

Mischkristallbildung und Kationenordnung im System Bleihydroxylapatit-Calciumhydroxylapatit

G. ENGEL,* F. KRIEG UND G. REIF

Fachhochschule Aalen, Fachbereich Chemie, 7080 Aalen, Postfach 1728, Germany

Eingegangen am 5. Dezember 1974

In the system $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ - $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ there exists a complete series of solid solutions. Outstanding deviations from Vegard's law and a break in the dependence of the *c*-constants are to be found at the composition $\text{Pb}_6^I\text{Ca}_4^I(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Together with calculations of X-ray intensities they reveal the indicated ordering of Pb on the $M^I(=6h)$ —and of Ca on the $M^I(=4f)$ —positions of the apatite structure. The above 6:4 compound constitutes an analogy to nasonite and ganomalite. These minerals have structures related to the apatite type. The reason for the Pb^{2+} ordering is its tendency to form bonds with partially covalent character. The same cation ordering is observed in two other apatite solid solutions, $(\text{Pb}, \text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{SiO}_4)_2$ and $(\text{Pb}, \text{Ca})_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$, respectively. Starting from $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ there is a drastic reduction of thermal stability with Pb substitution. It leads to a minimum that approximates the composition $\text{Ca}_8\text{Pb}_2(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. The reason is the strong increase in the degree of dehydration to oxyapatite, and the subsequent decay of the apatite structure. On precipitation (Pb, Ca)-hydroxy apatites from aqueous solutions there is a strong enrichment of Pb in the solid. Under the conditions mentioned in the text the initial enrichment of Pb is appreciably reduced in the course of several hours. The distribution coefficient for these conditions approximates to $D = 25$ in favour of Pb.

Einleitung

Zwei vorherige Arbeiten befaßten sich mit verschiedenen Bleiphosphaten mit Apatitstruktur, darunter auch solchen, die bei der Fällung aus wässriger Lösung gebildet werden (1, 2). Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit Fragen der Mischkristallbildung zwischen $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ und $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Dieses System ist interessant auch im Hinblick auf die erwiesene Ablagerung und Anreicherung von Pb in der menschlichen anorganischen Knochensubstanz, die im wesentlichen aus einer Art carbonathaltigem Calciumhydroxylapatit besteht. Eine kurze Beschreibung der Apatitstruktur findet sich in (1), so daß wir uns auf die hier wesentlichen Punkte beschränken können. Die Apatitstruktur hat die hexagonale Raumgruppe $P6_3/m$. Den Inhalt der Elementarzelle der

Hydroxylapatite können wir durch die Formel $M_6^I M_4^I (\text{PO}_4)_6 (\text{OH})_2$ charakterisieren. Die zweiwertigen Kationen M besetzen die Positionen 4f (vierzählig) und 6h (sechszählig) der genannten Raumgruppe, die üblicherweise bei Apatiten mit I und II bezeichnet werden. Die beiden Kationensorten spielen also eine unterschiedliche strukturelle Rolle. Im Falle, daß chemisch verschiedene Ionen gleichzeitig eingebaut werden, ergeben sich daher Möglichkeiten für geordnete oder statistische Kationenverteilungen.

Die Mischkristallreihe wollen wir durch die allgemeine Formel $(\text{Pb}, \text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ bezeichnen, falls kein bestimmtes Glied oder keine bestimmte Kationenverteilung angegeben werden soll. Auch eine spezielle Formel, wie z.B. $\text{Ca}_8\text{Pb}_2(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, soll zunächst keine Angabe über die Kationenverteilung beinhalten.

Ein wichtiger Punkt, der für das thermische Verhalten von Hydroxylapatiten maßgebend

* Author to whom correspondence should be addressed.

ist, ist die Dehydratation zu Oxyapatiten $M_{10}(PO_4)_6O$. In der Oxyapatitstruktur bleibt die Hälfte der Halogenid-(bzw. OH^-)-Lagen unbesetzt. Der Dehydratationsgrad hängt von der Temperatur und von dem äußeren H_2O -Partialdruck ab, da Oxyapatit und Hydroxylapatit miteinander Mischkristalle bilden. Diese Verhältnisse wurden im Falle des Systems $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ - $Pb_{10}(PO_4)_6O$ genauer untersucht (1). Mischkristalle mit unbekanntem Oxyapatitanteil wollen wir mit der Formel $M_{10}(PO_4)_6(O, (OH)_2)$ beschreiben. Zu stark entwässert Ca-Oxyapatit zerfällt unter Bildung nichtapatitischer Sekundärprodukte, s.u.

Die Darstellung der Mischkristallglieder $(Pb,Ca)_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ haben wir durch thermische Synthese mit nachfolgender Hydrothermalbehandlung durchgeführt. Diese Methode garantiert eine stöchiometrische Zusammensetzung. Wir haben auch die Bildung von Hydroxylapatiten aus wässriger Lösung untersucht, jedoch kommt auf diesem Wege die Darstellung von genau definierten Apatiten nicht ohne weiteres in Frage, und zwar vor allem aus folgenden Gründen:

1. Bildung von sogenannten "Defektapatiten", die einen Unterschub an Kationen gegenüber dem Phosphatgehalt aufweisen (2, 3).

