

## Zur Kenntnis des Hydroxylapatits.

Von

E. Hayek, F. Müllner und K. Koller.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 26. Juni 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Okt. 1951.)

Seit Warrington<sup>1</sup> die Existenz des dem Mineral Apatit isomorphen Hydroxylapatites  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  im System  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  erkannt hat, ist eine große Zahl von Publikationen darüber erschienen<sup>2</sup>, entsprechend der Wichtigkeit dieser Verbindung als wesentlicher Bestandteil der Knochen- und Zahnschmelze und ihrer Bedeutung für den Stoffwechsel der Pflanzen. Ihre besonderen Eigenschaften bringen es aber mit sich, daß trotzdem eine Anzahl wichtiger Daten, besonders in bezug auf Stabilität und Löslichkeit unklar ist und daß noch nicht einmal mikroskopische Abbildungen von Einzelkristallen beschrieben wurden. Darüber hinaus wird bis in die letzte Zeit sogar die Existenz der Verbindung verneint<sup>3</sup> und an Stelle des  $1/10$  basischen Phosphates ein Triphosphat-Dihydrat gesetzt. Andere Autoren glauben die Existenz von stärker basischem  $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{OH}^4$  oder einem schwach sauren  $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3^5$  im gleichen System annehmen zu müssen.

Es schien daher von Interesse, die Gleichgewichtsverhältnisse mittels früher erfolgreich angewandter<sup>6</sup> und zum Teil neuer Methoden zu überprüfen, unter besonderer Berücksichtigung der Reindarstellung der Substanz. Unsere Untersuchungen umfassen im wesentlichen Verfolgung

<sup>1</sup> R. Warrington, J. chem. Soc. London **26**, 983 (1873).

<sup>2</sup> Neuere Literatur z. B. bei G. Trömel, Angew. Chem. **61**, 245 (1949).

<sup>3</sup> G. Chaudron und R. Wallaeys, Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] **16**, 132 (1949). — M. Dallemagne, H. Brasseur und J. Melon, ibid. **16**, 138 (1949).

<sup>4</sup> J. Greenwald, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1305 (1944).

<sup>5</sup> P. W. Arnold, Trans. Faraday Soc. **46**, 1061 (1950).

<sup>6</sup> E. Hayek, Z. anorg. allg. Chem. **216**, 315 (1934); Mh. Chem. **65**, 233 (1935).

der Gleichgewichtseinstellung durch Leitfähigkeits- und pH-Messungen, Analyse der Lösungen und Bodenkörper, sowie röntgenographische und elektronenmikroskopische Untersuchungen. Letztere sind bisher von diesem System noch nicht bekannt geworden.

### I. Ausgangssubstanzen und Methodik.

CaO wurde hergestellt durch Glühen von reinstem Calciumoxalat. Als Phosphorsäure wurde ein Präparat von Merck p. A. verwendet. Das Wasser wurde nach den üblichen Methoden der Herstellung von Leitfähigkeitswasser gereinigt. Einwaage und Messungen erfolgten unter möglichstem Ausschluß von CO<sub>2</sub>. Als Reaktionsraum wurden ausgedämpfte Glasgefäße benützt und diese mit 100 ml Lösung im Thermostaten bei 40° geschüttelt. Die Leitfähigkeitsmessungen wurden im Thermostaten mit Tauchelektrode durchgeführt, ebenso die pH-Messungen mittels Glaselektrode.

Zur Isolierung der Bodenkörper wurden diese abzentrifugiert und mit Aceton gewaschen, schließlich durch Durchsaugen trockener CO<sub>2</sub>-freier Luft getrocknet und im Exsikkator ohne Trockenmittel aufbewahrt. Die Debye-Scherrer-Diagramme wurden mit Cu—K-Strahlung durchgeführt, die Elektronenmikroskopaufnahmen zum Teil mit einem Trüb-Täuber-Gerät und zum anderen Teil mit einem Siemens-Apparat. Ein Teil der Röntgen- und Elektronenmikroaufnahmen wurde im anorganischen Institut der Universität Bern hergestellt. Für seine Gastfreundschaft sei auch an dieser Stelle dem Direktor des Institutes, Prof. Dr. W. Feitknecht, herzlich gedankt. Die übrigen Elektronenmikrobilder wurden im Laboratorium für Elektronenmikroskopie des physikalischen Institutes der Universität Innsbruck durchgeführt, wofür wir dem Institutsvorstand Prof. Dr. R. Steinmayer zu Dank verpflichtet sind.

