

Die Realstruktur von Oktacalciumphosphat

Von

H. Newesely*

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 7. September 1963)

Reines Oktacalciumphosphat konnte in Form sehr dünner lattenförmiger Kriställchen dargestellt werden. Nach Angaben über Strukturuntersuchungen mehrerer Autoren wird gezeigt, daß bei den Einkristallen eine eigenartige Realstruktur vorliegt: durch Antiphasenbereiche in dem Kristallgitter entsteht eine ein-dimensionale Überstruktur orthogonal zur Blättchenfläche. Ähnliche Antiphasenanordnungen sind bisher nur bei Silicatstrukturen und Metall-Legierungen bekannt. Der echte Wassergehalt von Oktacalciumphosphat wird in Übereinstimmung mit früheren Angaben als $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ bestätigt.

Ein Calciumphosphat mit dem analytischen Komponenten-Verhältnis 4 Ca : 3 P wurde zwar schon von *Berzelius*¹ beschrieben, die Existenz dieser Verbindung (Oktacalciumphosphat, OCP) mußte aber so lange umstritten bleiben, bis die kristallchemische Charakterisierung und die Bildungsbedingungen geklärt worden waren². Die Reindarstellung von OCP ist durch partielle Hydrolyse von Dicalciumhydrogenphosphat-Kristallen, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, möglich, wenn durch sehr milde Reaktionsbedingungen der zum basischeren Hydroxylapatit führende Reaktionsschritt vermieden wird²⁻⁴.

* Unter Mitarbeit von *Helga Schmidt*. Herrn Professor *R. Hosemann*, Fritz-Haber-Institut, danke ich für wichtige Diskussionen sowie für die Arbeitsmöglichkeit an seinen apparativen Einrichtungen (z. T. DFG.-Mittel). Anschrift des Verfassers: Dr. *Heinrich Newesely*, Forschungsgruppe für Mikromorphologie im Fritz-Haber-Institut (Max-Planck-Gesellschaft), 1 Berlin 33, Faradayweg 16.

¹ *J. J. Berzelius*, Ann. Chem. Pharm. **53**, 286 (1845).

² *E. Hayek*, *H. Newesely*, *W. Hassenteufel* und *B. Krismer*, Mh. Chem. **91**, 249 (1960).

³ *N. Bjerrum*, Mat. fys. Medd. Dansk Vid. Selsk. **31**, Nr. 7 (1958).

⁴ *W. E. Brown*, *J. R. Lehr*, *J. P. Smith* und *A. W. Frazier*, J. Amer. chem. Soc. **79**, 5318 (1957).

OCP-Einkristalle entstehen nur bei homogener Kristallisation, entweder aus sehr verdünnten Lösungen (vgl. die Angaben über Konzentration und Reaktionsbedingungen in ⁵⁾ oder bei Diffusionsvorgängen⁶⁾. Durch diese präparativen Erfolge waren Strukturuntersuchungen von OCP-Einkristallen mittels Drehkristall- und Goniometeraufnahmen möglich geworden.

Bereits mit hydrolytischen Produkten gewonnene Debyeogramme (Abb. 1) erlaubten, obwohl die Reflexpositionen für die beiden Strukturen sehr ähnlich sind, die sichere Identifizierung von OCP neben Apatit (vgl. Tabellierung der ϑ -Werte in ²⁾).

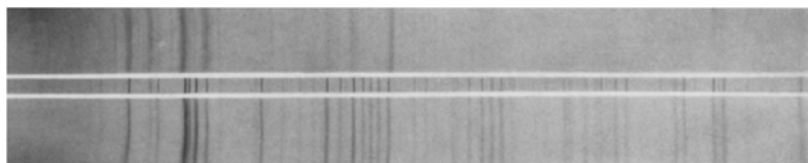


Abb. 1. Pulverdiagramme

Von oben nach unten: Oktacalciumphosphat, Hydroxylapatit (hydrothermal), Hydroxylapatit (gefällt, rein). (Guinier-Aufnahme, $\text{CuK}\alpha_1$, Reproduktion 1:1.6)

Eine Strukturbeziehung zwischen Hydroxylapatit und OCP war durch die Röntgenuntersuchungen von *Arnold*⁷⁾ und insbesondere durch die quantitativen Angaben von *Brown*⁴⁾ und von *Hayek*²⁾ wahrscheinlich gemacht, hingegen von *Bjerrum*³⁾ abgelehnt worden.