2. Einbau von Alkaliionen, insbesondere Na^+ , in Bleiapatiten (2).

3. Mangelnde Homogenität der gefällten Phasen infolge einer starken Anreicherung von Pb im Niederschlag, s.u.

Die Mischkristallbildung zwischen Ca- und Pb-Hydroxylapatit wurde bereits 1947 von Müller (4) untersucht. Dieser Autor stellte seine Präparate aus wässriger Lösung bei pH 6 her. Aus den obengenannten und anderen Gründen (z.B. wurden die Röntgendiagramme auf der Pb-reichen Seite falsch indiziert) entschlossen wir uns zu einer eigenen Untersuchung der Verhältnisse (5, 6). Auch neue Ergebnisse von Narasaraju, Singh und Rao (7) können bezüglich des röntgenographischen Teils nicht als repräsentativ angesehen werden. Die Fällungen wurden zwar bei pH 12 durchgeführt, was die Bildung der "Defektapatite" verhindert. Die Gitterkonstanten (7) für die Endglieder Ca- und Pb-Hydroxylapatit weichen jedoch stark (maximal 0.22 Å) von

TABELLE I

ZUSAMMENSETZUNG DER AUSGANGSLÖSUNGEN UND NIEDERSCHLÄGE BEI DER FÄLLUNG VON Pb-Ca-HYDROXYLAPATITEN

Versuch ^a	Ausgangslösung ^b			Niederschlag Atom-% Pb ^c
	Pb _{abs} (mMol)	Pb _{rel}	Ca _{rel}	
1	10	125	2500	40
2	10	125	1250	60
3	10	125	500	80
4	10	125	125	90
5	1	125	1250	80
6	10	125	1250	75
7	10	125	1250	70
8	2	20	200	60, 10 ^d
9	2	20	200	30, 5 ^d

^a Versuche 1-5, 9: Fällungsdauer 1 Stunde, anschließend Kochzeit von 2 Stunden; Versuche 6, 8: Fällungsdauer 10 Minuten; Versuch 7: Fällungsdauer 1 Stunde.

^b Pb_{abs}: Absolutmenge an Pb; Pb_{rel}, Ca_{rel}: Relativmengen. Pb_{rel} = 100 ist die äquivalente Menge, um alles Phosphat als $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ fällen zu können.

^c Bezogen auf Pb + Ca.

^d Zwei Apatitphasen mit sehr breiten Röntgenlinien im Niederschlag. Das Filtrat ist frei von Pb.

unseren Werten ab, die mit allgemein akzeptierten Daten in sehr guter Übereinstimmung stehen.

Experimentelle Methoden

1. Darstellung der Mischkristalle (Pb, Ca)₁₀(PO₄)₆(OH)₂. Sie wurde ähnlich durchgeführt, wie für verschiedene reine Hydroxylapatite bereits beschrieben (8–10). Nach der thermischen Reaktion (a) liegen Mischkristalle (Pb,Ca)₁₀(PO₄)₆(O,(OH)₂) vor. Sie werden durch die hydrothermale Behandlung (b) in reine Hydroxylapatite überführt.

(a) Ausgangsprodukte waren PbO, CaCO₃ und (NH₄)₂HPO₄ für die Pb-reiche Seite (≥50 Atom-% Pb). Die Endtemperatur betrug 900°C. Die Darstellung der Ca-reichen Glieder

(>50 Atom-% Ca) bereite gewisse Schwierigkeiten, da sich die Oxyapatit-Mischkristalle an Luft bereits oberhalb von 800°C unter Abscheidung von Ca₃(PO₄)₂ zersetzen, s.u. Daher wurden "aktive" Gemische durch Fällung von Pb²⁺ und Ca²⁺ mit PO₄³⁻, NH₃ und (NH₄)₂CO₃ aus wässriger Lösung und anschließendes Eindampfen hergestellt. Die Reaktionsdauer bei der maximalen Temperatur von 780°C betrug 80 Stunden. Während dieser Zeit wurde mehrmals in einer Mühle homogenisiert. Im Anschluß an die thermische Behandlung wurden alle Produkte röntgenographisch auf das Vorliegen einer homogenen Apatitphase untersucht.

(b) Hydrothermale Behandlung. ca. 1 g Substanz wurden mit 10 ml H₂O in Silber-

TABELLE II

GITTERDATEN DER UNTERSUCHTEN APATITVERBINDUNGEN

Verbindung	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
Pb ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ ^a	9.879	7.434	628.3
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	9.422	6.882	529.1
Pb ₈ Ca ₂ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	9.780	7.298	604.5
Pb ₇ Ca ₃ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	9.718	7.210	589.7
Pb ₆ Ca ₄ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	9.691	7.130	580.0
Pb ₅ Ca ₅ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	9.653	7.091	572.2
Pb ₄ Ca ₆ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	9.619	7.056	565.4
Pb ₂ Ca ₈ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	9.521	6.976	547.6
PbCa ₉ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	9.468	6.925	537.7
Pb ₁₀ (PO ₄) ₆ O ^b	9.826	2 × 7.431	2 × 621.3
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (O, (OH) ₂) ^c	9.402	6.888	527.3
Pb ₆ Ca ₄ (PO ₄) ₆ (O, (OH) ₂) ^d	9.668	7.116	576.1
Pb ₂ Ca ₈ (PO ₄) ₆ (O, (OH) ₂) ^e	9.496	6.978	545.0
Pb ₁₀ (PO ₄) ₄ (SiO ₄) ₂	9.794	7.307	606.9
Pb ₈ Ca ₂ (PO ₄) ₄ (SiO ₄) ₂	9.734	7.203	591.5
Pb ₆ Ca ₄ (PO ₄) ₄ (SiO ₄) ₂	9.666	7.070	572.1
Pb ₄ Ca ₆ (PO ₄) ₄ (SiO ₄) ₂	9.567	7.047	558.5
Pb ₈ Na ₂ (PO ₄) ₆ ^f	9.734	7.200	590.8
Pb ₆ Ca ₂ Na ₂ (PO ₄) ₆	9.660	7.082	572.3
Pb ₄ Ca ₄ Na ₂ (PO ₄) ₆	9.595	7.025	560.1

^a Ref. (1).

^b Aus der Schmelze; enthält geringe Mengen OH (1).

^c "Oxyapatite faiblement hydroxylée"; enthält 75% Oxyapatit (29).

^d Bei 1100°C an Luft gegläht.

