

Über die Existenz von Tricalciumphosphat in wäßriger Lösung

Von

E. Hayek und H. Newesely

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Innsbruck

(Eingegangen am 20. September 1957)

Die Ionen des zweiwertigen Eisens, Mangans und Magnesiums begünstigen in steigendem Ausmaß die Ausfällung des sonst im wäßrigen System nicht stabilen β -Tricalciumphosphates. Dessen Bildung wird röntgenographisch nachgewiesen, in einfacher Weise auch durch die pH-Änderung gegenüber den inaktiven Metallionen gezeigt. Die Bildung des wasserfreien $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ist einerseits für die Frage der Existenz des Dihydrates von Bedeutung, andererseits gibt sie eine einfache Erklärung für die Erhaltung der Citratlöslichkeit von Calciumphosphatfällungen, welche ohne diese Zusätze in unlöslichen Hydroxylapatit übergehen.

Das Fällungsprodukt von Calciumsalzen mit Phosphaten in neutralem oder alkalischem Milieu wurde lange Zeit trotz manchen Einwänden im wesentlichen als tertiäres Calciumphosphat angesehen, bis *Schleede* und Mitarbeiter¹ sowie *Trömel*² nachwiesen, daß es die Röntgenstruktur und unter gewissen Bedingungen auch die Zusammensetzung eines Hydroxylapatites, $\text{Ca}_7(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, aufweist. Infolge seiner Feinteiligkeit geht es, sofern es im Überschuß von Phosphat gefällt ist und Hydrogenphosphation adsorbiert hat, durch Glühen in trockener Atmosphäre röntgenographisch nachweisbar in Tricalciumphosphat über. Die so erhaltene Form des $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ist röntgenographisch identisch mit dem von *Frondel*³ beschriebenen Mineral Whitlockit, welches kleine Gehalte von Mg (Ca : Mg = 13 : 1) und noch weniger Eisen aufweist und nach

¹ A. *Schleede*, W. *Schmidt* und H. *Kindt*, Z. Elektrochem. **38**, 633 (1932).

² G. *Trömel*, Z. physik. Chem., Abt. A **158**, 422 (1932). — G. *Trömel* und H. *Möller*, Z. anorg. Chem. **206**, 227 (1932).

³ C. *Frondel*, Amer. Mineralogist **28**, 215 (1943).

Trömel β -Form genannt wird. Das Tricalciumphosphat wandelt sich mit Wasser auch bei 1000°C leicht wieder in Hydroxylapatit um². Es ist also die reine Verbindung im wäßrigen System nicht stabil.

Eine Hochtemperaturform des Tricalciumphosphates hat *Trömel* als α -Form bezeichnet. Von einigen Autoren⁴ wird aber auch jetzt noch das oben erwähnte, nicht geglühte Fällungsprodukt als α -Tricalciumphosphat bezeichnet, welches sie, zurückgehend auf einen Vorschlag von *Hendricks*, für ein Dihydrat ansehen, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, das eine dem Apatit sehr ähnliche Struktur haben soll.

In letzter Zeit hat nun *Trautz*⁵ nachgewiesen, daß „... durch Zutropfen einer sehr verd. Calciumphosphatlösung zu einer Magnesiumphosphatlösung...“ das β -Tricalciumphosphat entsteht. Diese Whitlockitphase kann nach *Trautz*⁶ bei 900° bis etwa ein Sechstel des Ca durch Mg ersetzt haben. Nähere Angaben fehlen.

Wichtig ist jedenfalls, daß der Einbau von Magnesiumion das Tricalciumphosphat im wäßrigen System stabilisiert, weil dadurch auch eine Erklärung gegeben werden kann für die von *Andrès*⁷ empirisch gefundene und auch in verschiedenen Patenten⁸ niedergelegte Tatsache, daß Calciumphosphat, welches in Gegenwart von Magnesiumsalzen (und anderen Metallsalzen) gefällt wurde, eine gute Citratlöslichkeit aufweist, die für seine Verwendung als Düngemittel wesentlich ist. Eine Erklärung hierfür wird dort nicht gegeben. Im folgenden wird gezeigt, unter welchen Bedingungen röntgenographisch als Tricalciumphosphat erkennbare Fällungen entstehen und daß die Bildung dieses Bodenkörpers mit der angegebenen, gegenüber Apatitfällungen erhöhten Citratlöslichkeit parallel geht.

