

# Über die Zusammensetzung und den Hydratationszustand von $\beta$ -Tricalciumphosphat

Von

H. Newesely<sup>1</sup>, P. J. Clewer<sup>2</sup> und A. L. Mackay<sup>2</sup>

(Eingegangen am 25. November 1963)\*

Aus Analysendaten sowie durch Ergebnisse des thermischen Abbaues von Whitlockit-Mineralien und synthetischer  $\beta$ -Tricalciumphosphat-Präparate ergibt sich zwar ein gewisser Wassergehalt, der jedoch zu gering ist, um als Kristallwasser zu gelten. Damit wird die Formulierung der Whitlockit-Struktur als wasserfreie  $\beta$ -Tricalciumphosphatstruktur für bestätigt erachtet.

Frühere Untersuchungen von  $\beta$ -Tricalciumphosphat<sup>3</sup> ( $\beta$ -TCP),  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  bzw. des entsprechenden Mineralvorkommens, Whitlockit<sup>4-7</sup>, beschreiben die  $\beta$ -TCP-Struktur als im wesentlichen wasserfrei. Die geringen Wassermengen, die durch thermischen Abbau freigesetzt und nachgewiesen wurden, waren nicht als Strukturelement, sondern als Wasseranteil in Hohlräumen und Klüften des Minerals bzw. als Adsorptionsschicht an der feinteiligen Materie oder durch Baufehlstellen bedingt aufgefaßt worden („non-essential-water“).

Bei einem neuen, synthetischen Produkt mit Whitlockitstruktur wurden kürzlich wesentlich höhere Wassergehalte diskutiert und in stöchiometrische Beziehung zur Elementarzelle gesetzt<sup>8</sup>.

\* Herrn Prof. Dr. E. Hayek zum 60. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> Unter Mitarbeit von Helga Schmidt. Anschrift des Verfassers: Dr. Heinrich Newesely, Forschungsgruppe für Mikromorphologie im Fritz-Haber-Institut (Max-Planck-Gesellschaft), 1 Berlin 33, Dahlem, Faradayweg 16.

<sup>2</sup> Anschrift: P. J. Clewer, M. Sc. Alan L. Mackay, Ph. D., University of London, Birkbeck College (Crystallographic Laboratory), 21 Torrington Square, London W. C. 1.

<sup>3</sup> E. Hayek und H. Newesely, Mh. Chem. **89**, 88 (1958).

<sup>4</sup> C. Frondel, Amer. Miner. **26**, 145 (1941); **28**, 215 (1943).

<sup>5</sup> F. A. Bannister, Miner. Magaz. **28**, 29 (1947).

<sup>6</sup> A. L. Mackay, Ph. D. Thesis, London 1952; Acta Cryst. [Kopenhagen] **6**, 743 (1953).

<sup>7</sup> J. G. Cady und W. L. Hill, Amer. Miner. **37**, 180 (1952).

<sup>8</sup> U. Keppler, N. Jb. Miner., Mh. 2/3, 57 (1963).

Wir haben deshalb die früheren Untersuchungen wieder aufgenommen, um die Frage des Hydratationszustandes von  $\beta$ -Tricalciumphosphat zu klären.

#### Material und Methode

Wir verwendeten für diese Versuche sowohl natürliches Mineral als auch synthetische, kristallisierte Präparationen.

1. Hydrothermal rekristallisierte Fällungsprodukte nach <sup>3</sup> bzw. <sup>9</sup>; der Hydrothermalprozeß erfolgte sowohl mit reinem Wasser als auch in wäßriger 0,05 m  $Mg(NO_3)_2$ -Lösung: I a, I b.

2. Hydrothermalprodukte nach <sup>8</sup> bzw. <sup>10</sup>: II a, II b, II c.  
Ausgangssubstanzen: 1,0 g kristallisiertes  $CaHPO_4 \cdot 2 H_2O$ ,  
0,1 g Ferrum reductum,  
 $H_2O$ .

Die hydrothermalen Umsetzungen wurden in dem in <sup>11</sup> beschriebenen, mit Silber ausgekleideten Autoklaven nach *Hayek* vorgenommen. (Temp. 400°, Füllungsgrad 50%).