Die vollständige Strukturaufklärung von OCP, die erstmals durch *Brown*⁶⁾ abgeschlossen wurde, sowie unsere Vorstellungen über die Realstruktur von OCP verdeutlichen nun u. a. den inneren Zusammenhang der beiden Strukturen.

Das Oktacalciumphosphatgitter

Das Strukturmodell von *Brown* wird durch eine zentrosymmetrische triklone Elementarzelle mit $a_0 = 19,87$, $b_0 = 9,63$, $c_0 = 6,87$ Å; $\alpha = 89^\circ 17'$, $\beta = 92^\circ 13'$, $\gamma = 108^\circ 57'$ aufgebaut. Wir können durch eigene, bisher unveröffentlichte Ergebnisse aus Goniometeraufnahmen diese Angaben im wesentlichen (der Zahlenwert für γ weicht etwas stärker ab) bestätigen. Wir legen deshalb den weiteren Ausführungen dieses Strukturmodell (Abb. 2) zugrunde.

Etwa im ersten und letzten Viertel längs a_0 ist die Struktur des OCP, wenn man von einer geringen Verdrehung der Phosphat-tetraeder sowie

⁵⁾ H. Newesely, Mh. Chem. **91**, 1020 (1960).

⁶⁾ W. E. Brown, J. P. Smith, J. R. Lehr und A. W. Frazier, Nature [London] **196**, 1048 (1962).

⁷⁾ R. W. Arnold, Trans. Faraday Soc. **46**, 1061 (1950).

der zweizähligen Calcium-positionen absieht, identisch mit der Apatitstruktur. Die entsprechenden Elementarbereiche (Zusammensetzung 5 Ca : 3 P) bilden durchgehende Schichten im OCP-Gitter parallel zu $\{h00\}$.