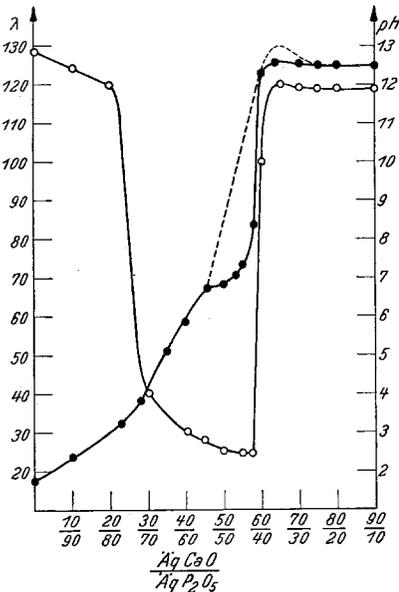


Abb. 1. Leitfähigkeit und pH im System CaO—P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—H<sub>2</sub>O  
○ Leitfähigkeit  
● pH.

2. Reihenversuche über Leitfähigkeit und pH.

Nach orientierenden Versuchen wurde eine Meßreihe I angesetzt, welche in bezug auf die Summe der wechselnden Einwaagen von CaO und Phosphorsäure 0,04 Äquivalente pro 100 ccm enthielt. Nach 12 Wochen Schütteln bei 40° war Konstanz der Leitfähigkeit innerhalb weniger als 2% und des pH innerhalb 0,1 Einheit während 2 Wochen

festzustellen. Ein endgültiges Gleichgewicht war damit allerdings nicht erreicht. Die Kurven Abb. 1 geben die Leitfähigkeit in willkürlichen Einheiten und die pH-Werte wieder. Der Punkt, an dem je 0,02 Gramm-äquivalente, also je 50 Äqu.-% CaO und  $P_2O_5$  im ganzen System enthalten sind, wird im folgenden mit P. 50 bezeichnet und entsprechend die übrigen Punkte nach Äqu.-% CaO. P. 25 entspricht dem Äquivalentverhältnis 1 : 3 des primären Calciumphosphates, P. 40 dem sekundären Salz und P. 52,6 dem Hydroxylapatit mit dem Verhältnis 10 : 9.

Im stärker sauren Gebiet wurden nur wenige Punkte vermessen, so daß keine Einzelheiten gegeben werden können. Grundsätzlich zeigt sich, daß die Leitfähigkeit der reinen Phosphorsäure durch CaO-Zusatz zuerst langsam abnimmt, bei P. 20 erscheint der erste Bodenkörper (hier  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ ) und jetzt sinkt die Konzentration der Lösung rasch, weil das zugesetzte Oxyd weiteren Bodenkörper ausfällt. Es zeigt sich, daß die Leitfähigkeit, also auch die Konzentration der Lösung, über das Gebiet des sekundären Phosphates hinaus abnimmt und bei etwa P. 57 ein Minimum erreicht. Im Gebiet von 45 bis 55 Äqu.-% CaO steigt der pH-Wert relativ wenig, dann aber ebenso wie die Leitfähigkeit stark an und wird nach P. 60 stabil auf etwa  $pH = 12,5$ , wo  $Ca(OH)_2$  als Bodenkörper zusammen mit einem Phosphat auftritt.

Im Gebiet zwischen P. 45 und P. 60 ergab sich im pH-Wert noch nach 3 Wochen Reaktionsdauer keine Richtungsänderung, sondern eine fast gerade Fortsetzung der schräg ansteigenden pH-Kurve (strichlierte Linie in Abb. 1). Hieraus läßt sich die Langsamkeit der Gleichgewichtseinstellung ersehen. Messungen nach gleicher Reaktionsdauer ergaben ferner zwischen P. 60 und P. 70 pH-Werte bis 13,0, bei höheren CaO-Gehalten aber stets nur 12,5. Dieser inverse Verlauf der pH-Kurve muß auf Übersättigungserscheinungen zurückgeführt werden. Solche fanden *Wendt* und *Clarke*<sup>7</sup> bei der Titration von Phosphorsäure mit  $Ca(OH)_2$  im Gebiet der beginnenden Stabilität des vermeintlichen Triphosphates im umgekehrten Sinn, in dem Zusatz von  $Ca(OH)_2$  Erhöhung des Säuregrades bewirkte. Die erhöhte Konzentration des Erdalkalis kann durch Beschleunigung einer verzögerten Umwandlung von noch vorhandenem sekundärem Phosphat in Hydroxylapatit Freiwerden von H-Ionen bewirken. In unserem Falle muß eine Übersättigung an  $Ca(OH)_2$  vorliegen, welche erst bei größeren Konzentrationen verschwindet. *Greenwald*<sup>4</sup> glaubt, zur Erklärung dieser Tatsache einen Bodenkörper  $Ca_2PO_4OH$  heranziehen zu müssen, für diesen fanden wir jedoch weder röntgenographisch noch elektronenoptisch Anhaltspunkte.