3. Whitlockit-Kristallmaterial vom Originalfundort (Palermosteinbruch, North Groton, New Hampshire, USA), das uns freundlich von Prof. *Fronde*, Harvard University, Boston, Mass., zur Verfügung gestellt worden war.

Die Charakterisierung des Materials erfolgte analytisch (Trennungsgang) und röntgenographisch. Der Glühverlust der in Platinschiffchen eingewogenen Substanzen wurde in einem bis zu 1400° regelbaren offenen Röhrenofen ermittelt. Die Messung der Temperatur erfolgte mit einem Pyrometer ERM 1600.

#### Dehydratationsprozeß

Die Wasserabspaltung aus Calciumphosphaten wurde von uns schon mehrfach untersucht<sup>12, 13</sup>, wir greifen daher auf die dort vorliegenden Ergebnisse zurück. Die in den schwer löslichen Calciumphosphaten grundsätzlich möglichen Wassertypen werden danach bei folgenden Temperaturen abgespalten (Tab. 1):

Tabelle 1. Temperaturbereiche für Abspaltung der Wasseranteile aus Calciumphosphaten

Bezeichnung nach <sup>14</sup>	Temp., °C	
An der Oberfläche		
adsorbiertes Wasser . . . . .	100—120	
Kristallwasser (Gitterwasser).	bis 300	
Durch Strukturveränderung		
freiwerdendes Wasser . . . . .	350—700	$2 HPO_4^{--} \rightarrow P_2O_7^{--} + H_2O$
Konstitutionswasser		
(OH-Gruppen) . . . . .	1200—1500	(im Gitter isoliert lokalisierte Hydroxylgruppen)

<sup>9</sup> O. R. Trautz, J. Dent. Res. **33**, 687 (1954).

<sup>10</sup> A. Perloff und A. Posner, Science [New York] **124**, 583 (1956).

<sup>11</sup> H. Newesely, Mh. Chem. **94**, 270 (1963).

<sup>12</sup> E. Hayek, H. Newesely, W. Hassenteufel und B. Krismer, Mh. Chem. **91**, 19 (1960).

<sup>13</sup> H. Newesely, Mh. Chem. **94**, 270 (1963).

<sup>14</sup> H. J. Emeléus und J. S. Anderson, Ergebn. Probl. mod. anorgan. Chemie, S. 176, Bln., Gött., Heidelberg. 1954.

Die einzelnen Dehydratationsstufen stellen sich innerhalb weniger Stunden ein, sie wurden gravimetrisch verfolgt und bei Strukturänderungen auch durch die Debyeogramme festgelegt.

### Untersuchungsergebnisse

Die analytische Zusammensetzung des Untersuchungsmaterials ist in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. Zusammensetzung (Gewichts-%) verschiedener Whitlockitvorkommen und synthetischer  $\beta$ -TCP-Präparate

Material	nach <sup>a</sup>	nach <sup>a</sup>	nach <sup>b</sup>	nach <sup>b</sup>	I a	I b	II a	II b	II c
CaO	39,0	46,9	48,2	46,4	47,0	42,2	42,2	43,7	46,1
MgO		2,5	3,5	2,2	3,9	4,1			
ZnO				2,0					
FeO		1,9		0,1			9,9	9,5	7,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,5	1,7							
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0,1						
Na <sub>2</sub> O				0,1			0,1		0,3
Ag <sub>2</sub> O					1,1	5,3			
	10,0 <sup>a</sup>						2,0 <sup>b</sup>	0,8 <sup>b</sup>	1,3 <sup>b</sup>
SiO <sub>2</sub>		0,5	0,1	2,8					
SO <sub>2</sub>				0,8					
F		0,1							
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	36,9	45,7	45,9	44,3	45,2	45,5	45,5	45,1	44,4
CO <sub>2</sub>									
H <sub>2</sub> O	16,6	0,5	0,9 <sup>c</sup>	2,0	1,7	2,7	2,6	1,5	0,8
H <sub>2</sub> O 120°		(0,2)	0,2 <sup>c</sup>	0,2	0,1	0,3	0,4	0,2	0,1
700°		0,5					0,7	0,4	0,3
1200°			0,7 <sup>c</sup>		1,6	2,4	2,2		
1300°	6,6						0,6	0,3	0,3

<sup>a</sup> Restsumme (als H<sub>2</sub>O gerechnet).