Die Existenz eines wasserfreien Tricalciumphosphates im wäßrigen System ist aber darüber hinaus von Bedeutung für die oben zitierte Annahme⁴, daß das gewöhnliche Fällungsprodukt von Calcium- mit Phosphation ein Tricalciumphosphat-Dihydrat mit Apatitstruktur sei. Da kristalline Produkte mit Apatitstruktur stets eindeutig auch die

⁴ Vgl. z. B. *M. J. Dallemagne, H. Brasseur* und *J. Melon*, Bull. soc. chim. biol. **31**, 425 (1949). — *S. D. Hendricks, W. L. Hill, K. D. Jacob* und *M. E. Jefferson*, Ind. Eng. Chem. **23**, 1413 (1931). — Vgl. ferner die umfassende kritische Zusammenstellung: *D. Carlström*, Acta Radiologica, Supplementum 121, Stockholm 1955.

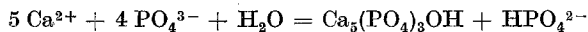
⁵ *O. R. Trautz, E. Fessenden* und *M. C. Newton*, J. Dental Res. **33**, 687 (1954).

⁶ *O. R. Trautz, E. Fessenden* und *M. C. Newton*, Amer. Cryst. Assoc. Summer Meeting 1955, Abstracts 12.

⁷ *L. Andrès, J. Ivagne* und *Y. Berquin*, C. r. acad. sci., Paris **234**, 2285 (1952); Chim. et Ind. **73**, 531 (1955).

⁸ Soc. An. Potasse et Engrais Chim.: F. P. 1041400, 1041444, 1043483, 1055567 und andere (1951 bis 1954); Österr. Stickstoffwerke: E. P. 726848 (1953).

Zusammensetzung des Apatites $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ aufweisen und nur optisch amorphe Präparate die des tertiären Phosphates annehmen können, wird man die Analysenergebnisse durch Heterogenität der Produkte erklären müssen. Wesentlich ist hierbei, daß bei jeder Fällung von Hydroxylapatit, wenn sie nicht im Überschuß von Alkali vor sich geht, nach



oder ähnlichen Reaktionen Hydrogenphosphation entsteht, welches zu Adsorption, Oberflächenreaktion⁹ und Fällung von CaHPO_4 Anlaß geben kann. CaHPO_4 ist außerdem neben Apatit röntgenographisch schwer nachweisbar. Es scheint also wahrscheinlicher, daß die Zusammensetzung eines tertiären Phosphates $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ in diesen Fällen nur durch heterogene Gemenge zustande kommt, als daß unter gleichen Temperaturbedingungen einmal das wasserfreie Produkt, das andere Mal das Dihydrat entsteht. Die Einwände¹⁰ gegen die Annahme der Existenz eines Tricalciumphosphat-Dihydrates finden so eine wesentliche neue Stütze.

Allgemeine Versuchsbedingungen

Aus Lösungen von Calciumnitrat mit Zusatz von Magnesium- und anderen Salzen wurde nach verschiedenen Methoden das Phosphat gefällt, bei 240° getrocknet, das Verhältnis Ca/P analytisch ermittelt und Röntgenpulverdiagramme hergestellt.

Als Fällungsarten wurden gewählt:

1. Einleiten von Ammoniak in salpetersaure Lösungen von Calciumnitrat, dem zugesetzten zweiten Metallsalz und Ammonphosphat, bis zur Erreichung eines gewünschten pH-Wertes.
2. Vermischen einer ammoniakalischen Lösung von Calcium- und Zusatzmetallsalz mit einer ammoniakalischen Lösung von Ammonphosphat, beide mit $\text{pH} = 11$.
3. Fällung mit Natriumhydrogenphosphat-Lösung.

Versuche mit Zusatz von Mg-Salz

Nach Fällungsart 1 wurden folgende Gemische behandelt: Je 50 ml einer 1 molaren Lösung von Calciumnitrat wurde mit 2, 4, 8 und 16 Molprozenten Magnesiumnitrat versetzt, dann mit einer der Summe von Ca und Mg äquimolaren Menge HNO_3 und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ vermischt und auf 200 ml aufgefüllt. In jede dieser Lösungen wurde bei 20° NH_3 durch ein Einleitrohr mit Glasfilterplatte eingeleitet, zuerst bis zum Erreichen

⁹ E. Hayek, Z. Naturforsch 10 b, 420 (1955).