^e Bei 780°C an Luft gegläht.

^f Ref. (2).

TABELLE III

VERGLEICH ZWISCHEN BEOBSCHTETEN UND BERECHNETEN INTENSITÄTEN DES PULVERDIAGRAMMS VON $\text{Pb}_6\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2^a$

Reflex hkl^b	I^c	C_I (geordnet) ^d	C_{II} (statistisch) ^d
100	50	62.7	5.3
110	22	40.1	8.7
200	27	33.2	65.9
111	126	128.2	57.9
002	77	92.2	26.2
102	51	20.2	39.7
210, 120	62	40.5	78.1
211, 121	308	278.5	206.7
112	92	53.9	167.0
300	56	43.8	115.8
212, 122	21	18.4	1.3
310, 130	8	25.3	12.1
113	41	47.0	30.9
400	25	40.1	11.4
222	35	27.2	78.7
312, 132	23	30.8	55.8
320, 230	15	10.6	20.8
213, 123	98	93.1	70.0
321, 231	49	75.6	53.2
410, 140	28	16.1	49.1
402	55	71.9	74.7
004	21	22.1	32.3
R^e		0.253	0.559

^a Siehe Text wegen Details. Die Tabelle enthält Reflexe mit $D > 1.8 \text{ \AA}$; 12 unbeobachtete wurden weggelassen.

^b In der Kristallklasse 6/m haben hkl und khl im allgemeinen Falle unterschiedliche Intensitäten.

^c I = beobachtete Intensitäten in willkürlichen Einheiten.

^d C_I , C_{II} = berechnete Intensitäten nach Modell I (geordnet) bzw. Modell II (statistisch). Sie sind so normiert, daß für ihre Summe (einschließlich der unbeobachteten) gilt $\sum I = \sum C_I$ bzw. $\sum C_{II}$.

^e Zuverlässigkeitsfaktoren (schließen unbeobachtete Reflexe ein). $R = \sum |I - C| / \sum I$ mit $C = C_I$ bzw. C_{II} .

kapseln von 18 ml Inhalt gefüllt, die in Stahlautoklaven eingeführt wurden. Temperatur 350°C, Dauer 24 Stunden.

2. Fällung von Apatiten aus wässriger Lösung (siehe Tabelle I). Eine Lösung von Pb- und Ca-Acetat in 250 ml H_2O wurde mit

einigen Tropfen Essigsäure auf pH 6 gebracht. In diese Lösung wurde in der Siedehitze unter Rückfluß eine Lösung von KH_2PO_4 (Unterschuß!) in 100 ml H_2O hineingetropf. Während der Fällung veränderte sich der pH nur geringfügig. Dann wurde entweder sofort oder nach einer anschließenden Kochzeit abzentrifugiert bzw. abfiltriert, mit kaltem H_2O ausgewaschen und bei 110°C getrocknet.

3. Die Glieder der beiden Reihen $(\text{Pb}, \text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{SiO}_4)_2$ und $(\text{Pb}, \text{Ca})_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$ wurden durch thermische Synthese bei 950°C erhalten.

4. Die röntgenographische Untersuchung erfolgte mit einer Guinier-Kammer (Radius 114.6 mm) mit monochromatischer $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung. Als Eichsubstanz diente Silicium ($a = 5.4305 \text{ \AA}$ (11)). Die genauen Gitterkonstanten wurden aus etwa 20 Linien mit Hilfe eines Verfeinerungsprogramms (12) ermittelt. Die Messung der Röntgenintensitäten der Verbindung $\text{Pb}_6\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ erfolgte mit dem "Norelco"-Diffraktometer der Fa. Philips unter Anwendung von $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung. Es wurden die Peakhöhen herangezogen (Tabelle III). Die Einordnung der gefällten Apatite (Tabelle I) in die stöchiometrische Reihe $(\text{Pb}, \text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ wurde durch Vergleich der Guinier-Diagramme bezüglich Linienlagen durchgeführt. Die Nichtstöchiometrie der gefällten "Defektapatite" hat im Rahmen der hier betriebenen Genauigkeit keinen Einfluß auf die Ermittlung ihrer Pb:Ca-Zusammensetzung. Die Röntgenlinien der Niederschläge sind nämlich ohnehin aufgrund der Kleinheit der Kristallite sowie unvollkommener Homogenität verbreitert. Chemische Analysen bei Versuch 2 und 3 (Tabelle I) ergaben annähernd das gleiche Pb:Ca-Verhältnis wie die röntgenographische Zuordnung.

Ergebnisse und Diskussion

A. Gitterkonstanten und Kationenordnung in $(\text{Pb}, \text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ sowie $(\text{Pb}, \text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{SiO}_4)_2$ und $(\text{Pb}, \text{Ca})_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$

Die Gitterdaten der eigenen Verbindungen sowie einige Vergleichswerte sind in Tabelle II angegeben. Der Verlauf der c - und a -

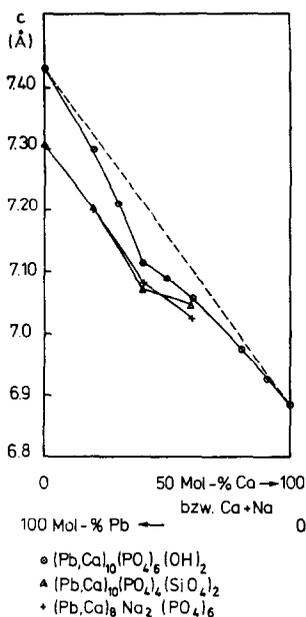


ABB. 1. c -Gitterkonstanten in den Mischkristallreihen $(\text{Pb}, \text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, $(\text{Pb}, \text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{SiO}_4)_2$ und $(\text{Pb}, \text{Ca})_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$.