<sup>b</sup> Spurenbestandteile (Restsumme).

<sup>c</sup> Neubestimmung.

Für Wassergehalt bzw. Glühverlust liegen bei den Referenten z. T. Angaben oder Hinweise über die Glühtemp. vor; die entsprechenden Zahlenwerte konnten daher in Tab. 2, letzter Absatz, differenziert werden. Die Daten für den Wassergehalt des Whitlockits von North Groton (Glühverlust bei hoher Temperatur) wurden überdies neu bestimmt und in Sp. 2 der Tab. ergänzt. Bei den neu untersuchten Hydrothermalansätzen IIa—c wurde das Material, nachdem Gewichtskonstanz bei 700° erreicht war, insgesamt 96 Stdn. bei 1300° geglüht. Nach 24 Stdn. konnte keine signifikante Gewichtsabnahme mehr festgestellt werden, dgl. bei kurzzeitigem Glühen bis 1400°. Schon bei 1300° begannen die Feinanteile der Pulver zusammenzusintern.

Die röntgenographische Charakterisierung der untersuchten Substanzen erfolgte durch Pulverdiagramme. In Tab. 3 und 4 sind die Netzebenenabstände aufgeführt, die den starken und mittleren Reflexen der Debyeogramme entsprechen (18 von insgesamt etwa 80 vermessenen Reflexen). Die zugrunde liegenden  $\delta$ -Werte sind auf den theoret. Filmradius reduziert (CuK $\alpha$ , 57,3 mm Kameradurchmesser, asymmetrische Filmlage nach *Strau-*  
*manns*).

Tabelle 3.  $d$ -Werte (Å) von Mineralvorkommen von Whitlockit und von synthetischem  $\beta$ -TCP (gekürzte Tab.)

( $hkl$ )	Intens.	Whitlockit von North Groton	ASTM- Kartei 0426	nach <sup>6</sup>	II b luft- trocken	II b geglüht 700°	II b geglüht 1300°	$\beta$ -TCP aus geglühtem Calcium- phosphat
0 2 0	8	5,21	5,24	5,19	5,19		5,18	5,22
2 2 2	5	4,02	4,07	4,04	4,03	4,03	4,03	4,06
3 1 1	7	3,43	3,45	3,43	3,42	3,41	3,43	3,43
2 3 1	9	3,19	3,21	3,19	3,18	3,16	3,18	3,21
1 3 $\bar{3}$	3	3,02	3,02	3,00	2,99	2,99	2,98	3,02
4 1 $\bar{5}$	10	2,86	2,88	2,86	2,85	2,84	2,86	2,88
0 0 6	8	2,72	2,75	2,74	2,72	2,72	2,73	2,75
0 4 0	9	2,59	2,60	2,59	2,58	2,57	2,58	2,61
3 3 $\bar{1}$	2	2,48	2,52	2,51	2,49	2,49	2,50	2,52
2 4 0	5	2,38	2,41	2,39	2,38	2,37	2,36	2,39
4 1 3	4	2,26	2,25	2,25	2,24	2,24	2,24	2,25
6 0 $\bar{6}$	2	2,15	2,19	2,15	2,15	2,15	2,16	2,18
1 5 $\bar{1}$	2		2,07	2,05	2,05	2,06	2,06	2,08
4 3 3	2	1,93	1,93	1,92	1,92	1,91	1,92	1,94
0 4 6	2	1,88	1,88	1,88	1,87	1,86	1,87	1,88
3 5 $\bar{5}$	3	1,76	1,77	1,76	1,76	1,76	1,77	1,77
4 2 $\bar{10}$	7	1,72	1,72	1,72	1,71	1,71	1,72	1,72
4 6 $\bar{2}$	5	1,54	1,55	1,54	1,54	1,54	1,54	1,55

Tabelle 4.  $d$ -Werte (Å) von  $\beta$ -TCP nach<sup>4</sup> bei verschiedener Präparation (gekürzte Tab.)

