

Über die Löslichkeit schwerlöslicher Salze, insbesondere gefällter Calciumphosphate

Von

H. Newesely*

Mit 18 Abbildungen

(Eingegangen am 25. Oktober 1965)

Schwerlösliche Salze (z. B. viele Hydroxide, Sulfide, Phosphate) liegen in der Fällungsform als äußerst feindisperse, kolloide Anteile mit meist nicht stöchiometrischer Zusammensetzung vor. Das Löslichkeitsverhalten der Substanzen weicht unter diesen Bedingungen von dem der kristallisierten Formen ab. Die hierbei auftretenden Reaktionstypen und die bisher bekannten quantitativen Beziehungen werden an $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ und $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ diskutiert.

Precipitations of salts of low solubility (hydroxides, sulfides, phosphates) have primary the form of extremely fine colloidal dispersions, usually not of stoichiometric composition. The solubility behaviour of substances under these conditions is different from the behaviour of the crystalline phases. Thereby occurring types of reactions and already known quantitative relations are being discussed, using $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ and $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ as examples.

Die Praxis der physikalischen Chemie unterscheidet bei flüssigen und festen Mischphasen zwischen dem Gültigkeitsbereich der idealen Lösungsgesetze und jenen Fällen, bei denen die Löslichkeitsregeln erst nach der Einführung von Korrekturfaktoren (Aktivitätskoeffizienten) wenigstens formal anwendbar sind. Diese Ausnahmefälle liegen stets bei den weniger stark verdünnten Lösungen vor.

Es wäre also zu erwarten, daß Mischungen schwerlöslicher Verbindungen (z. B. schwerlösliche Hydroxide, Sulfide, Silicate, Phosphate) mit Wasser die

* Unter Mitarbeit von *Helga Schmidt*. Mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg. Anschrift des Verfassers: Priv.-Doz. Dr. *Heinrich Newesely*, Forschungsgruppe für Mikromorphologie im Fritz-Haber-Institut (Max-Planck-Gesellschaft), 1 Berlin 33, Dahlem, Faradayweg 16.

Erfassung der Lösungsvorgänge besonders gut ermöglichen, da die Ionenkonzentrationen in solchen Lösungsphasen äußerst gering sind und die Gesetze des Lösens somit maximal erfüllt werden müßten.

Die Vermutung trifft bekanntlich nicht zu — es sind im Gegenteil die Lösungsvorgänge dieser Substanzen (besonders in der gefällten Form) kaum reproduzierbar. Dennoch muß ein übersichtliches Bild des Lösungsverhaltens insbesondere bei den schwerlöslichen Calciumphosphaten gefordert werden, da es durch die Beteiligung am biologischen Stoffwechsel in der physiologischen Chemie und für die Agrikulturtechnik entscheidende Bedeutung hat. Diese Verbindungen werden deshalb als Beispiel von Fällungsformen für die folgenden Untersuchungen gewählt.

Während bei den Lösungen der leichtlöslichen Salze die unvollständige Ionendissoziation die Anwendbarkeit der idealen Lösungsgesetze begrenzt, ist bei den schwerlöslichen Salzen (insbesondere bei den schwerlöslichen basischen Salzen im Fällungszustand) das Lösungs*gleichgewicht* nur schwer einstellbar.

Um den Gleichgewichtsbedingungen schon während des Fällungsvorganges möglichst nahe zu kommen, sind Versuche über Abscheidung und Lösung von schwerlöslichen Calciumphosphatphasen unter den Bedingungen der homogenen Kristallisation ausgeführt worden und zwar insbesondere für Hydroxylapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ und Oktacalciumphosphat $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, zu Vergleichszwecken auch für das leichter lösliche Dicalciumphosphat $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

I. Die Löslichkeit der schwerlöslichen Calciumphosphate

Literaturübersicht und Problemstellung

Die maßgeblichen Untersuchungen im Calciumphosphatsystem zielten zweifelsohne zunächst darauf ab, Messungen der physikalisch-chemischen Merkmale der Verbindungen an reinsten, kristallisierten, stöchiometrisch zusammengesetzten Substanzen zu erreichen.

Nach den grundlegenden Arbeiten von *Warington, Bassett, Bjerrum, Naray-Szabo, Mehmel, Trömel, Rathje* u. a.¹ gelang es *Hayek et al.*², reinen Hydroxylapatit durch 16- und mehrmaliges Auskochen mit Wasser kristallisiert darzustellen und die Einheitlichkeit des Materials durch elektronenmikroskopische Aufnahmen zu sichern. Die Löslichkeit dieser Kristalle wurde mit 0,935 mg Ca^{2+} und 1,33 mg Phosphat pro Liter bei 20° (pH = 7,0) bzw. 2,17 mg Ca^{2+} und 3,08 mg Phosphat pro Liter bei 40° (pH = 7,4) bestimmt.

Systematische Untersuchungsreihen im pH-Bereich 5—8 von *Clark*³ über das Löslichkeitsverhalten von Hydroxylapatit, und zwar eines über

¹ Zusammenfassend s. *E. Hayek, H. Newesely, W. Hassenteufel* und *B. Krismer*, Mh. Chem. **91**, 249 (1960).

² *E. Hayek, F. Müllner* und *K. Koller*, Mh. Chem. **82**, 959 (1951); **85**, 306 (1954).