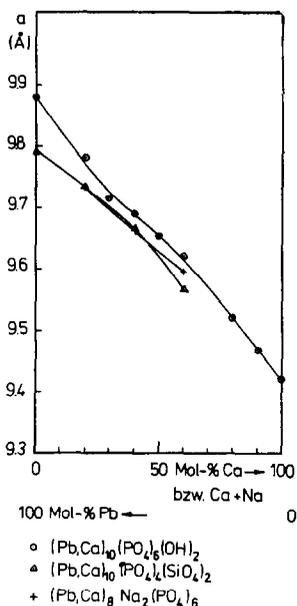


ABB. 2. a -Gitterkonstanten in den Mischkristallreihen $(\text{Pb}, \text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, $(\text{Pb}, \text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{SiO}_4)_2$ und $(\text{Pb}, \text{Ca})_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$.

Gitterkonstanten als Funktion der Zusammensetzung der Mischkristalle ist in Abb. 1 und 2 dargestellt. Die Ergebnisse beweisen in der Reihe $(\text{Pb}, \text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ eine vollständige wechselseitige Substituierbarkeit von Pb und Ca. Hierbei besitzen die Röntgendiagramme der Mischglieder die gleiche Linienschärfe wie die der Endglieder, falls die zur Ausbildung einer homogenen Apatitphase notwendigen Zeiten bei der thermischen Reaktion eingehalten werden. Im folgenden wollen wir uns mit der c -Konstante der Hydroxylapatite befassen (Abb. 1). Ihre Werte zeigen eine ausgeprägte Abweichung gegenüber einem linearen Verlauf zwischen den Endgliedern $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ und $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Die maximale Differenz zur Vegardschen Geraden tritt bei der Zusammensetzung $\text{Pb}_6\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ auf und beträgt 0.10 Å. Die Lage der Meßpunkte widerspricht der Annahme einer stetig gekrümmten, nach unten durchgebogenen Kurve. Eine wirkliche Anpassung ist nur durch zwei Kurven zu erreichen, die sich bei der genannten 6:4-Zusammensetzung schneiden. In diesem Schnittpunkt ändert sich die Kurvenkrümmung unstetig. Das 6:4-Verhältnis entspricht den Zähligkeiten der $6h$ - und $4f$ -Punktlagen der Apatitstruktur. Folgende Deutung liegt nahe: Der Verlauf der c -Konstante wird durch eine vollständig (oder weitgehend) geordnete Verteilung der Kationen auf die beiden Positionen verursacht. Im Knickpunkt liegt die Kationenordnung $\text{Pb}_6^{\text{II}}\text{Ca}_4^{\text{I}}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ vor, bei der Pb die $6h$ - und Ca die $4f$ -Lage besetzt. Ausgehend von reinem Pb-Hydroxylapatit $\text{Pb}_6^{\text{II}}\text{Pb}_4^{\text{I}}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ erfolgt der Ersatz durch Ca zunächst in der M^{I} -Position bis zum Endglied $\text{Pb}_6^{\text{II}}\text{Ca}_4^{\text{I}}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ dieser ersten Mischkristallreihe. Daran schließt sich eine zweite Mischkristallreihe an, bei der Ca in die M^{II} -Position eingebaut wird. Somit liegt bei der 6:4 Zusammensetzung nicht ein beliebiges Glied einer Mischkristallreihe vor, sondern diese Phase ist als eine eigene, definierte Verbindung aufzufassen. Diese Interpretation stützt sich auf folgende Gründe:

1. Für das Pulverdiagramm der Phase $\text{Pb}_6\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ wurden Berechnungen der Röntgenbeugungsintensitäten durchge-

führt (s. Tabelle III). Hierbei wurden zwei Modelle zugrunde gelegt:

(a) Modell *I* mit vollständiger Kationenordnung gemäß $\text{Pb}_6^{\text{II}}\text{Ca}_4^{\text{I}}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

(b) Modell *II* mit vollkommen statistischer Kationenverteilung gemäß $(\text{Pb}_{3,6}\text{Ca}_{2,4})^{\text{II}}(\text{Pb}_{2,4}\text{Ca}_{1,6})^{\text{I}}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

Als Atomlagen wurden die Parameter für Ca-Hydroxylapatit (13) benutzt. Eine Strukturbestimmung für Pb-Hydroxylapatit existiert nämlich nicht. Der Einfachheit wegen wurde ferner für die OH-Gruppe die Position $z = 0.25$ eingesetzt. Die Atomformfaktoren für Pb^{2+} , Ca^{2+} , P^+ und O^- wurden aus (14) entnommen. Lorentz- und Polarisationsfaktor sowie Multiplizitäten (s. Hinweis (b) in Tabelle III) wurden berücksichtigt.

Der Vergleich nach Tabelle III entscheidet eindeutig zugunsten einer geordneten Kationenverteilung gemäß Modell *I*. Besonders auffallend sind die Unterschiede in der Intensitätsfolge bei den ersten Linien des Diagrammes. Für Modell *I* ergibt sich aus 22 beobachteten und 12 unbeobachteten Linien bis $d = 1.8 \text{ \AA}$ ein prozentualer Zuverlässigkeitsfaktor $R_I = 25.3\%$, für Modell *II* $R_{II} = 55.9\%$. Der große Unterschied ist der erheblichen Differenz im Streuvermögen von Pb^{2+} und Ca^{2+} zuzuschreiben. Er sichert die Aussagekraft dieser Intensitätsrechnung trotz der Möglichkeit von größeren Abweichungen in den Atomlagen von $\text{Pb}_6\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ gegenüber Ca-Hydroxylapatit.