Starke Unterschiede in der Teilchengröße der Bodenkörper zeigen sich bereits an durch die verschiedene Sedimentationsgeschwindigkeit.

<sup>7</sup> G. L. *Wendt* und A. H. *Clarke*, J. Amer. chem. Soc. **45**, 881 (1923).

Diese ist zwischen P. 20 und P. 35 groß, entsprechend dem kristallinen Bodenkörper  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , sie zeigt ein Minimum bei etwa P. 55, wo auch nach 48 Stdn. noch keine Klärung der Lösung beim Stehen erfolgt. Im alkalischen Gebiet ist sie wieder größer und beträgt bei P. 90 20 Stdn.

Eine Meßreihe II, welche jeweils insgesamt ein Grammäquivalent pro 100 ccm enthielt, unterschied sich im wesentlichen von der Reihe I nur dadurch, daß sich im sauren Gebiet als Bodenkörper auch das primäre Phosphat zeigte.

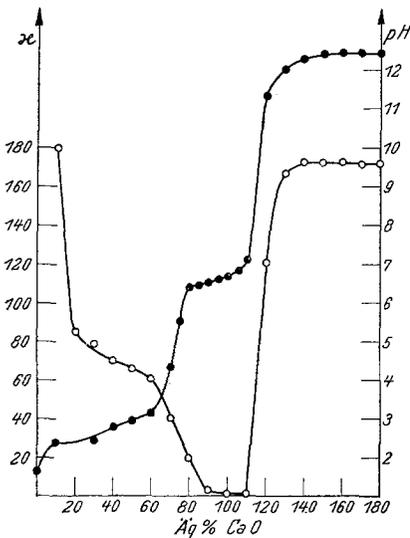


Abb. 2. Leitfähigkeit und pH im System  
 $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$   
 ○ Leitfähigkeit  
 ● pH.

Anderseits liegt Abb. 2 der tatsächlichen Gleichgewichtseinstellung näher, allerdings ist sie auch hier nicht an allen Punkten erreicht. Das ergibt sich daraus, daß das spezifische Leitvermögen einer Lösung mit reinem Hydroxylapatit als Bodenkörper (siehe unten) mit  $\kappa = 3 \cdot 10^{-5}$  um eine Zehnerpotenz tiefer gefunden wurde, als sich bei den Messungen im Gleichgewichtssystem ergab. Wichtig ist an dieser Leitfähigkeitskurve, daß ein scharfer Sprung unmittelbar bei dem der Zusammensetzung des Hydroxylapatites entsprechenden Punkt III auftritt, welcher einen deutlichen Hinweis auf die Existenz dieser Verbindung gibt.

### 3. Röntgendiagramme und Elektronenmikroaufnahmen.

Röntgenaufnahmen<sup>8</sup> der Bodenkörper nach der Pulvermethode aus Meßreihe I ergaben folgendes:

Am exaktesten wurde Meßreihe III durchgeführt, in welcher im Gegensatz zu den vorigen Reihen immer die gleiche Menge gleich starker (2 n) Phosphorsäure mit wechselnden Mengen CaO (10 bis 180 Äqu.-%) versetzt wurde. Die Gleichgewichtseinstellung wurde 20 Wochen abgewartet. In Abb. 2 entspricht Punkt 33 der Zusammensetzung  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  des ganzen Systems, P. 67 der des  $\text{CaHPO}_4$  und P. 111 der des Hydroxylapatits. Das Verhältnis P:Ca nimmt also in Abb. 2 zuerst rascher und dann langsamer ab als in Abb. 1. Es gibt aber natürlich grundsätzlich das gleiche Bild mit einem Leitfähigkeitsminimum bzw. einer annähernden Konstanz des pH um das Äquivalentverhältnis 1:1.