( $hkl$ )	Intens.	gefällt	2 Stdn. gekocht	24 Stdn. gekocht	mit H <sub>2</sub> O hydro- thermal	mit Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> hydrothermal	geglüht
0 2 0	8	5,21	5,21	5,20	5,19	5,19	5,16
2 2 $\bar{2}$	5	4,04	4,05	4,06	4,03	4,04	4,00
3 1 1	7	3,44	3,43	3,43	3,41	3,43	3,42
2 3 1	9	3,20	3,19	3,19	3,19	3,19	3,16
1 3 $\bar{3}$	3	3,00	2,98	2,99	2,98	2,99	3,01
4 1 $\bar{5}$	10	2,88	2,86	2,86	2,86	2,86	2,84
0 0 6	8	2,73	2,72	2,72	2,73	2,72	2,72
0 4 0	9	2,59	2,59	2,60	2,59	2,59	2,57
3 3 $\bar{1}$	2	2,51	2,50	2,50	2,50	2,50	2,49
2 4 0	5	2,39	2,38	2,39	2,38	2,38	2,38
4 1 3	4	2,25	2,26	2,26	2,24	2,24	2,22
6 0 $\bar{6}$	2	2,16	2,16	2,16	2,16	2,16	2,16
1 5 $\bar{1}$	2	2,07	2,06	2,06	2,06	2,05	2,09
4 3 3	2	1,92	1,93	1,93	1,92	1,92	1,90
0 4 6	2	1,87	1,88	1,88	1,87	1,87	1,86
3 5 $\bar{5}$	3	1,76	1,76	1,76	1,76	1,76	1,75
4 2 $\bar{10}$	7	1,72	1,72	1,72	1,71	1,72	1,70
4 6 $\bar{2}$	5	1,54	1,54	1,54	1,54	1,54	1,53

## Diskussion

Die vorliegenden Untersuchungsergebnisse ermöglichen konkrete Aussagen über den Hydratationszustand von  $\beta$ -TCP bzw. Whitlockit. Die bei unseren  $\beta$ -TCP-Präparaten festgestellten Glühverluste weisen auf Hydratgehalte, die in der Größenordnung mit dem bei den Mineralvorkommen festgestellten Wassergehalt übereinstimmen (Whitlockitminerale: 0,5 [bzw. 0,9] ... 2,0%; Hydrothermalprodukte: 0,8 ... 2,7%).

Sowohl für das Mineral wie für die synthetischen Produkte kann durch den in Tab. 2 ermittelten Anteil einzelner Dehydratationsstufen der Wassergehalt genauer charakterisiert werden. Alle Proben enthielten Adsorptivwasser: 0,1 ... 0,4%. Beim Steigern der Glühtemperatur konnte keine Stufe festgestellt werden, die einen Hinweis auf Kristallwasser (Gitterwasser) erlaubte. Bis 700° erfolgt jedoch ein kontinuierlicher Wasserverlust: 0,3 ... 0,7% (unter partieller Strukturänderung entsprechend Tab. 1). Der letzte Konstitutionswasseranteil wird bei 1200° frei.

Für alle Präparate ist außerdem ein Zusammenhang zwischen dem Wassergehalt und ihrem Bildungsvorgang zu erfassen: Präparate, die aus schlecht kristallisiertem (gefälltem) Ausgangsmaterial entstanden — z. B. Whitlockit nach <sup>5</sup> (aus den algerischen Phosphoritlagerstätten von Seb Dou) bzw. Präparate Ia und Ib (aus in wäßriger Lösung gefälltem  $\beta$ -TCP nach <sup>3</sup>) — haben relativ hohe Wassergehalte; diese Beobachtung stimmt mit entsprechenden Ergebnissen bei früher untersuchten Calciumphosphaten überein<sup>15</sup>. Auf die dreifache Formeleinheit  $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$  bezogen, entspricht stöchiometrisch 1 Molekül  $\text{H}_2\text{O}$  einer Gewichts Differenz von 1,8%.