¹⁰ Vgl. Schleede, l. c.; Trömel, l. c.; Carlström, l. c.; E. Hayek, F. Müllner und K. Koller, Mh. Chem. 82, 959 (1951). — A. S. Posner und S. R. Stephenson, J. Dental Res. 31, 371 (1952) und viele andere.

eines pH-Wertes von 11. Nach 24 Stdn., während welchen der pH-Wert kaum abfiel, wurde NH_3 ergänzt, filtriert und der Niederschlag bei 240° getrocknet. Analog zu diesen Versuchen Nr. 1 bis 4 bei 20° wurden Versuche Nr. 5 bis 8 bei 70° durchgeführt. Die Analyseergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Zusammensetzung von Ca-Mg-Phosphatfällungen bei pH = 11

Einem tertiären Phosphat entspricht das Atomverhältnis Metall/P = 1,5, dem sekundären 1,0, dem Apatit 1,67. Auch bei dem hohen pH-Wert von 11 wird also letzteres Verhältnis nicht erreicht, ja nicht einmal das des tertiären Phosphates. Trotzdem zeigten die allerdings nicht sehr scharfen Röntgendiagramme im wesentlichen Apatitstruktur.

Vers.-Nr.	Ca	Mg	% P	Atomverh. Ca + Mg/P
1	28,4	0,67	16,8	1,36
2	29,4	1,46	18,0	1,36
3	26,6	2,57	18,2	1,31
4	23,6	4,50	18,2	1,34
5	23,4	0,40	12,7	1,46
6	24,4	0,65	13,7	1,41
7	26,6	1,50	15,4	1,46
8	24,8	2,60	16,1	1,37

Es wurden nun Versuche analoger Zusammensetzung bei 70° , aber mit niedrigeren End-pH-Werten durchgeführt, und zwar ($\text{HA} = \text{Hydroxylapatit}$, $\text{TCP} = \beta\text{-Tricalciumphosphat}$):

Vers.-Nr.	Atomverh. Ca/Mg in der Lösung	End-pH	Struktur
5 b	100 : 2	8,5	HA
8 b	100 : 16	8,5	HA + TCP
5 c	100 : 2	7,5	TCP + HA
8 c	100 : 16	7,5	TCP + HA
5 d	100 : 2	7,0	TCP + HA
8 d	100 : 16	7,0	TCP + HA

Verringerung des Magnesiumzusatzes auf die Hälfte (1 Mol-%) und ein Viertel (0,5 Mol-%) von Versuch 5 c ergab Apatitdiagramme ohne TCP-Linien, es ist also unter den beschriebenen Verhältnissen ein Zusatz von über 1% Mg nötig, um die Fällung des Tricalciumphosphates an Stelle des Apatites zu erzielen.

Bei den Versuchen im pH-Bereich 7 und 7,5 mußte mehrfach in Zeitabschnitten von 2 Stdn. erneut NH_3 eingeleitet werden, da der pH-Wert immer wieder um etwa eine Einheit absank. Es wurden zur Überprüfung dieser Vorgänge bei einem Versuch analog der Zusammensetzung 5 c nach $\frac{1}{2}$ Std., 2 Stdn. und 20 Stdn. Proben entnommen und Pulverdiagramme angefertigt. Es ergab sich, daß die beiden ersteren die Struktur von CaHPO_4 , die letztere die von $\beta\text{-Tricalciumphosphat}$ zeigte. Die Reaktion geht also über die Stufe des Hydrogenphosphates.

Die zweite Fällungsart entspricht einer früher beschriebenen Methode zur Darstellung von Hydroxylapatit für Adsorptionszwecke¹¹. Der hohe pH-Wert ließ die Fällung von Hydroxylapatit, die bei allen Konzentrationsverhältnissen analog den Versuchen 1 bis 4 eintrat, erwarten. Im Gegensatz zu reinem Calciumphosphat, welches auch beim Glühen Apatit bleibt, gingen diese Fällungen hierdurch aber in Tricalciumphosphat über.

Nach der dritten Fällungsart, mit Na_2HPO_4 , wurden Präparate mit den schärfsten Röntgendiagrammen erzielt. Mischungen von 50 ml 1 m Calciumnitrat mit 1, 2, 4, 8 ml 1 m Magnesiumnitrat wurden auf 100 ml mit Wasser aufgefüllt und mit 102, 104, 108, 116 ml 0,75 m Na_2HPO_4 gefällt, und zwar bei 20° (Vers. Nr. 13 bis 16) bzw. bei 70° (Vers. Nr. 17 bis 20). Die bei 240° getrockneten Fällungen von 20° gaben CaHPO_4 -Struktur, Nr. 17 ein Gemisch von CaHPO_4 mit Hydroxylapatit, Nr. 20 TCP-Struktur. Die Analysenwerte dieser Versuche ergaben ein Ca/P-Verhältnis zwischen 1,1 und 1,3.