Punkte 20 und 30: scharfe Diagramme, eindeutig dem  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  zuzuordnen.

Punkte 45, 57,5 und 65: stark diffus verbreiterte Linien, jedoch eindeutig Apatitstruktur, daneben bei P. 45 noch einige Linien von  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , bei P. 57,5 und P. 65 zunehmende Linien des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Punkt 80: scharfes Diagramm des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Die Elektronenmikroskopaufnahmen<sup>8</sup> zeigten:

Bei P. 20 und P. 30 relativ große Kristalle (bzw. deren Bruchstücke, weil zerkleinert), zum Teil rechtwinklig begrenzt, Größe 1 bis  $2 \mu$  ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ).

P. 45 dieselben Kristalle zum Teil umhüllt von einer sehr feinteiligen Substanz, Nadeln von meist unter  $0,1 \mu$  Länge und  $0,01 \mu$  Dicke (Hydroxylapatit).

P. 57,5 hauptsächlich dieselben Nadeln bzw. deren Aggregate, daneben wenig sechsseitige Plättchen ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ).

P. 65 und P. 80 dieselben Formen in anderem Mengenverhältnis.

Durch diese Aufnahmen wird vor allem eindeutig bewiesen, daß als Bodenkörper bei mittlerem pH nur  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und eine Phase mit Apatitstruktur auftritt. Ferner wird die schon durch die geringe Sedimentationsgeschwindigkeit angedeutete geringe Teilchengröße exakt festgelegt. Bei diesen geringen Dimensionen spielt natürlich die Adsorption eine wesentliche Rolle für die analytisch gefundene Zusammensetzung. *Trömel* und *Möller*<sup>9</sup> haben berechnet, daß bei einer Teilchengröße von  $10^{-6}$  cm eine monomolekulare Schicht von adsorbiertem  $\text{PO}_4^{---}$ -Ion am Hydroxylapatit (Hy.ap.) schon ausreicht, um auf die stöchiometrische Zusammensetzung des tertiären Phosphates zu kommen. Sie erhielten daher bei der Fällung durch Zusatz von  $\text{Ca}^{++}$ -Ion zu Phosphatlösung und folgendem Glühen Triphosphat, während bei umgekehrter Fällung Hy.ap. entstand, welcher bis etwa  $1000^\circ$  stabil ist.

Diese starke Adsorption gibt auch die Möglichkeit der Erklärung der breiten geneigten Leitfähigkeitsminima beider Meßreihen in Verbindung mit der schon von *Rathje*<sup>10</sup> betonten geringen Kristallisationstendenz des Hy.ap. und seiner geringen und nicht sehr stark vom  $\text{CaHPO}_4$  verschiedenen Löslichkeit. Nach der Phasenregel muß bei Anwesenheit von zwei Bodenkörpern, in wechselndem Verhältnis bei gleicher Temperatur, die Zusammensetzung der Lösung konstant bleiben. In den Leitfähigkeitskurven verläuft das entsprechende Kurvenstück aber nicht horizontal, sondern in schwacher Neigung. Die Gleichgewichtskonzentration wird durch die entsprechend der zunehmenden Menge Hy.ap. zunehmende Adsorption von  $\text{PO}_4^{---}$ -Ion oder  $\text{HPO}_4^{--}$ -Ion verfälscht. Stärker tritt dies in Abb. 1 in Erscheinung, wo das Gleichgewicht und die Ausbildung der Hy.ap.-Kristalle noch weniger gut er-

<sup>8</sup> Originale in *F. Müllner*, Dissertation Innsbruck (1949).

<sup>9</sup> *G. Trömel* und *H. Möller*, *Z. anorg. allg. Chem.* **206**, 239 (1932).

<sup>10</sup> *W. Rathje*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **74**, 546 (1941).

reicht ist. Es bildet sich ferner bei den Fällungen zuerst, auch dort wo Hy.ap. stabil ist, zunächst nur  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , welches dann langsam zu Hy.ap. hydrolysiert wird. Dies geht auch aus der oben besprochenen Verschiebung der pH-Kurve in Abb. 1 zwischen der 3. und 12. Woche in das stärker saure Gebiet hervor.

