durch Pb-atome angegeben.

Röntgenographische Untersuchungen.

Für die röntgenographischen Untersuchungen der erhaltenen Fällungsprodukte kam wegen der mikrokristallinen Natur derselben nur das Pulververfahren nach *Debye-Scherrer* in Betracht. Zur Anwendung kam Cu-K α -Strahlung bei gedrehtem Präparat. Kamera-durchmesser: 111,4 mm. Aufnahmezeit: 2 1/2 Stunden. Spannung: 37 KV. Stromstärke: 12 mA. Die in den Präparaten angeregte Eigenstrahlung und die durch die mässige Güte des Krystallbaues bedingte diffuse Streustrahlung wurden durch jeweiliges Bedecken der Filme mit einer dünnen Al-folie zurückgehalten. Da die ersten Aufnahmen Diagramme mit stark verbreiterten Interferenzlinien, vor allem bei den Interferenzen mit grösseren Beugungswinkeln ergaben, wurden sämtliche Niederschläge zur Verbesserung der Krystallbeschaffenheit (Grösse und Güte) einer Glühbehandlung bei 600° und von 4 Stunden Dauer unterworfen und nachher abgeschreckt. Die von den geglühten Präparaten aufgenommenen Diagramme wiesen eine wesentlich grössere Schärfe der Interferenzlinien auf und gestatteten eine einwandfreie Vermessung derselben.

Zuerst wurden die Diagramme der bei den Fällungen erhaltenen reinen Hydroxylapatite mit dem Diagramm eines natürlichen Apatits und eines durch Hydrolyse von sekundärem Bleiphosphat mit 0,01-n. NaOH dargestelltem Bleihydroxylapatits verglichen und eine vollständige Übereinstimmung in sämtlichen Interferenzlinien festgestellt. Der sinngemässe Vergleich der Diagramme untereinander liess sofort die enge Verwandtschaft und den Übergang des einen in das andere erkennen. Verfolgt man vom Diagramm des Ca-hydroxylapatits ausgehend die nächstfolgenden Diagramme mit 5—100-proz. Ersatz der Ca-atome durch Pb-atome, also bis zum reinen Bleihydroxylapatit, so verschieben sich die Interferenzlinien proportional dem Bleigehalt nach kleineren Beugungswinkeln hin, bis die Gitteraufweitung im Bleihydroxylapatit als Grenze ihren Höchstbetrag erreicht hat.

Tabelle 2.

Mischkristallreihe: $\text{Ca}_{10}\text{Pb}_0(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 - \text{Ca}_0\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
 Die Zahlen geben die Abstände der Linienäste in mm an.

$$\text{Cu-K}_\alpha\text{-Strahlung. Beugungswinkel} = \frac{\text{Linienast in mm}^0}{4}$$

hkl	200	111	201 002	102	210	211 112	300	202	301
Ca-hydroxylapatit . .		47,5	52,5	56,8	58,9	64,6	66,6	68,9	72,0
5% Pb. . .		47,5	52,2	56,7	58,7	63,8	66,2	68,5	
10% Pb. . .		47,5	52,2	56,2	58,5	63,8	66,0	68,5	
15% Pb. . .			52,3			63,9	66,0	68,2	
20% Pb. . .	45,5		52,0			63,8	66,0		
30% Pb. . .	45,2		51,7			63,0	66,0		
50% Pb. . .		45,5	51,2	55,3	57,2	62,7	64,9		
80% Pb. . .	43,3	45,0	50,0	54,6	57,0	62,3	64,7	66,6	
85% Pb. . .	43,0	44,8	49,8	54,2	57,0	62,0	64,5	66,3	
90% Pb. . .	42,9	44,9	49,7	53,9	56,8	61,9	64,3	66,2	
95% Pb. . .	42,8	44,5		53,8	56,6	61,8	64,0	66,1	
Pb-hydroxylapatit . .	42,7	44,5	49,0	53,5	56,2	61,8	63,8		
hkl	122	130	311	113	203 400	222 401	132	213 320	321
Ca-hydroxylapatit . .	79,0	80,4	84,8	87,5	91,0	94,3	97,0	99,6	102,0
5% Pb. . .	78,8	80,0	84,3			93,8	96,7	99,4	101,5
10% Pb. . .		80,2				93,7	96,5	99,4	101,4
15% Pb. . .		80,1				94,0		99,2	101,3
20% Pb. . .									
30% Pb. . .		79,0				92,5	95,3	98,0	
50% Pb. . .	76,9		82,5	85,7	88,6	91,8	94,5	97,0	99,2
80% Pb. . .	76,0	78,1	81,7	84,0	86,8	90,7	93,2	95,2	98,2
85% Pb. . .	75,5	77,9	81,4	83,8	86,4	90,2	92,8	94,8	97,8
90% Pb. . .		77,8	81,3	83,6	86,2	89,9	92,7	94,3	97,6
95% Pb. . .		77,8	81,0	83,0	86,0	89,8	92,2	94,1	97,6
Pb-hydroxylapatit . .	74,8	77,5	80,8	82,9	85,9	89,5	92,0	94,0	97,3
hkl	410	303 402	004	232	133	412	420 403	421	502
Ca-hydroxylapatit . .	103,4	104,8	106,8	112,2	114,9	117,0		123,9	126,9
5% Pb. . .	103,2	104,5	106,5						126,5
10% Pb. . .		104,3	106,6						
15% Pb. . .		104,4	106,2						