2. Die geordnete Kationenverteilung erklärt den Verlauf der c -Gitterkonstante in Abb. 1. Grundlage hierzu ist eine theoretische Analyse im Zusammenhang mit der Strukturbestimmung von $\text{Mn}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ (15). Danach wird der Wert der c -Konstante in der Apatitstruktur erheblich bestimmt durch die Größe der Kationen in den $4f$ -Lagen. Deren Koordinationspolyeder sind trigonale Prismen, die durch Grund- und Deckflächen verknüpft werden und auf diese Weise Ketten in Richtung der c -Achse bilden. Wird nun, ausgehend von $\text{Pb}_6^{\text{II}}\text{Pb}_4^{\text{I}}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, zunächst Pb^{I} durch Ca substituiert, so bedingt dies eine relativ starke Abnahme von c . Die Ionenradien sind nämlich merklich verschieden ($\text{Pb}^{2+} = 1.26 \text{ \AA}$, $\text{Ca}^{2+} = 1.08$ für K.Z. 6 (16)). Nach Überschreiten der 6:4-Zusammen-

setzung nimmt c viel langsamer ab, da die maßgebende M^{I} -Lage vollständig mit Ca besetzt ist.

3. Für die Verbindung $\text{Pb}_6^{\text{II}}\text{Ca}_4^{\text{I}}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ gibt es eine kristallchemische Analogie in den apatitähnlichen Strukturen der Minerale Nasonit und Ganomalith sowie—in gewissem Ausmaße—Caracolit.

(a) Die Struktur des Nasonits läßt sich aus der Apatitstruktur herleiten, indem man eine Umordnung und Substitution von zwei PO_4 -Gruppen durch eine Si_2O_7 -Gruppe vornimmt (17). Die Raumgruppe $P6_3/m$ bleibt dabei erhalten, die c -Konstante verdoppelt sich (annähernd). Die Formel für den halben Zellinhalt lautet $\text{Pb}_6^{\text{II}}\text{Ca}_4^{\text{I}}(\text{Si}_2\text{O}_7)_3\text{Cl}_2$. Hierbei sind unter *I* und *II* diejenigen Kationenpositionen zusammengefaßt, die aus den M^{I} - bzw. M^{II} -Lagen der Apatitstruktur hervorgehen. Ca hat im Nasonit die gleiche trigonal-prismatische Koordination wie im Apatit. Pb besitzt eine niedrigere und sehr unregelmäßige Koordination. Sie besteht aus 3O- und 2Cl-Atomen. Diese Koordination und die kurzen Pb-O-Abstände sind auf kovalente Bindungsanteile zwischen Pb und O sowie Cl zurückzuführen (17).

(b) Ganomalith stellt strukturell ein Zwischenglied zwischen der Apatit- und der Nasonitstruktur dar (18). Seine Elementarzelle ist aus einer halben Apatit- und einer halben Nasonitzelle zusammengesetzt. Die Raumgruppe ist $P\bar{6}$, die c -Konstante hat (annähernd) das $1\frac{1}{2}$ -fache des Wertes für Apatite. Die Formel für $\frac{2}{3}$ des Zellinhaltes lautet $\text{Pb}_6^{\text{II}}\text{Ca}_4^{\text{I}}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{SiO}_4)_2$. Bezüglich der Positionen *I* und *II* gilt das bei Nasonit gesagte entsprechend. Weder im Ganomalith noch im isotypen Germanat $\text{Pb}_6\text{Ca}_4\text{Ge}_6\text{O}_{22}$ läßt sich Pb im merklichen Ausmaße durch Ca substituieren (19). Dagegen kann im Germanat Ca vollständig durch Pb ausgetauscht werden (18). Die Struktur des resultierenden $\text{Pb}_{10}\text{Ge}_6\text{O}_{22}$ wurde unlängst bestimmt. Auch hier besitzt Pb wie im Nasonit eine niedrige und unregelmäßige Koordination (20).

(c) Der Caracolit hat Apatitstruktur mit der Kationenordnung $(\text{Pb}_4\text{Na}_2)^{\text{II}}\text{Na}_4^{\text{I}}(\text{SO}_4)_6\text{Cl}_2$ (21). Hier ist aufgrund der Stöchiometrie nur eine unvollständige Besetzung der

M^II -Position durch Pb möglich. Außerdem vertreten Na^+ und Ca^{2+} einander.

4. Vergleich mit Mischkristallreihen, die von den Apatitverbindungen $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{SiO}_4)_2$ bzw. $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$ ausgehen. Wir haben die Ca-Substitution unter Erhaltung der Apatitstruktur bis zur Zusammensetzung $\text{Pb}_4\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_4(\text{SiO}_4)_2$ bzw. $\text{Pb}_4\text{Ca}_4\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$ verfolgt (Abb. 1 und 2), ohne ihre genaue Grenze zu bestimmen. Auffallenderweise konnte nämlich die Pb-freie Verbindung $\text{Ca}_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$ nicht dargestellt werden (2, 22), und die Verbindung $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{SiO}_4)_2$ ("Silico-Carnotit") ist orthorhombisch, wobei allerdings gewisse Beziehungen zur Apatitstruktur bestehen (23). In der Reihe $(\text{Pb}, \text{Ca}_8)\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$ ist zu beachten, daß hier bereits 20 Atom-% von Pb durch Na ersetzt sind. Der Verbindung $\text{Pb}_6^II\text{Ca}_4^I(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ entsprechen aufgrund der Erscheinungen in Abb. 1 die beiden Verbindungen $\text{Pb}_6^II\text{Ca}_4^I(\text{PO}_4)_4(\text{SiO}_4)_2$ bzw. $\text{Pb}_6^II(\text{Ca}_2\text{Na}_2)^I(\text{PO}_4)_6$. Der letzte Befund steht in Übereinstimmung mit Folgerungen von Wondratschek (24), nach denen Na in $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$ die 4f-Lage einnimmt.