Wenngleich der Gesamtglühverlust einiger Proben den stöchiometrischen Anteil für 1  $\text{H}_2\text{O}$  teilweise erreicht, ist für die einzelnen Dehydratationsstufen eine stöchiometrische Zuordnung von Wassermolekülen nicht zutreffend. Insbesondere bei den, wie wir schon oben erwähnten, aus gefälltem Ausgangsmaterial entstandenen Kristallisaten, aber auch bei den wasserarmen Proben sind statistisch im Gefüge verteilte, weniger gut geordnete Kristallbezirke zu berücksichtigen, die reaktionsfähige Hydrogenphosphat- und Hydroxylgruppen enthalten können.

Ohne zunächst die von *Keppler*<sup>8</sup> vorgetragenen Strukturbeziehungen zu berühren, und unbeschadet seiner wertvollen Beobachtungen über die Bildung von Whitlockit, ist in diesem Zusammenhang auf Differenzen hinzuweisen, die sich aus seinen den Wassergehalt betreffenden Aussagen ergeben. Die analytischen Angaben für *Kepplers* Tricalciumphosphat (Tab. 2, 1. Spalte) lassen sehr niedrige Calcium- und Phosphatanteile erkennen. Wir konnten den calcium- und phosphatarmen Ansatz

<sup>15</sup> H. Newesely, Angew. Chem. **73**, 761 (1961).

nicht reproduzieren, sondern wir erhielten unter den angegebenen Bedingungen whitlockitähnliche Produkte.

Ein Glühverlust von 6,64% wurde von *Keppler* durch zweiwöchige Reaktion bei 1300° erzielt. Das entsprechende Gewichtsverlust-Diagramm ergibt dabei noch keineswegs die Annäherung an einen konstanten Wert, sondern verbleibt nach dem steilen Anstieg in gleichbleibend flacher Steigung. Die noch offene Restsumme von 9,95% wird daher dem Wassergehalt zugeschlagen.

Ein derartiges Dehydrationsverhalten entspricht nicht unseren Beobachtungen. Die nach  $\text{Ca}_3\text{Fe}^{\text{III}}\text{OH}(\text{PO}_4)_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  formulierten 10 Moleküle Kristallwasser müßten innerhalb kurzer Zeit unterhalb 700° frei werden. Einzig der Abbau der vermuteten Hydroxylgruppe\* könnte die intensive thermische Behandlung rechtfertigen; der aus einer OH-Gruppe resultierende Glühverlust entspricht aber nur einer Gewichts Differenz von 1,7%. Eine Deutung der Struktur als stärker basisches Salz behebt — abgesehen von der problematischen Kompensation der dabei zusätzlich auftretenden negativen Ladungen — das Dilemma nicht: bei Häufung von Hydroxylgruppen tritt thermische Zersetzung durch Wasserabspaltung bereits bei niedriger Temperatur ein; im Falle z. B. des *Brucit*,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , ist sie schon bei 600° beendet.

Es wäre demnach zu diskutieren, nur das Steilstück der Entwässerungskurve für den Gesamtwassergehalt vorzusehen (nach 12 Stdn.: 3% Gewichtsverlust); für den flachen Ast wäre eine andere Interpretation zu suchen.

Der Hinweis auf den Hydratationszustand von Whitlockit aus der Infrarot-Absorption gibt keine quantitative Aussage; die entsprechende Auswertung der IR-Spektren erlaubt nur beim direkten Vergleich exakt definierter Hydratproben eine quantitative Abschätzung des Wassergehalts. Das Auftreten der OH-Bande ist schon durch das Vorhandensein der geringen Menge von non-essential-water ausreichend erklärt.