Tabelle 2 (Fortsetzung).

hkl	410	303 402	004	232	133	412	420 403	421	502	
20% Pb. . .										
30% Pb. . .	102,3									
50% Pb. . .	100,7	102,3	104,1			114,1		120,5	123,5	
80% Pb. . .	99,7	101,0					117,5		121,8	
85% Pb. . .	99,3	100,7			110,2	112,2	117,2		121,3	
90% Pb. . .		100,3			109,8	112,3	116,8		121,1	
95% Pb. . .		100,2			109,5	112,0	116,5		120,9	
Pb-hydroxyl- apatit . . .		99,7			109,2	111,5	116,0		120,5	
hkl	323 304	511 332	314	600	503 430	520 333	423	602	414	305
Ca-hydroxyl- apatit . . .	128,8	131,1								
5% Pb. . .	128,2	130,8								
10% Pb. . .										
15% Pb. . .										
20% Pb. . .										
30% Pb. . .										
50% Pb. . .	125,5	127,3			139,5	142,0	144,5	147,3		150,0
80% Pb. . .	123,2	126,0				140,2	142,8		146,5	147,8
85% Pb. . .	122,9	125,8	130,0	134,0	136,3	139,7	142,1	144,2	146,0	147,3
90% Pb. . .	122,7	125,6	129,8	133,8	136,0	139,0	141,8	143,8	145,8	147,0
95% Pb. . .	122,3	125,0	129,5	133,0			141,3	143,5	145,3	146,5
Pb-hydroxyl- apatit . . .	121,9	124,8	129,0	132,8	135,2	138,5	141,0	143,0	145,0	146,3
hkl	522		530		433 006		523 620		116 514 621	
Ca-hydroxyl- apatit . . .										
5% Pb. . .										
10% Pb. . .										
15% Pb. . .										
20% Pb. . .										
30% Pb. . .										
50% Pb. . .	152,2									
80% Pb. . .	150,8		157,5		160,4		163,5		166,3	
85% Pb. . .	150,1		157,2		159,8		163,3		165,5	
90% Pb. . .	149,8		156,8		159,6		162,7		165,2	
95% Pb. . .	149,5		156,2		158,8		161,9		164,5	
Pb-hydroxyl- apatit . . .	149,0		156,0		158,5		161,8		164,1	

Parallel mit der Verschiebung der Lage der Interferenzen ändert sich deren Intensitätsabstufung im Rahmen der Mischkristallreihe stetig, wobei der Intensitätsverlauf im Interferenzsystem als Ganzem weitgehend erhalten bleibt, wie es der Zugehörigkeit zum gleichen Strukturtyp und dem Atomersatz an einer Stelle (Ca durch Pb, während P und OH erhalten bleiben) entspricht. Diese Verschiebung der *Debye-Scherrer*-Linien, d. h. die kontinuierliche Verschiebung der Gitterkonstanten innerhalb zweier Grenzen, welche durch die reinen Komponenten festgelegt sind, ist aber der eindeutige Beweis für das Vorhandensein einer lückenlosen Mischkristallreihe. Die Zahlenwerte der Ausmessungen der Diagramme sind in Tab. 2, S. 2073 zusammengefasst.

