

Hydrothermalsynthese von Phosphaten zweiwertiger Metalle*

Von

E. Hayek und H. Petter

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Innsbruck

(Eingegangen am 26. Mai 1959)

Durch Umsetzung weniger definierter Fällungsprodukte in geeigneten wäßrigen Lösungen bei etwa 400° konnten die Hydroxylapatite von Strontium, Barium und Cadmium in mikroskopisch kristalliner Form erhalten werden. Kristalliner Bleihydroxylapatit entsteht nach dem Verfahren der Homogenfällung aus ammoniakalischer Tartratlösung. Magnesium und Zink bilden hydrothermal keine Apatite. In saurem Gebiet sind die Pyrophosphate von Calcium und Magnesium unter den hydrothermalen Bedingungen stabil. Sulfat tritt nicht in das Apatitgitter ein.

Vor einiger Zeit konnten wir über die Darstellung von makroskopischen Kristallen des Calcium-hydroxylapatites $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ und die Gewinnung von mikrokristallinem Calcium-fluorapatit durch Hydrothermalsynthese berichten¹. Es schien von Interesse, diese Möglichkeit der Gewinnung definierter kristalliner Substanzen auch bei verwandten Stoffen anzuwenden, welche bisher noch nicht in analytisch zufriedenstellender und kristalliner Form erhalten worden sind. So war vor allem die Apatitbildung bei den Phosphaten der zweiwertigen Elemente zu überprüfen.

Die Fähigkeit zweiwertiger Kationen, basische Phosphate der Formel $\text{M}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ vom Gittertyp des Minerals Apatit zu bilden, ist z. T. schon länger bekannt, ausführlich aber von *Klement*² untersucht und

* Herrn Prof. Dr. *R. Klement*, München, zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ *E. Hayek, W. Böhler, J. Lechleitner und H. Petter*, Z. anorg. allg. Chem. **295**, 241 (1958).

² *R. Klement*, Z. anorg. allg. Chem. **228** bis **245** (1936—1940).

für Sr bestätigt bzw. für Pb, Cd und Ba neu gefunden worden. Die entsprechenden Ionen haben ebenso wie Ca^{2+} Radien (nach *V. M. Goldschmidt*) von über 1 Å, die kleineren zweiwertigen Kationen von Mn, Mg und Zn erweisen sich nach *Klement* nicht als fähig zur Apatitbildung. Für Zn wird eine solche angenommen³, doch liegen weder Analysen noch Röntgendiagramme davon vor.

Wir konnten durch hydrothermale Bildung von Hydroxylapatiten die Ergebnisse von *Klement* bestätigen bzw. erweitern, indem wir mikrokristalline Präparate von über 0,02 mm Größe, die innerhalb etwa 1% das Atomverhältnis Metall/P = 1,67 des Apatites aufwiesen, von Sr, Ba und Cd erhielten. Die Darstellung von kristallinem Bleihydroxylapatit erzielten wir in einfacherer Weise nach dem kürzlich beschriebenen Verfahren⁴ der Homogenfällung durch Komplexacidifizierung.

Sr-Hydroxylapatit erwies sich in seiner Bildungsweise sehr ähnlich der Ca-Verbindung, er zeigt ein ebenso breites Existenzgebiet und ist auch gegen Hydrolyse bei 100° C beständig und bei trockenem Erhitzen auf 1000° stabil.

Ba-Hydroxylapatit unterscheidet sich von den vorigen durch seine Hydrolyse zu tertiärem Phosphat in Wasser bei 100°, er ist jedoch thermisch ebenfalls stabil.

Cd-Hydroxylapatit hat ein wesentlich engeres Existenzgebiet als die Erdalkaliapatite, und zwar nur in einem pH-Gebiet von etwa 7 bis 8, da in stärker alkalischem Gebiet leicht Abscheidung von CdO, in schwächer alkalischem von tertiärem Phosphat stattfindet. Auch die thermische Stabilität ist geringer, bei 600° findet bereits Braunfärbung statt.

Die Hydrothermalversuche mit Mg und Zn ergaben die gleichzeitige Existenz von tertiärem Phosphat und Hydroxyd bzw. Oxyd, dies schließt allerdings das Bestehen von basischen Salzen bei tieferen Temperaturen nicht aus. Bei Mg zeigt sich in saurem Gebiet unter hydrothermalen Bedingungen das Pyrophosphat bemerkenswert stabil. Wir überprüften im Anschluß an diese Feststellung unsere Ergebnisse¹ im Ca- PO_4 -System und mußten feststellen, daß auch in diesem System nicht CaHPO_4 , sondern $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ neben Hydroxylapatit bei pH von etwa 4,5 nach der hydrothermalen Umsetzung vorliegt.