Von besonderem Interesse ist, daß frisch gefälltes Magnesiumphosphat (8 ml 1 m Mg-Salzlösung und 108 ml 0,75 m Na_2HPO_4 vermischt und dann zu 50 ml 1 m Ca-Lösung zugesetzt) ebenfalls die Fällung von TCP bewirkt.

Zur Prüfung der Stabilität von TCP-Fällungen wurden verschiedene Proben bei 20° und 70° bis 8 Wochen in der Fällungslösung gehalten. Die isolierten und getrockneten Niederschläge erwiesen sich röntgenographisch immer noch als TCP, es findet keine Umwandlung in Hydroxylapatit statt.

Versuche mit Zusatz anderer Kationen

Es wurde, um möglichst gut kristalline Fällungen zu erhalten, die Fällung mit Na_2HPO_4 angewendet. Bei 70° wurden 50 ml 1 m Calciumnitratlösung mit wechselnden Mengen 1 m Lösung der Nitrate verschiedener Metalle gefällt und Pulverdiagramme der bei 240° getrockneten Proben hergestellt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 2 (HA = Hydroxylapatit, TCP = β -Tricalciumphosphat).

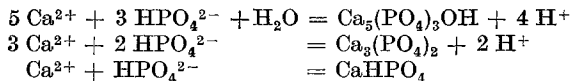
Tabelle 2. Röntgenstrukturen von Calciumphosphatfällungen mit verschiedenen Zusatzionen

ml Zusatz- ionenlösung	Mg	Mn	Fe^{2+}	Zn	Cd	Fe^{3+}	Al	Ba
1	HA	HA	HA					
2	TCP	HA + TCP						
4	TCP	TCP	HA					
8	TCP	TCP	TCP	HA	HA	HA	HA	CaHPO_4

¹¹ E. Hayek und W. Stadlmann, Angew. Chem. 67, 327 (1955).

Es wirken also Mangan und zweiwertiges Eisen in ähnlicher Richtung wie Magnesium, während Barium sogar die Fällung des Hydrogenphosphates begünstigt.

Diese Ergebnisse wurden ergänzt durch Messungen der pH-Änderungen bei der Fällung nach folgenden Überlegungen: Nach den formalen Reaktionsgleichungen



wird bei Fällung des Hydroxylapatites die Lösung am stärksten sauer, beim tertiären Phosphat weniger und beim Hydrogenphosphat am wenigsten beeinflusst. Allerdings werden diese Effekte durch die Pufferwirkung des Überschusses an Phosphationen, welcher nicht zu vermeiden ist, teilweise verwischt, weil nicht nur die für eine Apatitfällung, sondern die auch für eine allfällige Hydrogenphosphatfällung nötige Menge zugefügt wird. Ferner beeinflusst auch die Hydrolyse der Salze von Aluminium, Kupfer usw. den pH-Wert. Trotzdem konnten eindeutige Ergebnisse in der erwarteten Richtung erzielt werden.

Hierfür wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt, einmal (Meßreihe I) mit einem Überschuß von Phosphat, nämlich 1,5 Mole Na_2HPO_4 pro Mol Calcium, das andere Mal (Meßreihe II) mit der für Tricalcium-

Tabelle 3. pH-Endwerte der Calciumphosphatfällungen mit Zusatzen

pH-Endwert	I a	I b	I c
6,6	Ni		
6,5			
6,4	Ba, Co		
6,3	Cu		
6,2	Fe^{3+}	Fe^{2+} , Mg, Al	Al
6,1	Mg, Mn, Fe^{2+}	Ba, Co, Mn	Mn, Mg, Fe^{2+}
6,0		Cd, Ni, Cu, Zn, Fe^{3+}	Cd, Sr, Zn
5,9		Sr	Ni, Ba, Cu, Fe^{3+}
5,8	Zn, Cd, Sr, Al		
		II b	II c
5,4		Ba, Mg	
5,3		Mn	
5,2			
5,1			
5,0		Fe^{2+}	Mg
4,9		Zn, Co, Cd	alle anderen
4,8		Cu, Al, Fe^{3+}	

phosphat ausreichenden Menge. In der Meßreihe I wurden in drei Untergruppen a, b, c die Zusatzionen mit 0,16, 0,016 und 0,0016 Molen pro Mol Ca abgestuft, in Meßreihe II nur die beiden größeren Verdünnungen (b und c) untersucht. Die End-pH-Werte, gemessen mit Lyphanpapier, wurden jeweils nach 24 Stdn. ermittelt, sie sind in der Tabelle 3 zusammengefaßt.