Ein interessanter Einblick in die vorliegenden Strukturen ergibt sich jedoch aus den Röntgenuntersuchungen. Die Tab. 3 und 4 sind deshalb sehr ausführlich gehalten. Es werden die Angaben aus *Kepplers* Arbeit mit den entsprechenden Daten verschiedener Präparationen von Whitlockit geprüft. Es geht aus der Gegenüberstellung eindeutig hervor, daß

\* Dieser zusätzliche negative Ladungsträger  $\text{OH}^-$  ist dort als Gegenion für das formulierte  $\text{Fe}(\text{III})$  vorgesehen. Nach unseren Beobachtungen kommt die strukturinduzierende Wirkung bei der  $\beta$ -*TCP*-Bildung jedoch nicht dem  $\text{Fe}(\text{III})$ -Ion, sondern, neben Mg- und Mn(II)-, dem  $\text{Fe}(\text{II})$ -Ion zu. Zudem ist die Existenz des  $\text{Fe}(\text{III})$ -Ions unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen (Eisenionen neben überschüssigem metall. Eisen in wäßriger Lösung) nicht gegeben, es liegt hierbei praktisch nur  $\text{Fe}(\text{II})$  vor. Der  $\text{Fe}(\text{III})$ -Gehalt einiger Mineralien der Whitlockit-Gruppe (z. B. Whitlockit von North Groton: 1,7%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  neben 1,9%  $\text{FeO}$ ) entsteht durch eine oxydierende Folgereaktion.

sowohl bei gefällttem als auch bei hydrothermal umgesetztem  $\beta$ -TCP, bei *Keplers*  $\beta$ -TCP, bei natürlichem Mineral (North Groton) und bei den geglähten Produkten praktisch das gleiche Debyeogramm vorliegt\*.

Wir vermerkten, daß uns die Abwesenheit von Wasser in der  $\beta$ -TCP-Struktur (mit Ausnahme des nichtstöchiometrischen non-essential-Anteiles) bei den Mineralvorkommen und bei unseren Präparationsreihen I und II durch die vorliegenden Beobachtungen genügend gesichert scheint. Für die wasserfreie Struktur und für ein Dekahydrat kann jedoch nicht dasselbe Röntgendiagramm zutreffend sein. Es ergaben sich z. B. für die beiden Calciumhydrogenphosphate, das wasserfreie  $\text{CaHPO}_4$  (Monetit) und für das Dihydrat  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (Brushit) voneinander völlig abweichende Röntgendaten<sup>16</sup>.

Die Lösung des Problems ist nach unserer Meinung in weiteren Substitutionsmöglichkeiten des Whitlockits zu suchen, außerdem in der Existenz von Fällungsprodukten mit  $\beta$ -TCP-Struktur. Ebenso wie für die von *Dallemagne*<sup>18</sup> ausführlich untersuchten, gefällten, nichtstöchiometrischen Calciumphosphate mit Apatitstruktur mit variierenden Anteilen von  $\text{HPO}_4^{2-}$ - und  $\text{OH}^-$ -Gruppen sowie variierenden Wassergehalten viele zunächst verwirrende Strukturaussagen geklärt werden mußten, sind auch bei gefällttem  $\beta$ -TCP diese Reaktionsmöglichkeiten stets zu beachten.

Die Strukturmodelle für kristallisierten Apatit oder Whitlockit werden von dieser Problematik nicht berührt. (H. Newesely)

(Eingegangen am 28. Februar 1964)

Die Zusammenfassung sowohl unserer eigenen als auch der von anderer Seite mitgeteilten Beobachtungen führt unserer Ansicht nach zu folgenden Ergebnissen:

1. Whitlockit,  $\beta$ -Tricalciumphosphat ( $\beta$ -TCP), dargestellt aus seinen wasserfreien Komponenten, und schließlich  $\beta$ -TCP, das auf hydrothermale Wege erhalten wurde, haben grundsätzlich die gleiche Kristallstruktur. Diese ist rhomboedrisch mit  $a_0 = 10,32 \pm 0,03$  und  $c_0 = 37,0 \pm \pm 0,1$  Å und steht in enger Beziehung zu der Struktur des  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ . Es ist als möglich anzusehen, daß Verzerrungen der  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ -Struktur vorkommen, analog dem Bauschema der  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ -Struktur<sup>19</sup> bei exakter Zusammensetzung.

\* Die geringen Schwankungen können hinsichtlich des Gesamtwasserplanes hier vernachlässigt werden — über den Einfluß von Substituenten siehe <sup>17</sup>.

<sup>16</sup> H. Strunz, Mineralog. Tab., Leipzig 1957.

<sup>17</sup> O. R. Trantsz, J. Dent. Res. 37, 78 (1958).