Die proportionale Verschiebung gleichindizierter Interferenzlinien entsprechend der Änderung der Zusammensetzung der Mischkristalle sei noch in einer graphischen Darstellung veranschaulicht.

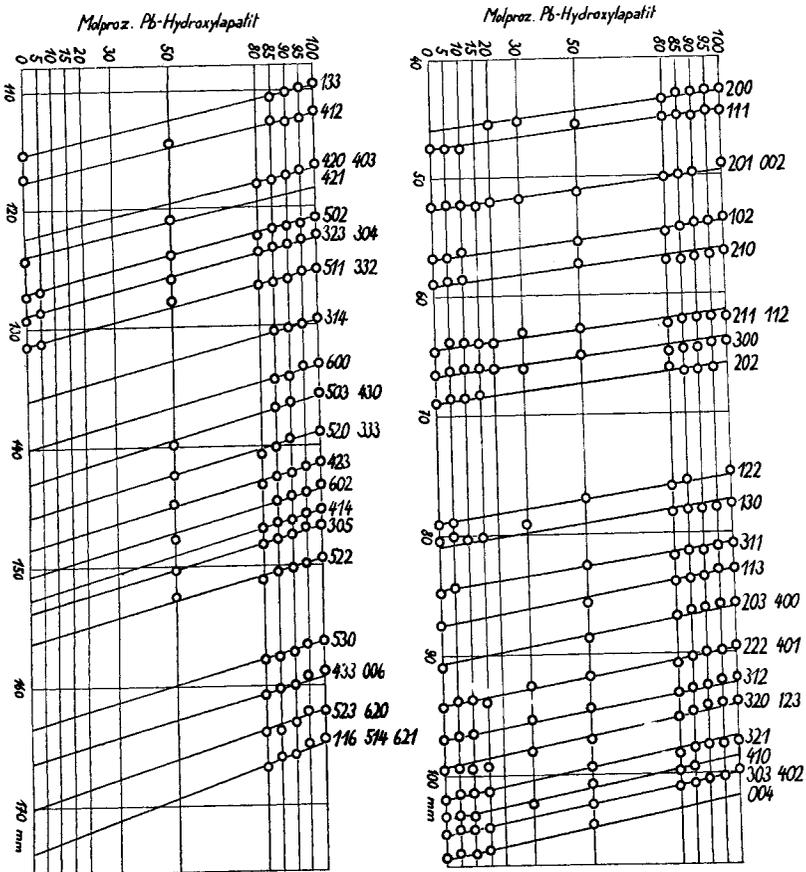


Fig. 1.

Tabelle 3.
Cu-K_α-Strahlung

Int. ¹⁾	ϑ	hkl	z	$\sin^2 \vartheta$	$\frac{\lambda^2}{a^2}$
Ca-hydroxylapatit.					
s	11,87	111	1,4615	0,0423	2,894
m	13,12	201	1,7948	0,0516	2,875
		002	1,8460		2,795
m	14,2	102	2,1793	0,0602	2,762
m	14,72	210	2,3333	0,0646	2,769
st	16,15	211	2,7948	0,0774	2,769
		112	2,8460		2,720
m	16,65	300	3,0000	0,0821	2,737
s	17,22	202	3,1793	0,0877	2,759
ss	18,0	301	3,4615	0,0955	2,759
m	19,75	122	4,1793	0,1141	2,730
m	20,1	130	4,3333	0,1181	2,725
ss	21,2	311	4,7948	0,1308	2,728
ss	21,87	113	5,1535	0,1388	2,693
ss	22,75	203	5,4868	0,1496	2,727
		400	5,3333		2,805
m	23,57	222	5,8460	0,1600	2,737
		401	5,7948		2,761
m	24,25	132	6,1793	0,1687	2,730
m	24,9	213	6,4868	0,1773	2,733
		320	6,3333		2,800
s	25,5	321	6,7948	0,1853	2,727
s	25,85	410	7,0000	0,1901	2,716
s	26,2	303	7,1535	0,1949	2,725
		402	7,1793		2,715
s	26,7	004	7,3842	0,2019	2,734
ss	28,05	232	8,1793	0,2212	2,704
s	28,72	133	8,4868	0,2310	2,722
ss	29,25	412	8,8460	0,2388	2,700
s	30,97	421	9,7948	0,2649	2,705
s	31,72	502	10,179	0,2765	2,716
s	32,2	323	10,487	0,2840	2,708
		304	10,384		2,735
s	32,77	511	10,795	0,2930	2,714
		332	10,846		2,701
Ca ₅ Pb ₅ (PO ₄) ₆ (OH) ₂					
m	11,37	111	1,4615	0,0389	2,662
m	12,8	201	1,7948	0,0491	2,736
		002	1,8460		2,660
m	13,82	102	2,1793	0,0571	2,620
m	14,3	210	2,3333	0,0610	2,614