In Abb. 1 ist ferner das Leitfähigkeitsminimum auf der alkalischen Seite stark über das der Zusammensetzung des Hy.ap. entsprechende Gebiet verbreitert. Dies kann durch Adsorption von  $\text{Ca}^{++}$  und  $(\text{OH})^-$  erklärt werden. Letztere spielt in Meßreihe III wegen der besseren Ausbildung der Kristalle keine so große Rolle und führt zu einem schmäleren Minimum. Die Adsorption verfälscht jedenfalls die Gleichgewichtseinstellungen teilweise stark, so daß auf diese Weise sich kein vollkommen eindeutiges Bild über den stabilen Bodenkörper ergibt, da auch starke Adsorption an Triphosphat zu ähnlichen Ergebnissen führen könnte. In diesem Sinne wird auch, wie oben erwähnt, für ein Dihydrat des Triphosphates von einigen Autoren<sup>3</sup> Apatitstruktur gefordert. Eindeutig werden die Verhältnisse erst durch die unten beschriebenen Versuche über Reindarstellung und Löslichkeit.

Es ergaben ferner unsere Röntgen- und Elektronenmikroaufnahmen keinerlei Hinweis auf die Existenz eines  $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$ , welches *Warrington*<sup>1</sup> und kürzlich *Arnold*<sup>5</sup> gefunden zu haben glauben. Es scheinen uns die von *Arnold* angeführten Röntgendiagramme im Gegenteil ziemlich eindeutig darauf hinzuweisen, daß es sich um Gemische von  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und Hy.ap. handelt. Die Elektronenmikrobilder zeigen keinerlei blättchenartigen Bodenkörper, wie er nach *Arnold* im „Oktocalciumphosphat“ vorliegen sollte.

#### 4. Reindarstellung und Löslichkeit.

Aus den Leitfähigkeitsmessungen ergibt sich, daß der Bodenkörper mit Apatitstruktur im betrachteten System der schwerstlösliche Bodenkörper ist. Eine Hydrolyse dieses Apatits wird also nicht durch Bildung eines schwerer löslichen Reaktionsproduktes begünstigt und kann wegen der relativen Stärke der sich bildenden Säure und Base nur ein geringes Ausmaß erreichen. Es wird also der als Hy.ap. angesprochene Bodenkörper, in Wasser suspendiert, bei jeder Temperatur ein von der Wassermenge unabhängiges Löslichkeitsgleichgewicht ohne Zersetzung erreichen. Diese Tatsache ist zwar gelegentlich vermutet worden, führte aber nur einmal zu allerdings nicht ganz exakten Löslichkeitsversuchen (siehe unten), jedenfalls aber nicht zur einfachen und einwandfreien Reindarstellung des Hy.ap.

Die sehr geringe Wasserlöslichkeit des Hy.ap. ohne Zersetzung vermutet *Basset*<sup>1</sup>, aber ohne exakte Angaben. *Schleede*, *Schmidt* und *Kind*<sup>11</sup> sind schon der Meinung, daß alle Calciumphosphate zu Hy.ap. hydroly-

siert werden können. Diese Autoren haben auch durch Kochen von käuflichem Triphosphat in KOH und folgendem Dekantieren mit Wasser röntgenographisch gut kristallisiert erscheinenden Hy.ap. hergestellt, ihn aber unnötig durch adsorbiertes Kalium und Calcium verunreinigt und nicht bis zu mikroskopischen Kristallen gebracht. Hingegen schließt *Klement*<sup>12</sup> daraus, daß beim Schütteln zunehmender Mengen Hy.ap. in gleichen Mengen Wasser die Zusammensetzung zunehmend mehr dem CaHPO<sub>4</sub> entspricht, daß von einer eigentlichen Löslichkeit nicht gesprochen werden kann, sondern nur kolloide Verteilung eintritt. Die Beobachtung von *Klement* ist aber entweder auf einen Gehalt des angewandten Hy.ap. an CaHPO<sub>4</sub> zurückzuführen, oder nur darauf, daß das aus saurem Medium gefällte Produkt PO<sub>4</sub>--- oder HPO<sub>4</sub>-- adsorbiert enthält. Durch Hydrolyse und langsame Rekristallisation des Hy.ap. wird dieses Ion abgelöst und muß je nach der vorhandenen Oberfläche eine entsprechend verschiedene Löslichkeit vortäuschen. Eine wirkliche Einstellung des Löslichkeitsgleichgewichtes kann bei unreinem Ausgangsstoff so nicht erzielt werden.