<sup>18</sup> M. J. Dallemagne, Bull. Acad. Roy. Med. Belgique VII/I, 749 (1961).

<sup>19</sup> G. S. Parry und L. Glasser, Z. Kristallogr. 113, 57 (1960).

2. Die Summenformel des  $\beta$ -TCP ist angenähert  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ . Die gravimetrische Überprüfung (P. J. C.) der Reaktion



ergab übereinstimmende Werte innerhalb 0,2%, woraus folgt, daß der Gehalt an „essential water“ unter 0,04 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  pro  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$  liegen muß. Bis zu 10% des Ca kann durch Mg ersetzt werden, wodurch die  $\beta$ -TCP-Struktur außerdem gegenüber der  $\alpha$ -TCP-Struktur (Hochtemperaturform) stabilisiert wird.

Einkristall-Röntgenaufnahmen weisen darauf hin, daß die Einkristalle von Whitlockit identisch sind mit Kristallen, die aus Schmelzen von 1700°C gewonnen wurden. Hierzu wurde wie folgt verfahren:

$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  wird durch zweistündiges Glühen bei 1000°C von  $\text{CaHPO}_4$  dargestellt. Dann fügt man die stöchiometrische Menge  $\text{CaCO}_3$  hinzu und erhitzt zweimal eine halbe Stunde auf 1000°C. Nach Vermahlen unter Aceton erhält man das  $\beta$ -TCP.

Analog wurden die Proben, in denen 1% Ca durch Mg ersetzt worden war, hergestellt.

Durch Erhitzen auf 1650°C und rasches Abkühlen an der Luft lieferten beide Proben  $\alpha$ -TCP. Nach weiterem, halbstündigem Glühen war das TCP mit 1% Mg teilweise in die  $\beta$ -Form umgewandelt, während das reine TCP unverändert die  $\alpha$ -Form beibehalten hatte. Bei einer Probe mit Ersatz von 10% des Ca durch Mg wurde unter sonst gleichen Bedingungen vollständige Umwandlung in die  $\beta$ -Form festgestellt. Die Probe (mit 10% Mg), welche zur Röntgenanalyse verwendet wurde, war durch Schmelzen bei 1700°C unter Argon, anschließendes vorsichtiges Abkühlen auf 1000°C und achtstündiges Tempern bei der gleichen Temperatur erhalten worden.

3. Die von *Keppler*<sup>8</sup> angegebene Zuordnung der Formel  $\text{Ca}_8\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  zu der  $\beta$ -TCP-Phase weisen wir aus mehreren Gründen zurück und nehmen an, daß seine Proben möglicherweise OCP oder andere Hydrate in schlecht kristallisierter Form enthielten.

Aus den folgenden Gründen erachten wir die Formel  $\text{Ca}_8\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  für  $\beta$ -TCP als unmöglich:

a) Es gibt kein Beispiel dafür, daß ein derartiger Wassergehalt bei 1300°C in der Substanz verbleibt.

b) Das pro Sauerstoff angenommene Volumen (16,8 Å<sup>3</sup>) ist unwahrscheinlich klein: erwartungsgemäß sollte es näher bei dem für OCP ( $\text{Ca}_8\text{H}_2\text{P}_6\text{O}_{24} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ )<sup>20</sup> gegebenen Wert von 21,4 Å<sup>3</sup> liegen. In ähnlicher Weise ist die Dichte von  $3,23 \pm 0,01 \text{ g cm}^{-3}$  unwahrscheinlich hoch, besonders wenn man bedenkt, daß sie für OCP bei  $2,61 \text{ g cm}^{-3}$  liegt.

c) Die für die Elementarzelle mitgeteilten Abmessungen unterscheiden sich so geringfügig von denen, die wir beim Whitlockit und  $\beta$ -TCP finden, daß die Abweichungen von der echten rhomboedrischen Symmetrie eine besondere Untersuchung erforderten.

(P. J. Clewer und A. L. Mackay)

<sup>20</sup> W. E. Brown, J. P. Smith, J. R. Lehr und A. W. Frazier, Nature [London] 196, 1048 (1962).