Der hohe pH-Endwert von Ni und Co in Ia entspricht Hydrogenphosphatfällungen, die auch röntgenographisch bestätigt werden konnten. Im mittleren Bereich der Fällungen Ia, Ib und Ic finden sich Mg, Mn und Fe^{2+} , die schon oben röntgenographisch als Triphosphatbildner erkannt worden sind. Die gesenkten pH-Werte von Ni, Co, Ba und Cu in den größeren Verdünnungen (Ib und Ic) weisen darauf hin, daß die Ionen unter diesen Umständen keinen oder zumindest einen geringeren Einfluß auf die Struktur der Fällung haben.

In der Meßreihe IIb sind die wirksamen Zusätze stärker von den unwirksamen getrennt als in Ib, in IIc unterscheidet sich nur mehr das Magnesium von den übrigen Ionen. Man kann aus den Daten die Schwelle der wirksamen Konzentration unter den angegebenen Fällungsbedingungen für Mg zwischen 0,1 und 1,0%, für Mn etwa bei 1% und für Fe^{2+} etwa bei 10% abschätzen.

Diskussion der Ergebnisse

In bezug auf die in erster Linie hier interessierende Frage der Fällung des β -Tricalciumphosphates aus wäbr. Lösung ergibt sich also, daß in absteigendem Ausmaß die Ionen des Magnesiums, Mangans und zweiwertigen Eisens seine Ausfällung unter Bedingungen ermöglichen, bei denen aus reinen Calciumlösungen Hydroxylapatit fällt. Besonders die Tatsache, daß eine Suspension von Trimagnesiumphosphat in gleichem Sinne wirkt wie der Zusatz von gelöstem Magnesiumsalz, macht es deutlich, daß es sich um eine Keimwirkung handelt. Das Apatitgitter ist relativ kompliziert und braucht zur Bildung entsprechender Keime relativ lange Zeit. Offensichtlich ist der Aufbau eines Tricalciumphosphatgitters auf einem gegebenen Keim analoger Struktur nicht nur möglich, sondern dieser, aus kleineren Kationen aufgebaut, stabilisiert auch die rein im wäßrigen System nicht stabile Phase durch Bildung von Mischkristallen.

Da die Struktur der Magnesiumphosphate nicht im einzelnen bekannt ist, kann kein Vergleich mit der des β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ gezogen werden. Es ergibt sich aber, daß von den zweiwertigen Ionen gerade nur diejenigen keimbildend im Sinne der Bildung des tertiären Calciumsalzes sind, welche wenig polarisierend wirken. Das zeigt sich durch die Unfähigkeit der Ionen des Mg, Mn und Fe^{2+} , in Wasser stabile Amminkomplexe zu bilden, gegenüber dem Zn, Co, Ni und Cd. Das Cd würde in bezug auf

den Ionenradius (1,03) dem Ca (1,06) näher stehen als Mn (0,91) und Fe^{2+} (0,83), ist aber kein geeigneter Keimbildner.

Die Wirkung des Bariumions, die Fällung von CaHPO_4 zu begünstigen, ist zunächst in der Schwerlöslichkeit des BaHPO_4 begründet, dann aber auch in der geringen Löslichkeit des rein nur bei höheren Temperaturen (etwa über 35°) stabilen CaHPO_4 gegenüber dem $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. In ähnlicher Weise dürften Ni, Co und Cu wirken, welche allerdings nur in relativ hohen Konzentrationen aktiv sind. In dem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß *Rathje*¹² die Ausfällung von sekundären Phosphaten an Stelle der schwerer löslichen tertiären beobachtet hat und auf deren geringe Kristallisationsgeschwindigkeit zurückführt. Daher müssen auch hier Keime die Hydrogenphosphatfällung begünstigen.

In den zitierten Patentschriften⁸ sind Mg, Mn, Ni, Al und Fe als die wirksamsten Zusätze für die Erhaltung der Citratlöslichkeit bei der Ausfällung von Calciumphosphat aus den sauren Lösungen angegeben. Die zweiwertigen Metalle stimmen mit den oben als die Fällung von tertiärem bzw. sekundärem Phosphat durch Keimbildung bewirkend angegebenen Ionen überein, bei Al wird die Wirkung wahrscheinlich durch eine azidifizierende Pufferwirkung zu erklären sein. Die in Citrat unlösliche Phase ist stets der Hydroxylapatit.

¹² *W. Rathje*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 546 (1941).