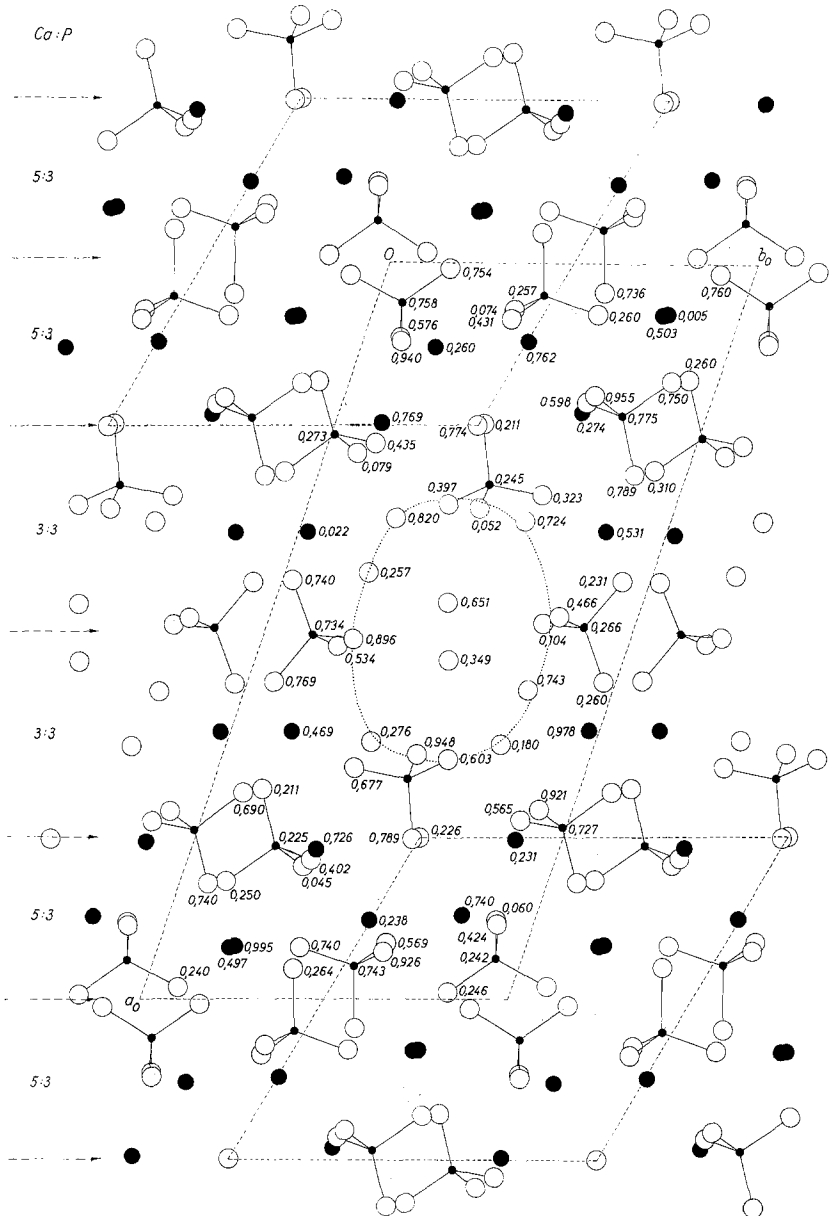


Abb. 2. Die Positionen von Ca ●, P • und O ○ in der Elementarzelle von Oktacalciumphosphat

Der mittlere Teil der Elementarzelle von OCP ist relativ Calcium-ärmer: $3 \text{ Ca} : 3 \text{ P}$ in jeder Schicht. Aus der Nicht-besetzung zweier Calciumpositionen (sie können als die in diese Schicht hineinragenden Calciumpositionen hexagonaler Symmetrie des Apatitgitters interpretiert werden) und durch den Eintritt von je vier Wassermolekülen ergibt sich eine Änderung des Bindungsfeldes; diese kommt in den starken Translationen

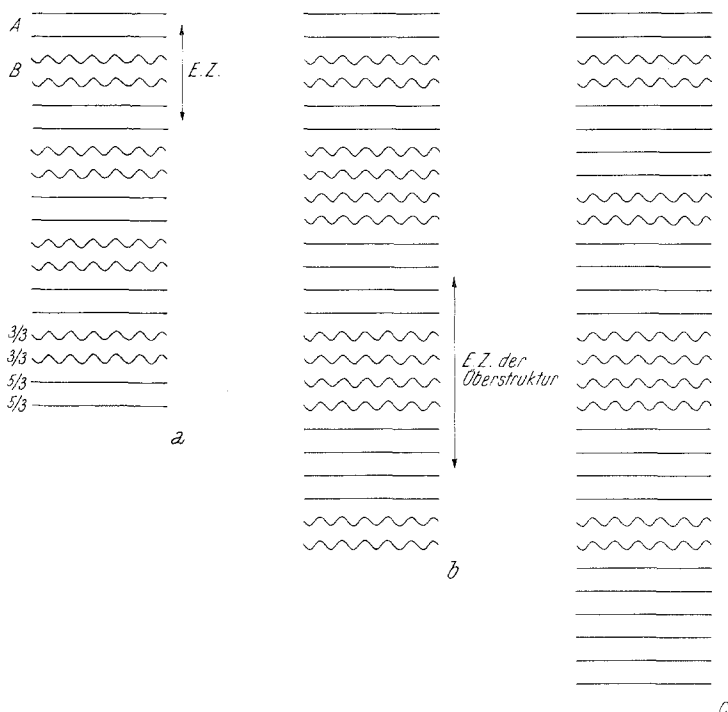


Abb. 3 a—c. Schichtenfolge in Oktacalciumphosphat (schematisch)
a) Strukturmodell; b) Realstruktur; c) nichtstöchiometrische Zusammensetzung

der übrigen Positionen und in einer Dehnung dieses Teilbereiches längs a_0 zum Ausdruck. Der Mindergehalt an Calcium der $3 \text{ Ca}/3 \text{ P}$ -Schichten gegenüber den $5 \text{ Ca}/3 \text{ P}$ -Schichten ist daher, auf die Raumeinheit bezogen, noch auffälliger: $0,0086 \text{ Ca}/\text{\AA}^3$ ($0,0086 \text{ P}/\text{\AA}^3$) in der $3:3$ -Einzelschicht, $0,0181 \text{ Ca}/\text{\AA}^3$ ($0,0108 \text{ P}/\text{\AA}^3$) in der $5:3$ -Schicht.

Über die Bindung der Wassermoleküle vgl. ⁶ bzw. den folgenden Abschnitt. Auch die $3 \text{ Ca}/3 \text{ P}$ -Einheiten bilden im Kristallgitter parallele Schichten aus. Die ideale Struktur von OCP kann somit schematisch durch eine Schichtenabfolge nach Abb. 3 a in der Weise dargestellt werden, daß abwechselnd zwei $5 \text{ Ca}/3 \text{ P}$ -Bereiche (A-Schicht) auf zwei $3 \text{ Ca}/3 \text{ P}$ -Bereiche (B-Schicht) folgen.