Der Vergleich der Röntgendiagramme der synthetischen Apatite zeigte erwartungsgemäß ein Zusammenrücken der korrespondierenden Linien, d. h. eine Erweiterung der Elementarzellen mit steigendem Ionenradius in der Reihe Cd, Ca, Sr, Ba.

Bei den Versuchen über isomorphen Ersatz von Ca durch Mg unter hydrothermalen Bedingungen erhielten wir bei mittleren pH-Werten an

³ *F. Giesecke* und *W. Rathje*, Ber. dtsch. Chem. Ges. **74**, 357 (1941).

⁴ *E. Hayek*, *M. Hohenlohe-Profanter*, *B. Marcic* und *E. Beetz*, Angew. Chem. **70**, 310 (1958).

Stelle von Hydroxylapatit das tertiäre Ca-Phosphat, durchaus entsprechend unseren Versuchen über die Stabilisierung dieser Verbindung durch Mg-Zusätze bei normalen Fällungsreaktionen⁵. In stärker alkalischer Lösung entsteht Hydroxylapatit. Im Röntgendiagramm ist kein deutlicher Unterschied gegenüber der reinen Substanz festzustellen, also scheint kein wesentlicher Einbau des Mg in das Apatitgitter stattzufinden, sondern Mg zumindest bei größeren Beimengungen in einer anderen Phase vorzuliegen.

Schließlich wurde noch der Einfluß von Na_2SO_4 auf die Kristallisation von Ca-Hydroxylapatit geprüft. Die Möglichkeit des Ersatzes von PO_4 durch SO_4 bei gleichzeitigem Ersatz von Ca durch Na ist im hydrothermalen System wegen der von *Klement*⁶ gefundenen Instabilität dieser Systeme gegen Wasser nicht zu erwarten. Es zeigte sich dementsprechend auch nur, daß das Sulfat-Ion sich ähnlich wie CO_3^{2-} sehr ungünstig auf die Kristallisation auswirkt, indem Apatitpräparate, die unter sonst gleichen Bedingungen ohne Sulfat gut kristallin wurden, mit Sulfat röntgenographisch unverändert, aber mikroskopisch amorph blieben.

Experimenteller Teil

Apparatur und Analyse

Es wurde ein Autoklav von ca. 20 ml Inhalt mit Silberauskleidung wie früher beschrieben¹ verwendet und die Umsetzungen bei 390—420° während 36 bis 72 Stdn. durchgeführt.

Die Bestimmung der Metalle erfolgte in der Regel komplexometrisch, Barium wurde als Sulfat und Magnesium z. T. als Pyrophosphat bestimmt. Die Röntgenaufnahmen wurden mit Cu-K α -Strahlung in einer Kamera von 57,3 mm Durchmesser vorgenommen.

Sr₅(PO₄)₃OH

Ein mikroskopisch amorphes, aber röntgenographisch bereits als Apatit erkennbares Präparat wurde durch Fällung einer ammoniakal. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung mit einer ammoniakal. Ammonphosphatlösung analog einer für Ca angegebenen Methode⁷ dargestellt. 2 g eines solchen bei 400° getrockneten Präparates wurden mit 200 mg $\text{Sr}(\text{OH})_2$ und 10 ml 2 n NaOH bei 420° 72 Stdn. umgesetzt. Das bei 110° getrocknete Produkt zeigte Nadeln von 0,03 mm Länge.

Analyse: Gef.: Sr 57,8, PO_4 37,7, Sr/P 1,66.
Ber.: Sr 59,3, PO_4 38,5, Sr/P 1,67.

Die Substanz enthält also noch etwas Wasser. Sie verändert beim Kochen in reinem Wasser dessen pH-Wert nicht, ebenso nicht die 2 Stdn. bei 1000° geglühte Substanz.

Das sehr scharfe Pulverdiagramm, welches ebenfalls durch Glühen nicht

⁵ E. Hayek und H. Newesely, Mh. Chem. **89**, 88 (1958).

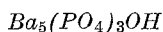
⁶ R. Klement und P. Dihn, Z. Elektrochem. **48**, 331 (1942).

⁷ E. Hayek und W. Stadlmann, Angew. Chem. **67**, 327 (1955).

verändert wird, entspricht im wesentlichen dem eines von *Klement*⁸ angegebenen Präparates, welches ein Sr/P-Verhältnis von 1,50 aufwies.