Die Analogie zu Nasonit und Ganomalith liefert das Verständnis dafür, warum Pb^{2+} die M^II -Position in der Apatitstruktur bevorzugt. Die Ursache ist sein besonderes kristallchemisches Verhalten. Die Elektronenkonfiguration $5d^{10}6s^2$ bewirkt einen teilweise kovalenten Charakter der Pb-O-Bindungen, der sich in niedrigen Koordinationszahlen und besonderen stereochemischen Verhältnissen äußert. Wir müssen annehmen, daß diese kovalenten Bindungsanteile in der M^II -Position aufgrund gewisser Parameterverschiebungen zum Tragen kommen. Interessant ist der Vergleich der (Pb,Ca)-Reihen mit der Mischkristallreihe $(\text{Sr}, \text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Hier wurde ein völlig linearer Verlauf der c- und a-Konstanten festgestellt (25). Wir haben für die Zusammensetzung $\text{Sr}_6\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ auch Intensitätsberechnungen durchgeführt. Der Vergleich mit den auf dem Guinier-Diagramm visuell beobachteten Intensitäten zeigt, daß eine (weitgehend) statistische Verteilung von Sr und Ca vorliegt. Der für Pb^{2+} wichtige Einfluß der Kovalenz entfällt bei dem nahezu gleichgroßen, aber edelgasförmigen Sr^{2+} (Radius 1.21 Å, K.Z.

6 (16)). Daher ist das unterschiedliche kristallchemische Verhalten durchaus zu erwarten. Es äußert sich auch bei der Fällung der Hydroxylapatite aus wässriger Lösung, siehe C.

Nach Abb. 2 treten in $(\text{Pb}, \text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ die strukturellen Besonderheiten der 6:4-Zusammensetzung bei den a-Konstanten kaum in Erscheinung.

Hinweise auf eine Temperaturabhängigkeit der Kationenverteilung haben wir bei $\text{Pb}_6\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ im Bereich zwischen 350°C bis 1100°C nicht erhalten.

B. Thermisches Verhalten von $(\text{Pb}, \text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

Zunächst seien die Endglieder kurz charakterisiert.

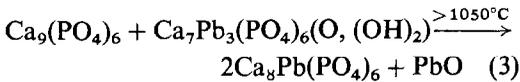
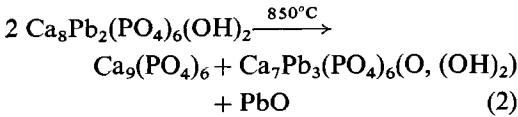
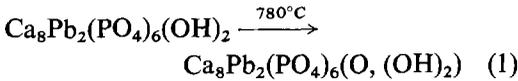
1. Bei $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ läßt sich sehr leicht H_2O abspalten. Seine Dehydratisierungsenergie beträgt nur 5 kcal/Mol (1). Die Apatitphase läßt sich bis zu einem Anteil von mindestens 90% Oxyapatit entwässern. Bei 967°C schmilzt $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ inkongruent unter Bildung von $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ (26).

2. Bei $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ sind an Luft Anzeichen für eine Oxyapatitbildung erst oberhalb von 1200°C zu bemerken. Der Grund ist die hohe Dehydratisierungsenergie von 60 kcal/Mol (27). Die Grenze der möglichen Dehydratation unter Erhaltung der Apatitstruktur liegt bei etwa 75–80% Oxyapatit-Anteil. Erst oberhalb 1400°C erfolgt an Luft ein Zerfall der Apatitstruktur aufgrund der Überschreitung dieser Grenze. Hierbei entsteht neben $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ bei hohem H_2O -Partialdruck CaO oder bei niedrigem H_2O -Partialdruck $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ (27, 28).

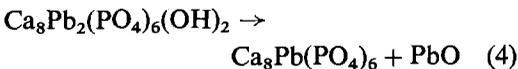
Wir haben im allgemeinen das Verhalten der Mischglieder an Luft "normaler" Feuchtigkeit, d.h. bei nicht genau definiertem H_2O -Partialdruck, untersucht und erhielten folgende Resultate:

1. Die Temperatur für das Auftreten merklicher Zersetzungserscheinungen (Oxyapatitbildung und nachfolgendes Auftreten von Fremdphasen) fällt, ausgehend von $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, mit Einbau von Pb, drastisch ab. Wir konnten für die angegebenen Temperaturen Reaktionen gemäß folgenden

Gleichungen bereits nach einigen Stunden beobachten:



Das Ausmaß der Dehydration (1) ist bei 780°C bereits recht erheblich. Dies zeigt der Vergleich der Gitterkonstanten und Molvolumina in Tab. II unter Heranziehung der Werte für die "oxyapatite faiblement hydroxylée", der ein Oxyapatit-Anteil von 75% zugeschrieben wird (29). Die Reaktion (2), bei der das abgespaltene, ziemlich flüchtige PbO verdampft, ist für die bereits genannten präparativen Schwierigkeiten auf der Ca-reichen Seite verantwortlich. Bei 1150°C erfolgen Reaktionen (2) und (3) so rasch, daß nach 2 Stunden alles PbO gemäß der Summengleichung (4) verflüchtigt ist.



Die Pb-Aufnahme in die Struktur des β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ äußert sich durch entsprechende Verschiebungen der Röntgenlinien.

2. Die bleireichen Glieder (ab 50 Atom-% Pb) werden weitgehend zu Oxyapatit dehydratisiert, ohne daß ein Zerfall der Apatitphase stattfindet. Dies zeigt Tabelle II für $\text{Pb}_6\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_6(\text{O}, (\text{OH})_2)$, das nach einer Behandlung bei 1100°C von keiner Fremdphase verunreinigt war. Erst oberhalb 1120°C erfolgt Zersetzung unter teilweisen Schmelzen.

3. Die Mischkristallreihe weist somit bei konstantem H_2O -Partialdruck (annähernd realisiert an Luft) auf der Ca-reichen Seite ein Minimum an thermischer Stabilität auf, das etwa bei der Zusammensetzung $\text{Ca}_8\text{Pb}_2(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ liegt.