Dieses Strukturmodell können wir anhand von Ergebnissen unserer Röntgenuntersuchungen durch Aussagen über die Realstruktur des Oktacalciumphosphats ergänzen.

Überstruktur

Auf den Weißenberg-Diagrammen mancher OCP-Einkristalle bzw. im entsprechenden reziproken Netz sind neben den ordentlichen Maxima weitere Reflexe enthalten, die nicht für die einfache Zelle indiziert werden können.

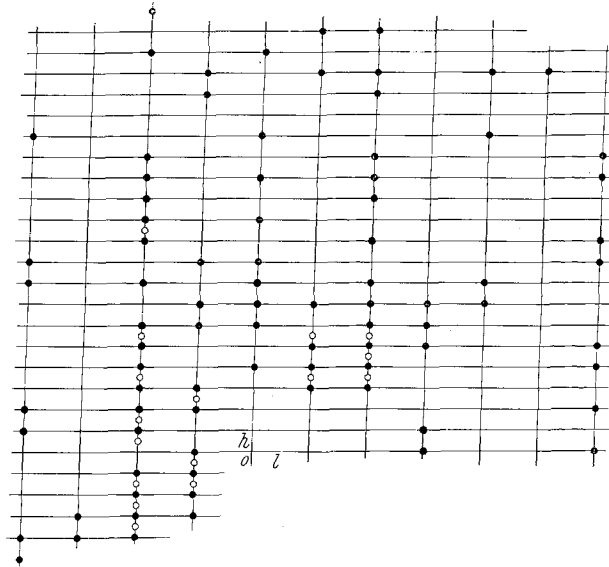


Abb. 4. Reziproke Netzebene $h0l$ von Oktacalciumphosphat

Als Abb. 4 ist eine derartige reziproke Netzebene $h0l$ (Justierung des OCP-Einkristalls nach der b -Achse) wiedergegeben. Die zusätzlichen Maxima liegen jeweils in der Mitte zwischen den ordentlichen Netzebenenmarkierungen in der a -Richtung, d. h. sie halbieren deren Distanz. Für das Raumgitter von OCP folgt daraus eine Verdoppelung des Abstandes identischer Positionen in a .

Diese Beobachtung kann hinsichtlich der Elementarzelle nach Abb. 3 b in der Weise interpretiert werden, daß in der Abfolge der A -Schichten (5:3) und B -Schichten (3:3) diese Bereiche in Antiphase auftreten. Dies bedeutet, daß im Gitterkontinuum mit der ordentlichen Schichtenfolge $A B A B$ Teilgitter mit der Umkehrung $A B B A$ vorkommen und eine eindimensionale Überstruktur mit der Gitterkonstante $2a$ erzeugen.

Die einzelnen Maxima der Weißenberg-Aufnahmen sind nicht punktförmig ausgebildet, sondern sie sind in Richtung der Drehachsen b bzw. c

ein wenig verlängert und verschmiert (Abb. 5). Hieraus folgt, daß einzelne Schichten um kleine Beträge statistisch gegeneinander desorientiert sind. Bei der Realstruktur von OCP ist also weiters ein mosaikstrukturähnlicher Charakter senkrecht zur Schichtenfolge zu berücksichtigen. Damit überein stimmt die äußerst geringe Wachstumsgeschwindigkeit in dieser Richtung bei den OCP-Kristallen.

Es muß festgehalten werden, daß die Realstruktur (eindimensionale Fehlorientierung einzelner Schichten und Überstruktur) die formelechte analytische Zusammensetzung ($\text{Ca/P} = 1,33$) für OCP nicht verändert.

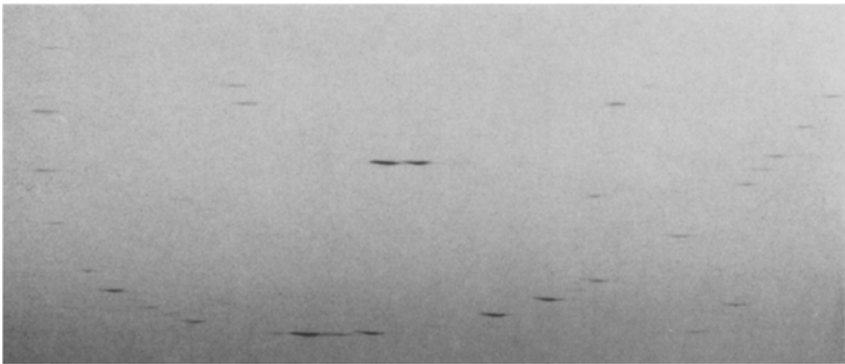


Abb. 5. Verlängte Beugungsmaxima
(Weißenberg-Aufnahme, Justierung des Kristalls nach der b -Achse. Ausschnitt, Reproduktion 1,6:1)