Wir haben Hy.ap., sowohl aus saurem als auch aus alkalischem Gebiet obiger Gleichgewichtsuntersuchungen, mit großem Überschuß reinsten Wassers wiederholt ausgekocht und erhielten übereinstimmende Endergebnisse für die Löslichkeit. Das Fällungsprodukt aus saurem Gebiet mit Phosphatüberschuß mußte 16mal je 1 Std. (1 Gew.-Teil in 100 Vol. Wasser) gekocht werden, bis Konstanz der Lösung erreicht wurde. Der PO<sub>4</sub>---Gehalt der Lösung sank dabei von anfänglich 8,75 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/l auf 1,9 mg bei 95°, der Gehalt an CaO stieg von 1,5 mg auf 2,5 mg/l. Die gleichen Endwerte wurden mit Hy.ap. aus dem alkalischen Gebiet erhalten, welcher aber anfangs 3,2 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und 18,7 mg CaO in Lösung schickte und schon nach 8maligem Auskochen die Endwerte erreichte. Bei Auskochen größerer Mengen Bodenkörper im gleichen Wasservolumen wurde Konstanz erst nach entsprechend häufigerem Kochen erreicht. Das Verhältnis CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in der Lösung entspricht der theoretischen Zusammensetzung des Hy.ap. 1,33. (Die Löslichkeitsbestimmungen von *Rathje*<sup>13</sup> stimmen mit unseren nur größenordnungsmäßig überein. Exakt sind sie nicht, da das Verhältnis CaO : P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in Lösung bei höherer Temperatur 95° nicht dem Hy.ap. entspricht, sondern zu viel P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ergab: 1,05 : 1 statt 1,33 : 1. Sein Präparat enthielt also sekundäres Phosphat.) Zur Bestimmung des Löslichkeitsproduktes bei 18° wurden bis zur Konstanz der Zusammensetzung wie oben ausgekochte Lösungen 24 Stdn. bei dieser Temperatur über dem Bodenkörper stehen gelassen, bevor filtriert und analysiert wurde. Es ergaben

<sup>11</sup> A. Schleede, W. Schmidt und A. Kindt, Z. Elektrochem. **38**, 633 (1932).

<sup>12</sup> R. Klement und R. Weber, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 374 (1941).

<sup>13</sup> W. Rathje, Bodenkunde u. Pflanzenernähr. **28**, 129 (1942).

sich dann 1,33 mg  $\text{PO}_4^{---}$  und 1,00 mg  $\text{Ca}^{++}$  pro Liter und ein pH-Wert von 7,0. Hieraus errechnet sich das Löslichkeitsprodukt  $L = [\text{Ca}^{++}]^5 \cdot [\text{PO}_4^{---}]^3 \cdot [\text{OH}^-]$  zu  $2,6 \cdot 10^{-45}$ . In analoger Weise wurde das Löslichkeitsprodukt bei 40° bestimmt. Aus den Werten 3,08 mg  $\text{PO}_4^{---}$  und 2,37 mg  $\text{Ca}^{++}$  pro Liter und dem pH von 7,4 ergibt sich der Wert  $L_{40} = 2,3 \cdot 10^{-41}$ .

Der Bodenkörper dieser Löslichkeitsbestimmungen ist bereits mikroskopisch als nadelförmig kristallin zu erkennen<sup>14</sup>. Eine elektronenmikroskopische Abbildung zeigt Abb. 3. Es scheint sich um eine mehr



Abb. 3. Hydroxylapatit, umkristallisiert elektronenoptisch 1: 18 000, vergrößert auf 1: 48 000.

bandförmige Ausbildung, die in den drei Dimensionen stark verschieden ist, zu handeln, wobei Längen bis  $2 \mu$  erreicht wurden. Da die Kristalle im Schwebezustand gebildet sind, also die anscheinend niedere Symmetrie nicht durch Wachstumsbehinderung verursacht sein kann, scheint der Hydroxylapatit nicht wie der Fluorapatit hexagonal zu kristallisieren. Diese hohe Symmetrie ist bei Vertretung des kugelsymmetrischen Fluorions durch das unsymmetrische Hydroxylion ja auch gar nicht zu erwarten. Bei teilweiser Vertretung, wie sie in den natürlichen Apatiten auftritt, wird sich noch keine wesentliche Änderung des Gitterbaues bemerkbar machen.

Die vollkommene Identität der Struktur<sup>15</sup> der beiden Arten ist aber damit nicht bewiesen und müßte an den in der oben beschriebenen Weise reinen Präparaten des Hy.ap. röntgenographisch geprüft werden.