¹⁾ Intensitäten geschätzt: ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittel, st = stark, stst = sehr stark.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Cu-K α -Strahlung

Int. ¹⁾	ϑ	hkl	z	$\sin^2 \vartheta$	$\frac{\lambda^2}{a^2}$
stst	15,67	211	2,7948	0,0730	2,612
		112	2,8460		2,565
m	16,22	300	3,0000	0,0781	2,603
m	19,22	122	4,1793	0,1085	2,596
ss	20,62	311	4,7948	0,1241	2,588
m	21,42	113	5,1535	0,1334	2,589
ss	22,15	203	5,4868	0,1422	2,592
m	22,95	400	5,3333	0,1521	2,666
		222	5,8460		2,602
		401	5,7948		2,625
s	23,62	132	6,1793	0,1610	2,606
m	24,25	213	6,4868	0,1687	2,601
		320	6,3333		2,664
m	24,8	321	6,7948	0,1759	2,589
s	25,17	410	7,0000	0,1810	2,586
m	25,57	303	7,1535	0,1864	2,606
		402	7,1793		2,596
ss	26,02	004	7,3842	0,1925	2,607
ss	28,52	412	8,8460	0,2280	2,577
ss	30,12	421	9,7948	0,2519	2,572
m	30,87	502	10,179	0,2633	2,587
m	31,37	323	10,487	0,2711	2,585
		304	10,384		2,611
m	31,82	511	10,795	0,2781	2,576
		332	10,846		2,564
m	34,87	503	12,487	0,3270	2,619
		430	12,333		2,651
m	35,5	520	13,000	0,3372	2,594
		333	13,154		2,563
m	36,12	423	13,487	0,3476	2,577
m	36,82	602	13,846	0,3592	2,594
m	37,5	305	14,538	0,3706	2,549
m	38,05	522	14,846	0,3798	2,558
Pb-hydroxylapatit.					
m	10,675	200	1,3333	0,0343	2,573
m	11,125	111	1,4615	0,0373	2,552
ss	12,25	201	1,7948	0,0451	2,513
		002	1,8460		2,443
m	13,375	102	2,1793	0,0535	2,455
m	14,05	210	2,3333	0,0589	2,524
m	15,45	211	2,7948	0,0710	2,540
		112	2,8460		2,495

¹⁾ Intensitäten geschätzt: ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittel, st = stark, stst = sehr stark.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Cu-K_α-Strahlung