$d/2$ mm	Intensität 1—10	$d/2$ mm	Intensität 1—10	$d/2$ mm	Intensität 1—10
10,70	1	29,26	2	42,49	1
12,45	1	30,61	3	43,75	2
13,97	3	31,48	2	45,49	1
15,53	10	34,98	1	46,20	1
16,18	3	35,66	2	47,26	3
19,53	2	36,83	3	49,16	2
22,61	4	37,66	2	49,64	2
23,42	2	39,46	1	51,40	1
23,74	4	40,14	1	52,57	1
24,66	2	41,00	1	54,19	2
25,13	5	41,57	1	55,20	1

Röntgendiagramm vom Strontiumhydroxylapatit



Das Ausgangsprodukt wurde durch Eintropfen einer Phosphorsäurelösung in eine Bariumhydroxydlösung bis zum pH-Wert 8,2 hergestellt. Das Pulverdiagramm der amorphen Fällung stimmte im wesentlichen mit dem Diagramm von *Klement*⁹ überein, welches er von einem Präparat der Analyse Ba/P 1,64 erhalten hat.

Ein hydrothermaler Umsatz dieses Produktes mit Wasser änderte das Röntgendiagramm in das eines tertiären Phosphates. Erst durch Umsetzung mit 1 n Ba(OH)₂-Lösung oder 2 n NaOH konnten kristalline Apatit-Präparate erhalten werden in Form von ca. 0,02 mm großen dicken Prismen. Das Atomverhältnis Ba/P von 1,68 entspricht gut dem theoretischen Wert für den Apatit 1,67, das bei 110° getrocknete Präparat enthielt jedoch noch etwa 1,5% Wasser. Das Pulverdiagramm ist scharf und dem von *Klement* angegebenen weitgehend ähnlich.

Durch kochendes Wasser wird das Salz zu tertiärem Phosphat hydrolysiert. Es ist auch nicht gegen Essigsäure stabil. Glühen bei 1000° verändert das Präparat jedoch nicht.

$d/2$ mm	Intensität	$d/2$ mm	Intensität	$d/2$ mm	Intensität
10,26	3	23,61	5	37,55	1
11,51	1	27,61	3	39,00	1
13,38	4	28,37	2	40,09	1
14,51	10	28,98	2	44,25	2
15,26	4	29,85	3	46,37	3
18,42	1	33,40	2	50,56	2
19,56	2	34,65	2	52,90	1
21,30	4	35,60	2		
22,15	4	37,34	1		

Röntgendiagramm von Bariumhydroxylapatit

⁸ R. *Klement*, Z. anorg. allg. Chem. **242**, 215 (1939).

⁹ P. *Dihn* und R. *Klement*, Z. anorg. allg. Chem. **240**, 31 (1938).

$Cd_5(PO_4)_3OH$

Das Ausgangsprodukt $Cd_3(PO_4)_2$ wurde nach *Klement*¹⁰ hergestellt. Die hydrothermale Umsetzung mit 2 n Natronlauge ergab ein braunes Gemenge, mit n/10 NaOH ein ziemlich homogenes Produkt, welches aber auch durch Nachbehandlung mit reinem Wasser nicht ideal kristallin wurde. Das beste Produkt wurde durch Umsatz von 2 g tert. Phosphat mit 0,1 g $Cd(OH)_2$ und 10 ml n/10 NaOH erhalten, welches bei einem End-pH-Wert von 7,0 nadelige Kristalle von einer Länge bis zu 0,025 mm zeigte. Die Analyse ergab 64,9% Cd und 33,2% PO_4 gegenüber ber. 65,1% Cd und 33,4% PO_4 .

Beim trockenen Erhitzen tritt, wie nach *Klement*, bei 600° Braunfärbung ein. Das Pulverdiagramm war scharf und ermöglichte über die Angaben von *Klement* hinaus die Indizierung weiterer Reflexe nach der dort verwendeten Formel $\sin^2 \vartheta = 0,0097k + (h^2 + hk + k^2) 0,0135 l^2$.

d/2 mm	Intensität 1--5	$\sin^2 \vartheta$ gef.	$\sin^2 \vartheta$ ber.	hkl
11,29	2	0,0383	0,0388	200
12,08	2	0,0433	0,0426	111
13,52	1	0,0546	0,0540	002
14,85	5	0,0657	0,0637	102
16,37	5	0,0795	0,0814	211
16,87	5	0,0842	0,0831	112
20,44	1			
21,53	1			
22,92	1			
24,05	3	0,1660	0,1647	113
24,80	2	0,1759	0,1801	312
25,70	4	0,1881	0,1892	213
26,10	1			
26,78	3	0,2030	0,2037	410
27,92	1			
28,88	1			
29,76	1			
30,70	1			
32,20	2	0,2840	0,2839	214
33,23	4	0,3002	0,3007	510
35,48	1			
37,62	1			
38,99	1			
39,76	4	0,4089	0,4121	432
41,61	1			
45,20	2	0,5035	0,5034	620
45,75	2	0,5131	0,5146	116
50,30	1			
51,40	1			
52,60	2			
53,05	1			
54,07	1			
56,42	2			

Röntgendiagramm von Cadmiumhydroxylapatit

¹⁰ R. *Klement* und F. *Zweda*, Z. anorg. allg. Chem. **245**, 229 (1940).