Diese Möglichkeit der Reindarstellung des Hy.ap. durch Auskochen mit Wasser und die konstante Zusammensetzung der Lösung im entsprechenden Äquivalentverhältnis beweist eindeutig, daß er der stabilste Bodenkörper ist. Zunächst bei 100°, es liegt aber kein Grund vor, dem bei 20° stabilen Bodenkörper, der das gleiche Röntgendiagramm aufweist, eine andere Zusammensetzung zuzuweisen. Die eingangs erwähnten Vermutungen verschiedener Autoren über die Existenz eines Triphosphat-

<sup>14</sup> Mikroskopische Abbildung von verwachsenen Kristalldrüsen zeigte W. Rathje, Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 342 (1941).

<sup>15</sup> S. Naray-Szabo, Z. Kristallogr. **75**, 387 (1930). — M. Mehmel, ibid. **75**, 323 (1930). — C. A. Beevers und D. B. McIntyre, Mineral. Mag. J. mineral. Soc. **27**, 254 (1946).

dihydrates<sup>3</sup> an Stelle des Hydroxylapatites können daher eindeutig zurückgewiesen werden.

Beachtenswert ist der Einfluß der Kohlensäure auf die Löslichkeit des Hy.ap. Es wurde der Extremfall des Durchleitens von CO<sub>2</sub> durch eine wäßrige Aufschlammung von reinem Hy.ap. im geschlossenen Kolben untersucht. Bei Zimmertemperatur wurde nach 10 Tagen ein konstanter Maximalwert der Löslichkeit erreicht mit einem Glührückstand von 295 mg pro Liter. Das Verhältnis Ca : PO<sub>4</sub> im Glührückstand entsprach dem Äquivalentverhältnis im Hydroxylapatit. Die in der Lösung gebildeten Ionen HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> und HPO<sub>4</sub><sup>--</sup> werden beim Eindampfen und Glühen zersetzt. Die Löslichkeit wird durch Kohlensäure also bis mehr als ver Hundertfacht.

Wir haben auch Knochen, und zwar solche junger Rinder, welche im Naturzustand ein vollkommen unscharfes Röntgendiagramm ergeben, durch wiederholtes Auskochen der entleimten und mit Benzol entfetteten pulverisierten Substanz in röntgenographisch und analytisch gut definierten Hy.ap. umwandeln können.

#### 5. Hydrolyse von CaHPO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O.

Zur Unterstützung der obigen Ausführungen schien es wünschenswert, die Hydrolyse des CaHPO<sub>4</sub> näher zu verfolgen, über die schon von *Schleede*<sup>11</sup> und von *Rathje*<sup>13</sup> einige Angaben vorliegen. Wir stellten fest, daß die Hydrolyse bei 100° in wenigen Min. vor sich geht, während auch noch bei 40° mehrere Wochen benötigt werden bis zur Einstellung des Hydrolysegleichgewichtes. Infolgedessen kann bei dieser Temperatur das Löslichkeitsgleichgewicht des sekundären Phosphates, das sich im Laufe von 30 Min. schon einstellt, noch ohne weiteres bestimmt werden. Wir erhielten 171 mg PO<sub>4</sub><sup>---</sup> und 72 mg Ca<sup>++</sup> pro Liter in Lösung über CaHPO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O bei 40°.

Der pH-Wert, welcher sich im Hydrolysegleichgewicht einstellt, ist natürlich abhängig von der pro Volumen eingewogenen Menge. Z. B. ergaben 20 g CaHPO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O in 100 ccm Wasser, bei Siedehitze hydrolysiert, bei 20° ein pH von 4,8. Bodenkörper ist in diesem Falle ein Gemenge von feinen Nadeln des Hy.ap. und dem wasserfreien CaHPO<sub>4</sub>, welches sich im Elektronenmikrobild Abb. 4 als annähernd würfelförmige triklin Kristalle zu erkennen gibt. Es gibt ein charakteristisches *Debye*-Diagramm und geht beim Glühen, so wie das Hydrat, in Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> über.