Int. ¹⁾	θ	hkl	z	$\sin^2 \theta$	$\frac{\lambda^2}{a^2}$
m	15,95	300	3,0000	0,0756	2,520
ss	18,7	122	4,1793	0,1028	2,460
ss	19,375	130	4,3333	0,1100	2,538
s	20,2	311	4,7948	0,1192	2,486
m	20,725	113	5,1535	0,1252	2,429
ss	21,475	203	5,4868	0,1340	2,442
		400	5,3333		2,513
st	22,375	222	5,8460	0,1449	2,479
		401	5,7948		2,501
m	23,0	132	6,1793	0,1527	2,471
st	23,5	213	6,4868	0,1590	2,451
		320	6,3333		2,511
m	24,325	321	6,7948	0,1696	2,496
st	24,925	303	7,1535	0,1776	2,483
		402	7,1793		2,474
s	27,3	133	8,4868	0,2104	2,479
s	27,875	412	8,8460	0,2186	2,471
st	29,0	420	9,3333	0,2350	2,518
		403	9,4868		2,477
st	30,125	502	10,179	0,2519	2,475
m	30,475	323	10,487	0,2572	2,453
		304	10,384		2,477
st	31,2	511	10,795	0,2684	2,486
		332	10,846		2,475
ss	32,25	314	11,718	0,2848	2,430
s	33,2	600	12,000	0,2998	2,498
s	33,8	503	12,487	0,3095	2,479
		430	12,333		2,510
s	34,625	520	13,000	0,3228	2,483
		333	13,154		2,454
st	35,25	423	13,487	0,3331	2,470
s	35,75	602	13,846	0,3413	2,465
st	36,25	414	14,384	0,3496	2,430
s	36,575	305	14,538	0,3551	2,443
st	37,25	522	14,846	0,3663	2,467
m	39,0	530	16,333	0,3960	2,425
m	39,625	433	16,487	0,4067	2,467
		006	16,614		2,448
m	40,45	523	17,154	0,4209	2,454
		620	17,333		2,428
m	41,025	116	17,614	0,4308	2,446
		514	17,718		2,432
		621	17,795		2,421

¹⁾ Intensitäten geschätzt: ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittel, st = stark, stst = sehr stark.

In Fig. 1 ist auf der Ordinate die Zusammensetzung der Mischkristalle angegeben, auf der Abszisse sind die Abstände der Linienäste in mm aufgetragen. Die Proportionalität der Verschiebung der Interferenzen von gleichindizierten Flächen ergibt sich aus der Tatsache, dass die ausgemessenen Linienabstände derselben annähernd auf Geraden zu liegen kommen.

Die Indizierung der Diagramme geschah mittels der quadratischen Formel:

$$\frac{\lambda^2}{a^2} \left[\frac{1}{3} (h^2 + hk + k^2) + \frac{1}{4 \cdot \left(\frac{c}{a}\right)^2} \cdot l^2 \right] = \sin^2 \vartheta = z \cdot \frac{\lambda^2}{a^2}$$

Für das Achsenverhältnis c/a wurde der Wert 0,736 eingesetzt (Bleihydroxylapatit 0,737, Calciumhydroxylapatit 0,736); also wird

$$z = \frac{1}{3} (h^2 + hk + k^2) + \frac{1}{4 \cdot (0,736)^2} \cdot l^2$$

Für jeden ausgemessenen Beugungswinkel wurden die Werte $\frac{\lambda^2}{a^2}$ und z berechnet. Die Zahlenwerte für den Ca- und Pb-hydroxylapatit und für den Mischkristall, $\text{Ca}_5\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, sind in Tab. 3, S. 2076 zusammengefasst.

Zur Berechnung der Gitterkonstanten wurden die Werte $\frac{\lambda^2}{a^2}$ auf den Beugungswinkel von 90° graphisch extrapoliert. Wir erhielten daraus für die Gitterkonstanten die in Tab. 4 angeführten Werte. Der maximale Fehler beträgt $\pm 0,05 \text{ \AA}$.

Tabelle 4.

	$\lim \frac{\lambda^2/a^2}{\vartheta \rightarrow 90^\circ}$	a	c
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	2,680	9,40 Å (9,40) ¹⁾	6,92 Å (6,93) ¹⁾
$\text{Ca}_5\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	2,650	9,62 Å	7,08 Å
$\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	2,425	9,89 Å (9,90) ¹⁾	7,28 Å (7,29) ¹⁾