Die nichtstöchiometrischen Zwischenformen

Calciumreichere, gefällte Calciumphosphate ($\text{Ca/P} > 1,33$) können zwar in ihrer Struktur mit diesem Schichttypus vereinbar sein, diese ist dann aber durch eine weitere Variation der Schichtenfolge und Anhäufung von 5:3-Subzellen zu interpretieren. Die Schichtenkoordination dieser durch fortgesetzte Hydrolyse entstehenden veränderten Folgen ist stark parakristallin gestört; die zusammenhängenden apatitähnlichen Subzellen bilden bei Komponentenverhältnissen $\text{Ca/P} \gg 1,33$ verselbständigte Inseln, die schließlich als kolloide Aggregationen mit deren typischen Eigenschaften (z. B. Adsorptivhüllen von überschüssigem Phosphat und Wasser) vorliegen.

Gefällte Calciumphosphate, deren quantitative Analyse nur wenig von dem 5/3-Verhältnis abweicht ($\text{Ca/P} \leq 1,67$), leiten sich von der reinen Hydroxylapatitstruktur durch den statistisch verteilten Ausfall von zweizähligen Calciumpositionen ab. Diese Reaktion wurde durch Röntgenbeugung vor allem an Bleiapatiten mit ähnlichen Komponentenverhältnissen — in Analogie zu der üblichen Markierung von Positionen

organischer Strukturen mit schweren Atomen ergibt die diadoche Blei-substitution eine deutliche Intensitätsverschiebung der Interferenzen der Fehlstellenstruktur — untersucht. Ladungsmäßig wird die Calciumdifferenz bei Fällungsprodukten durch Protonenaufnahme⁸ in das Gitter unter Ausbildung von Wasserstoffbrücken (PO_4^{3-} als Protonenakzeptor), insbesondere bei Schmelzprodukten aber durch den Eintritt von Na^+ in diese Positionen unter Ausfall von negativ einwertigen Gitterpunkten (Hydroxyl, Halogen)⁹, ausgeglichen. Der Fehlordnungsvorgang ist bei stärker abweichenden Zusammensetzungen von Fällungsprodukten mit zunehmend verzerrten Bindungsverhältnissen verbunden und führt bei $\text{Ca/P} \ll 1,67$ zum Zerfall des Gitterkontinuums.

Im Übergangsgebiet zwischen diesen beiden nichtstöchiometrischen Anordnungen ($1,33 \ll \text{Ca/P} \ll 1,67$) treten also die apatitähnlichen Strukturen nur in stark verzerrter Form auf. Zwar nicht im reinen wäßrigen System $\text{Ca—PO}_4\text{—H}_2\text{O}$, aber in Gegenwart von Begleitonen¹⁰ — Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} — ist für die diesem Zwischenbereich entsprechende Zusammensetzung von $\text{Ca/P} = 1,50$ eine weitere Gitterkoordination von Calcium und Phosphat mit der Struktur des β -Tricalciumphosphats $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ stabil.

Der Wassergehalt von Oktacalciumphosphat

Lufttrockene OCP-Kristalle erleiden beim Glühen auf 700° einen Gewichtsverlust von 10,1—10,4%, entsprechend etwa 11,5 Molekülen Wasser je Elementarzelle.

Durch langsames Erwärmen auf 100° gehen 1,5 Moleküle ab. Wir betrachten diesen Anteil als dem OCP-Gitter bloß adsorptiv-zeolithisch zugehörig. Auch *Brown*⁶ weist auf die große Beweglichkeit der Wassermoleküle hin, die den in Abb. 2 angedeuteten Kanal ausfüllen. Diese Gitterpositionen sind in der Realstruktur nicht zur Gänze besetzt, z. B. bei den von uns untersuchten Kristallen nur zu ca. 75%. Beim Steigern der Temperatur von 100° auf $300\text{—}350^\circ$ verliert OCP weitere 8 Mol Wasser (sechs davon befanden sich an der Wand des erwähnten Kanals des Kristallgitters, je ein Molekül an den Ecken* der formalen Apatit-

* Die Besetzung dieser Positionen in Oktacalciumphosphat durch ein Wassermolekül gibt einen Hinweis für die außerordentliche Empfindlichkeit der OCP-Struktur gegen Fluorid⁵. Hydroxyl und Fluorid vermögen sich gegenseitig vollständig isomorph zu vertreten. Nimmt Fluorid die Position der Apatitecke ein, so muß — da in den OCP-Schichten der Sauerstoff des entsprechenden OH als Akzeptor für ein Proton bzw. in Phosphatkoordination auftritt — die Schichtenfolge hier abbrechen.