Magnesiumphosphate

Als relativ gut lösliches Salz wurde $\text{MgHPO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ eingesetzt. Seine hydrothermale Umsetzung mit Wasser (0,5 bis 2 g mit 10 ml H_2O) ergab kristalline Produkte von bis 0,1 mm Größe und dem Atomverhältnis $\text{Mg} : \text{P} = 1,03$, mit 22,2% Mg und 83,8% PO_4 gegen ber. 21,8% Mg und 85,3% PO_4 für $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Auch das Pulverdiagramm stimmt mit dem des durch Glühen von MgNH_4PO_4 erhaltenen Pyrophosphats überein. Dieses bleibt somit auch während der etwa 5 Stdn. dauernden Abkühlperiode stabil.

Aus Gemischen von $\text{MgHPO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ und MgO (2:1 und 1:1) mit Wasser erhielten wir $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, beim Molverhältnis 1:2 ein Gemenge von tert. Phosphat und $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Ein basisches Phosphat zeigte sich röntgenographisch nicht.

Zinkphosphate

Als Rohmaterial wurde ein durch Fällung von $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ mit Na_2HPO_4 -Lösung erhaltenes tertiäres Phosphat mit einem Zn/P -Verhältnis 1,51 eingesetzt. Dieses wurde beim hydrothermalen Umsatz mit Wasser kristallin, ohne jedoch das Zn/P -Verhältnis zu ändern.

Versuche mit einem aus schwach alkalischer Lösung gefällten Produkt führten in Na_2HPO_4 -Lösung bei verschiedenen pH-Werten nicht zur Kristallisation, sondern zu Gemengen des tertiären Salzes mit ZnO .

Magnesium-Ion und Calcium-phosphate

Aus der hydrothermalen Umsetzung von verschiedenen Gemengen von CaHPO_4 und MgHPO_4 in NaOH ergaben sich Gemische von Calciumapatit mit Magnesiumsalzen. Bei Umsatz von 0,5 g $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ mit 0,05 g $\text{MgHPO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in Wasser entstand röntgenographisch homogenes $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Calciumpyrophosphat

Das Produkt aus 1 g amorphem Hydroxylapatit, 4,4 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und 10 ml H_2O zeigt mikroskopisch neben Hydroxylapatit kleine würfelförmliche Kristalle, welche, unter dem Mikroskop ausgelesen, bei der Analyse ein Ca/P -Verhältnis 1,5 ergaben und zunächst für CaHPO_4 angesprochen wurden¹. Der Vergleich des Röntgenogramms mit Glühprodukten des Hydrogenphosphates zeigte jedoch, daß es sich um $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ handelt, welches nicht nur gleiches Ca/P -Verhältnis zeigt, sondern auch morphologisch ähnlich ist.

Einbauversuch von Sulfation in Calciumapatit

Je 2 g amorpher Calciumhydroxylapatit wurde mit 1,66 bzw. 0,65 g Na_2SO_4 und 10 ml 2 n NaOH bei 400° 72 Stdn. umgesetzt. Das Pulverdiagramm war gegenüber dem Ausgangsprodukt unverändert und eine Kristallisation nicht feststellbar.

Bleihydroxylapatit

Wie bereits kurz berichtet⁴, konnte durch Kochen einer alkalischen Tartratkomplexlösung von Bleiphosphat mit Ammonnitrat $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ in Form von 0,01 mm langen Nadeln erhalten werden. Die Analyse ergab $\text{Pb} = 76,1\%$, $\text{PO}_4 = 21,2\%$ gegen ber. 77,4 bzw. 21,1% entsprechend einem Pb/P -Verhältnis von 1,65, statt ber. 1,67. Das Pulverdiagramm stimmt mit dem eines von *Klement*¹¹ durch Hydrolyse von PbHPO_4 dargestellten Präparates, welches mikroskopisch nicht kristallin war, hinreichend überein.

¹¹ R. Klement, Z. anorg. allg. Chem. **237**, 161 (1938).