Der Vergleich der Röntgendiagramme miteinander zeigt ausser der Verschiebung der Interferenzlinien, dass die Diagramme nicht die gleiche Schärfe in den Interferenzen aufweisen. Allen gemeinsam ist eine zunehmende Verbreiterung der Interferenzlinien mit steigendem Beugungswinkel. Während aber bei den Aufnahmen der Mischkristalle $\text{Pb}_5\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ bis $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ die Aufspaltung in das $K\alpha$ -Dublett (*Van Arkel*-Aufspaltung) wenigstens andeutungsweise noch erkannt werden kann, ist sie bei den Apatiten $\text{Ca}_7\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ bis $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ nicht mehr wahrzunehmen. Im letzteren Falle nimmt die Verbreiterung der Interferenzlinien mit steigendem Beugungswinkel so stark zu, dass nur Interferenzlinien bis und mit Glanzwinkeln von 25° – 33° ausgemessen werden konnten, im Gegensatz zu den Diagram-

¹⁾ Literaturwerte von R. Klement und Mitarbeiter.

men der Reihe $\text{Pb}_5\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ bis $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, bei welchen die letzten exakt ausmessbaren Interferenzlinien Beugungswinkel von ca. 41° lieferten (siehe auch Tabelle 2).

Diese Verbreiterung der Interferenzlinien mit steigendem Beugungswinkel kann ihre Ursache in der Schwankung der Gitterkonstanten infolge uneinheitlicher chemischer Zusammensetzung der Apatite haben. Es ist denkbar, dass bei der Fällung der einzelnen Glieder der Mischkrystallapatite ein Gemenge in sich homogener Mischkrystalle entsteht, die sich aber untereinander in einem bestimmten Bereiche durch verschiedene chemische Zusammensetzung unterscheiden oder aber, dass der einzelne Mischkrystall selber Inhomogenitäten in seiner Zusammensetzung, etwa im Sinne eines Zonarbaues, aufweist. Da aber die Diagramme der reinen Komponenten, bei denen naturgemäss keine Konzentrationsunterschiede wie bei den Mischkrystallen möglich sind, die Verbreiterung der Interferenzlinien ebenfalls und in gleichem Ausmasse zeigen wie die Diagramme der Mischkrystalle, die letzteren also nicht grundsätzlich fehlerhafter gebaut sind als die Krystalle der reinen Komponenten, ist die Ursache der Verbreiterung der Interferenzlinien eher in einer Schwankung der Gitterkonstanten infolge Fehlbaues des Gitters in den Mikrokrystallen und vor allem in der geringen Teilchengrösse der einzelnen Krystallite zu suchen.

Für das Problem der Ablagerung des Bleis bei Bleivergiftungen in der anorganischen Knochensubstanz sind unsere Untersuchungen über die Bildung der Mischkrystallreihe Ca-hydroxylapatit-Pb-hydroxylapatit aus wässriger Lösung (die Knochenbildung im Körper vollzieht sich auch in wässrigem Milieu) eine Stütze der bereits von *R. Klement*¹⁾ geäusserten Auffassung, wonach in Vergiftungsfällen mit Bleiverbindungen, das Blei unter Mischkrystallbildung in das Gitter des Hydroxylapatits, der weit vorherrschenden Krystallart in der anorganischen Knochensubstanz, eingebaut wird. Vor allem aber besitzen wir nun in der röntgenographischen Kennzeichnung dieser Mischkrystallreihe jene Unterlagen, die uns gestatten, die Möglichkeit eines direkten röntgenographischen Nachweises des Bleis im vergifteten Knochen abzuklären.

Die dieser Arbeit zugrundeliegenden Röntgendiagramme sind im Laboratorium für technische Röntgenographie und Feinstrukturuntersuchungen an der E.M.P.A. (Leitung Prof. *E. Brandenberger*) und am Mineralogischen Institut der E.T.H. (Zürich) angefertigt worden. An dieser Stelle sei Herrn Prof. *E. Brandenberger* für die wertvollen Ratschläge gedankt, die er mir bei der Auswertung der Diagramme zuteil werden liess. Herrn Prof. *C. Henschen*, Vorsteher der chirurgischen Universitätsklinik in Basel, danke ich für die Überlassung eines Arbeitsplatzes in seinen Laboratorien und für sein Interesse, das er dieser Arbeit entgegen brachte. Der Aktiengesellschaft *Alimentana*, Kempthal, danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit.

Chirurgische Universitätsklinik, Basel.

¹⁾ *R. Klement*, l. c., 171.