#### 6. Verhalten des Hydroxylapatites beim Glühen.

Den Glühverlust bei 900° des mit Aceton und durch Überleiten trockener Luft getrockneten Hy.ap., welcher durch 20maliges Auskochen mikrokristallin war, fanden wir zu 8,2%. Er entspricht damit der Formel

$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ . Bei 24stündigem Erwärmen auf  $105^\circ$  geht etwa ein Molekel Wasser weg, bis  $200^\circ$  ein weiteres halbes, während das letzte erst bei  $900^\circ$  völlig verschwindet. Eine ähnliche Folge der Wasserabgabe gibt *Schleede*<sup>11</sup> an. Ob diese Wassermolekel regelmäßig in das Gitter eingebaut sind, läßt sich auf Grund der derzeitigen Kenntnis der Struktur nicht sagen. Allerdings ist, wie oben erwähnt, nicht sicher, ob die derzeit vertretene Annahme der völligen Identität der Struktur des Hydroxylapatits mit der des Fluorapatits<sup>13</sup>, welche nur aus nicht idealen *Debye*-Diagrammen gefolgert wird, auch zutrifft, da die elektronenoptische Abbildung eher dagegen spricht.

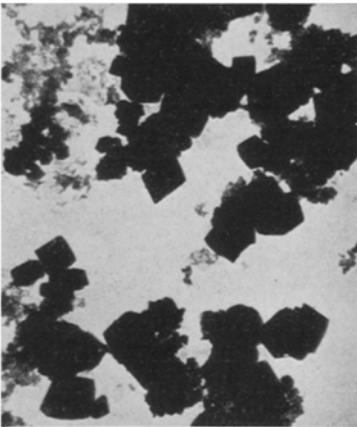


Abb. 4.  $\text{CaHPO}_4$ , wasserfrei und Hydroxylapatit elektronenoptisch 1:7000.

Wie schon erwähnt, erhielten *Trömel* und *Möller*<sup>9</sup> durch starkes Glühen von unreinem Hydroxylapatit je nach Art der Adsorptionsschicht Triphosphat (welches in Wasser sofort hydrolysiert wird) oder Apatitstruktur im Röntgendiagramm. Wir verfolgten nach dem Auskochverfahren rein dargestellten Hy.ap. im Glühverhalten röntgenographisch und elektronenmikroskopisch. Das schon ziemlich scharfe Diagramm des ausgekochten Produktes nimmt durch Glühen noch an Klarheit zu. Bis über  $900^\circ$  blieb das Diagramm des Hy.ap. erhalten, mehrstündiges Glü-

hen bei  $1100^\circ$  führt zu vollkommen veränderten Linien, unter denen die intensivsten des CaO zu erkennen sind. Mit der Umwandlung in ein Gemenge von Triphosphat und CaO geht die Abspaltung des Hydroxydwassermolekels vor sich, welche analytisch aber schwer quantitativ zu erfassen ist, da das Glühprodukt auch bei  $1000^\circ$  sehr rasch wieder Wasser unter Hy.ap.-Bildung aufnimmt, der dann allerdings nicht mehr röntgenographisch bemerkbar ist. Wir konnten immerhin einen Glühverlust von 1,4% gegenüber 1,8% theoretisch nachweisen.

Die Elektronenmikrobilder zeigten bei einem 2 Stdn. bei  $875^\circ$  ge-glühnten Hy.ap. eine wesentliche Vergrößerung von zunächst zirka  $0,1 \mu$  langen Nadeln bis auf  $1 \mu$  Länge. Beim Erhitzen auf  $1100^\circ$  verschwand die nadelige Struktur und ging in abgerundete Formen über. Diese Abbildungen ergänzen also die Röntgenaufnahmen bestens.

#### Zusammenfassung.

Durch Gleichgewichtsuntersuchungen im System  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  bei  $40^\circ$ , insbesondere Röntgen- und Elektronenmikroaufnahmen, wird

für das neutrale und alkalische Gebiet die ausschließliche Existenz der Bodenkörper  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , Hydroxylapatit und  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  nachgewiesen. Ein einfaches Verfahren der Reindarstellung des Hydroxylapatits wird angegeben und begründet, sowie elektronenoptische Abbildung gut ausgebildeter Kristalle gezeigt. Sein Löslichkeitsprodukt wird bestimmt, seine Entstehung durch Hydrolyse des sekundären Phosphates und sein Verhalten beim Glühen näher untersucht.

Verschiedene schwer zu deutende Erscheinungen im untersuchten System lassen sich auf die geringe Kristallisationsgeschwindigkeit des schwerlöslichen Hydroxylapatits zurückführen, welche durch starke Adsorption infolge großer Oberflächenentwicklung und infolge der ebenfalls geringen Löslichkeit des sich oft im Stabilitätsgebiet des Hydroxylapatits zunächst bildenden sekundären Calciumphosphates weiter verzögert werden kann.