⁸ *A. S. Posner*, Publ. Nr. 64, Amer. Assoc. Adv. Sci., Washington 1960 (Calcification in Biological Systems), 371.

⁹ *H. Wondratschek*, N. Jb. Miner., Abh. **99**, 113 (1963).

¹⁰ *E. Hayek* und *H. Newesely*, Mh. Chem. **89**, 88 (1958).

Subzellen). Infolge ihrer verschiedenen Bindungsstärken — die letztgenannte Position wäre in der vollständigen Calcium-Umgebung der Apatitstruktur bis 1200° stabil — erfolgt die Abtrennung der 8 Wassermoleküle über den ziemlich breiten Temperaturbereich. Erst beim Glühen bis 700° erfolgt die Abspaltung der restlichen 2 Mol Wasser. Durch Gitterdiskussion und nach der Strukturbestimmung der geglühten Produkte² sind wir zu der Auffassung gelangt, daß dieser Wasseranteil durch chemische Reaktion der Phosphatgruppen — thermisch nach $2 \text{HPO}_4^{2-} \rightarrow \text{P}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ — frei wird.

Gesamtwasserverlust also: $11,5 \text{ Mol} = 1,5 + \overbrace{8}^{(\text{zeolithisch-adsorptiv})} + 2$ (Strukturveränderung)

Als Kristallwasser sind — in Übereinstimmung mit dem Strukturmodell — nur die ersten beiden Komponenten anzusprechen. Die Elementarzelle umfaßt 10 Wasserpositionen, pro Formeleinheit $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$ also 2,5. Die zwei H_2O auf den in der Mitte der Elementarzelle befindlichen Positionen sind jedoch schwach gebunden und entsprechend beweglich, so daß diese Wassermoleküle hinsichtlich der Realstruktur von OCP gesondert aufgezeichnet werden müssen; die tatsächliche Zusammensetzung von Oktacalciumphosphat ist somit $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Zeolithwasser}$.

Frühere Untersuchungen von Antiphasenanordnungen

Antiphasen-Strukturen wurden zuerst für geordnete Metall-Legierungen durch Anomalien der elektrischen Leitfähigkeit erkannt und z. B. für Cu_3Au eingehend untersucht^{11, 12}. Ein Beispiel für eine Struktur mit Gegenphasenbereichen in Ionengittern ist das Feldspat- (Plagioklas-) Gitter. Die Elementarzellen von Anorthit, $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$, und von Albit, $\text{Na}(\text{Al}_3\text{SiO}_8)$, haben nahezu gleiche Dimensionen; jedoch ist in Richtung der *c*-Achse die Anorthitzelle verdoppelt¹³. Neuere Untersuchungen¹⁴ an Anorthit weisen darauf hin, daß die regelmäßige Alternation von Si und Al in der Weise, daß die Sauerstoffatome mit je 3 Si- und Al-Nachbarn koordiniert sind, bindungsmäßig sehr stabil ist, dadurch aber zwei benachbarte Subzellen nicht sich exakt wiederholende Positionen aufwiesen, sondern identische Positionen erst durch Gegenphasenanordnung nach dem doppelten Abstand erreichten. Ein ähnlicher Bautyp wird für Nephelin, $\text{KNa}_3(\text{AlSiO}_4)_4$, beschrieben¹⁵.

¹¹ F. W. Jones und C. Sykes, *Proceed. Roy. Soc.* **181 A**, 154 (1942).

¹² A. B. Glossop und D. W. Pashley, *Proceed. Roy. Soc.* **250 A**, 132 (1959).

¹³ W. H. Taylor, J. A. Darbyshire und H. Strunz, *Z. Krist.* **87**, 464 (1934).

¹⁴ H. D. Megaw, *Proceed. Roy. Soc.* **259 A**, 184 (1960).

¹⁵ J. D. C. McConnell, *Miner. Mag.* **33**, 114 (1962).