Die Ergebnisse 1–3 lassen sich folgendermaßen verstehen: Ausgehend von $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ erfolgt der Einbau von Pb in die M^{II} -

Positionen. Die Zusammensetzung $\text{Ca}_8\text{Pb}_2(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ z.B. entspricht einem Gehalt von 20 Atom-% Pb, bezogen auf die gesamte Kationenzahl, bedingt aber 33.3 Atom-% Pb in der M^{II} -Lage. Diese Pb^{2+} -Ionen in der Umgebung der OH^- -Ionen bewirken eine starke Abnahme der Dehydrationswärme und Zunahme des Dehydrationsgrades. Da aber auch der Ca-Anteil in M^{II} mit 66.7 Atom-% noch groß ist, wird der zulässige Anteil an Oxyapatit überschritten, und die Struktur zerfällt.

C. Fällung aus wässriger Lösung

Die Bedingungen und Ergebnisse sind in Tabelle angegeben und in Abb. 3 für Versuch 1–4 graphisch dargestellt. Folgende Feststellungen lassen sich treffen:

1. Die Fällung von Hydroxylapatiten aus Lösungen, die Ca und Pb enthalten, führt zu einer starken Anreicherung von Pb im Niederschlag.

2. Der Anteil des Pb im Niederschlag ist selbst bei gleichen Mengenverhältnissen in der Ausgangslösung im allgemeinen von den Fällungsbedingungen abhängig. Der Vergleich zwischen Versuch 6, 7 und 2 zeigt, daß unmittelbar nach einer kurzen Fällungsdauer der Pb-Gehalt des Niederschlags erheblich höher ist und sich im Verlaufe einer längeren Kochzeit vermindert. Das bedeutet, daß unter den vorliegenden Bedingungen zwischen Lösung und Niederschlag relativ schnell verlaufende Stoffaustausch- und Rekristallisa-

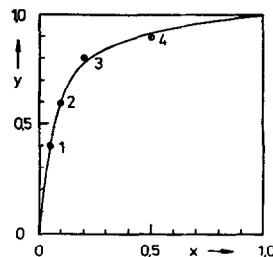


ABB. 3. Zusammensetzung y der gefällten (Pb, Ca)-Hydroxylapatite als Funktion der Zusammensetzung x der Ausgangslösung. x und y geben den Pb-Gehalt in Atom-% an, bezogen auf Pb + Ca. Die Nummern der Meßpunkte beziehen sich auf die Nummern der Versuche in Tabelle I.

tionsvorgänge vor sich gehen. Dies äußert sich auch darin, daß die schnell gefällten Produkte wesentlich feinteiliger sind, so daß sie nur durch Zentrifugieren abgetrennt werden können. Versuch 5 und 2 zeigen, daß die anfängliche Pb-Anreicherung langsamer abgebaut wird, wenn weniger Ca^{2+} -Ionen für den Austausch zwischen Lösung und Niederschlag zur Verfügung stehen.

3. Die Fällung aus einer Lösung, die einen Unterschub an Pb gegenüber Phosphat aufweist, führt zu einem Niederschlag, der aus zwei (sehr inhomogenen) Apatitphasen besteht (Versuch 8, 9). Es ist aus 1 und 2 zu schließen, daß zunächst die Pb-reiche Phase ausfällt, bis nach weitgehender Verarmung der Lösung an Pb die Fällung von Ca-reichem Apatit einsetzt. Längere Kochzeiten führen zu einer allmählichen Homogenisierung. Die Pb-Anreicherung ist der Grund dafür, warum Müller (4) bei seinen gefällten Hydroxylapatiten auf der Ca-reichen Seite anscheinend nur wenig homogene Präparate erhalten konnte.

Die thermodynamische Behandlung führt bei Vorliegen eines völligen Gleichgewichts zwischen homogener Festphase f und Lösung l zu dem Gesetz der "homogenen" Verteilung

$$(\text{Pb})_f/(\text{Ca})_f = D \cdot (\text{Pb})_l/(\text{Ca})_l \quad (5)$$

In Gl. (5) beziehen sich die Konzentrationsangaben auf die Situation nach Abschluß der Fällung. D ist der Verteilungskoeffizient. Der entgegengesetzte Extremfall liegt dann vor, falls die anfangs gefällten Kristallite gar keine Austauschvorgänge mit den später gefällten und der Lösung eingehen. Dann gilt das Gesetz der "inhomogenen" oder "logarithmischen" Verteilung nach Doerner und Hoskins (30), s. auch (31).

Wir haben Gl. (5) auf die Kurve in Abb. 3 im Bereich mittlerer Pb-Konzentrationen in der Festphase angewandt ($y = 0.4-0.8$). Als ungefährender Durchschnittswert ergibt sich

$$D = 25.$$

Dieser Zahl kommt jedoch unter den Bedingungen der Versuche 1-4 nicht der Rang einer Gleichgewichtskonstante zu, und zwar aus folgenden Gründen:

(a) Die Positionen M^I und M^{II} der Apatitstruktur sind ungleichwertig. Das

verlangt für jede Lage eine separate Formulierung des Verteilungsgleichgewichts.

(b) Gemäß Resultaten 1-3 dürfte in Versuch 1-4 das Gleichgewicht noch nicht völlig erreicht sein.

Es ist sehr aufschlußreich, die Resultate für die gefällten (Pb,Ca)-Hydroxylapatite mit denen für (Sr,Ca)-Hydroxylapatite zu vergleichen. Diese Reihe wurde von Collin einer sehr sorgfältigen Studie unterzogen (25). Im Unterschied zu unseren Fällungen, die bei pH 6 erfolgten, führte Collin die seinen bei pH 11 durch. Er bestätigte für seine Bedingungen das Gesetz der inhomogenen Verteilung und fand für dessen Verteilungskoeffizienten den Wert $L = 0.1$. Dies bedeutet eine Anreicherung von Sr in der Lösung. Das entgegengesetzte Verhalten der fast gleichgroßen Ionen Pb^{2+} und Sr^{2+} hat man einer höheren Gitterenergie der Pb-haltigen Apatite zuzuschreiben, deren Grund in den bereits diskutierten nichtionogenen Wechselwirkungen liegen dürfte. Die höhere Gitterenergie bedeutet nämlich eine geringere Löslichkeit, wenn man die thermodynamischen Größen für die Hydratation von Pb^{2+} und Sr^{2+} als annähernd gleich ansehen darf. Das ist tatsächlich der Fall, da z.B. PbSO_4 und SrSO_4 eine ähnliche Löslichkeit besitzen und auch beide schwerer löslich sind als CaSO_4 . In PbSO_4 spielen kovalente Bindungsanteile wegen der starken Kontrapolarisationswirkung von S^{6+} auf O^{2-} keine merkliche Rolle (32). Diese Rolle sollte aber zunehmen, wenn wir zu Phosphaten und Silicaten übergehen.

Abschließend muß noch auf die eingangs gemachte Einschränkung bezüglich der Formulierung der gefällten (Pb,Ca)-Apatitphasen als "Hydroxylapatite" hingewiesen werden. Auch bei diesen Fällungen handelt es sich um Verbindungen, die nicht genau der idealen Stöchiometrie $(\text{Pb, Ca})_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ entsprechen. Einige chemische Analysen sowie die Bildung von Fremdphasen beim Glühen zeigten, daß das Verhältnis Kationen/ $\text{PO}_4 < 1.667$ ist, genauso wie man es von den Endgliedern weiß (2, 3).

Danksagung

Die Berechnungen wurden auf der Rechenanlage IBM 1130 der Fachhochschule Aalen durchgeführt.

Wir danken Herrn Prof. J. H. Benirschke sowie Herrn Ing. grad. P. Schmid für ihre Unterstützung. Herrn Prof. Dr. H. Wondratschek, Universität Karlsruhe, sind wir für Diskussionen sehr dankbar.

Literaturverzeichnis

1. G. ENGEL, *J. Solid State Chem.* **6**, 286 (1973).
2. G. ENGEL, *J. Solid State Chem.* **6**, 293 (1973).
3. A. DELAY, C. FRIEDLI UND P. LERCH, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 828 (1974); 839 (1974).
4. M. MÜLLER, *Helv. Chim. Acta* **30**, 2069 (1947).
5. F. KRIEG, Ingenieurarbeit, Fachhochschule Aalen (1974).
6. G. REIF, Ingenieurarbeit, Fachhochschule Aalen (1974).
7. T. S. B. NARASARAJU, R. P. SINGH UND V. L. N. RAO, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **34**, 2072 (1972).
8. G. ENGEL, *Naturwissenschaften* **57**, 355 (1970).
9. G. ENGEL, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **378**, 49 (1970).
10. G. ENGEL UND W. E. KLEE, *J. Solid State Chem.* **5**, 28 (1972).
11. H. P. KLUG UND L. E. ALEXANDER, "X-Ray Diffraction Procedures," 2. Aufl., John Wiley and Sons, New York (1974).
12. W. SCHNEIDER, Externer Bericht 6-69-4, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1969).
13. K. SUDARSANAN UND R. A. YOUNG, *Acta Crystallogr.* **B25**, 1534 (1969).
14. D. T. CROMER UND J. T. WABER, *Acta Crystallogr.* **18**, 104 (1965).
15. G. ENGEL, J. PRETZSCH, V. GRAMLICH, UND W. H. BAUR, *Acta Crystallogr.* im Druck.
16. E. J. W. WHITTAKER UND R. MUNTUS, *Geochim. Cosmochim. Acta* **34**, 945 (1970).
17. G. GIUSEPPETTI, G. ROSSI UND C. TADINI, *Amer. Mineral.* **56**, 1174 (1971).
18. G. ENGEL, *Naturwissenschaften* **59**, 121 (1972).
19. G. ENGEL, Unveröffentlichte Ergebnisse.
20. R. E. NEWNHAM, R. W. WOLFE UND C. N. W. DARLINGTON, *J. Solid State Chem.* **6**, 378 (1973).
21. W. SCHNEIDER, *N. Jb. Miner. Mh.* 284 (1967); 58 (1969).
22. E. R. KREIDLER UND F. A. HUMMEL, Pa. State Univ. Coll. Earth Miner. Sci. Prog. Rep. No. 27 (1967).
23. B. DICKENS UND W. E. BROWN, *Tschermaks Min. Petr. Mitt.* **16**, 1 (1971).
24. H. WOND RATSCHEK, *N. Jb. Miner. Abh.* **99**, 113 (1963).
25. R. L. COLLIN, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 5275 (1959); **82**, 5076 (1960).
26. L. MERKER UND H. WOND RATSCHEK, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **306**, 25 (1960).
27. A. M. J. H. SEUTER, in "Reactivity of Solids," Proceedings of The Seventh International Symposium on The Reactivity of Solids, Chapman and Hall, London (1972).
28. H. BAUER, Habilitationsschrift, Univ. Karlsruhe (1963).
29. J. C. TROMBE, *Ann. Chim.* **8**, 335 (1973).
30. H. A. DOERNER UND W. M. HOSKINS, *J. Amer. Chem. Soc.* **47**, 662 (1925).
31. L. GORDON, H. WILLARD, UND M. L. SALUTSKY, "Precipitations from Homogeneous Solutions," John Wiley and Sons, New York (1959).
32. K. SAHL, *Beitr. Mineral. Petrogr.* **9**, 111 (1963).