³ *J. S. Clark*, Canad. J. Chem. **33**, 1696 (1955).

120 Stdn. bei 90° rekrystallisierten Präparates, bestätigten diese Angaben weitgehend; das (korrigierte) Löslichkeitsprodukt $Lp = (\text{Ca})^5 \cdot (\text{PO}_4)^3 \cdot (\text{OH})$ liegt zwischen $5,25 \cdot 10^{-59}$ und $7,60 \cdot 10^{-58}$ (25°).

*Brown*⁴ bestimmte den Zahlenwert des Löslichkeitsproduktes von Hydroxylapatit sehr genau mit $3,55 \cdot 10^{-56}$ (25°).

Schon *Bjerrum*⁵ hatte jedoch darauf hingewiesen, daß das Löslichkeitsverhalten von gefällttem Hydroxylapatit nicht durch ein Löslichkeitsprodukt beschrieben werden kann. In der Folge wurde der Charakter von Fällungsmaterial eingehend untersucht, sowohl hinsichtlich des morphologisch-strukturellen Aufbaues der Verbindungen als auch hinsichtlich der Beeinflussung der Löslichkeit durch Fällungs- und Rekrystallisationsvorgänge, Ionenaustausch, Teilchengröße usw.

Die Existenz von Oberflächenverbindungen bzw. Reaktionen an den Oberflächen kolloider Apatitteilchen, die zunächst von *Hayek*⁶ vermutet worden waren, werden von *Rootare et al.*⁷ zur Erklärung des abweichenden Lösungsverhaltens von gefällttem Hydroxylapatit herangezogen. In Lösung hatte bereits *Bjerrum*⁸ solche Anionenkomplexe erkannt, desgl. *Newesely*⁹ in Fällungsprodukten von Calciumphosphaten. *Rootare et al.* folgerten den Oberflächenkomplex $\text{Ca}_2(\text{HPO}_4)(\text{OH})_2$ aus ihren Beobachtungen. Diese Angaben wurden von *LaMer*¹⁰ bestätigt.

Weitere Hinweise zur Erklärung der Löslichkeitsabweichungen des Fällungsmaterials von der für kristallisierten Apatit definierten Norm können durch Aussagen über die Variation der Zusammensetzung von Calciumphosphaten mit einem Ca/P-Verhältnis zwischen Oktacalciumphosphat und Hydroxylapatit^{1, 11} diskutiert werden.

Der Löslichkeitscharakter feindispersen, kolloiden Materials ist von außerordentlicher Bedeutung bei den Calcifikationsvorgängen der Knochen- und Zahngewebe. Deshalb liegen gerade von diesem durch die Gegenwart der Serum- und Speichelbestandteile komplizierten System sehr viele Löslichkeitsuntersuchungen vor, zunächst ausgehend von der Schule *Bjerrums* (zusammenfassend s. *Ericsson*¹²). Besonderes Augenmerk ist im biologischen Stoffwechsel dem Zusammenhang von Nuklear

⁴ *W. E. Brown*, Soil Sci. **90**, 51 (1960).

⁵ *N. Bjerrum*, *A. Tovborg Jensen* und *A. Damsgaard-Sørensen*, Nord. naturforskarmötet i Helsingfors 1939, zitiert nach *Y. Ericsson*¹².

⁶ *E. Hayek*, Z. Naturforsch. **10 b**, 420 (1955).

⁷ *H. M. Rootare*, *V. R. Deitz* und *F. G. Carpenter*, J. Colloid Sci. **17**, 179 (1962).

⁸ *N. Bjerrum*, Mat. Fys. medd. Dan. Vidensk. Selsk. **31**, 7 (1958).

⁹ *H. Newesely*, Angew. Chem. **73**, 761 (1961); Gordon Res. Conf. on Dissolution and Crystallisation of Calcium Phosphates, Meriden (N. H.), 1964.

¹⁰ *V. K. LaMer*, J. Physic. Chem. **66**, 973 (1962).

¹¹ *H. Newesely*, Mh. Chem. **95**, 94 (1964).

¹² *Y. Ericsson*, Acta odont. scand. **8**, Suppl. 3 (1949).

tion an Proteinmatrizen und Löslichkeit bzw. dem entsprechenden Gleichgewicht im Lösungsmedium zugewendet worden (*Fleisch* und *Neuman*¹³).

Die vorliegenden Untersuchungen sollen nun die Kenntnis des Löslichkeitscharakters auf die festen Calciumphosphatphasen bei Fällungskristallisation, also bei jenen Bedingungen, die an der Grenze zwischen dem reaktiven Verhalten wohlkristallisierten Materials und den zu kolloiden Fällungsprodukten führenden Vorgängen liegen, erweitern. Um dem Lösungsgleichgewicht unter diesen Bedingungen möglichst nahe zu kommen, wurde hier die Methode der homogenen Kristallisation angewendet.

Material und Methodik

Homogene Kristallisation aus knapp übersättigten Lösungen wurde in der Weise¹⁴ erreicht, daß genau eingestellte Calcium- und Phosphatlösungen in der einen Versuchsreihe vorsichtig zu einem vorgelegten großen Volumen Pufferlösung (0,2 m Na-Acetat, pH von 4,0 bis 7,0 und Temp. von 20° bis 80° vorgegeben) zugefügt wurden. Die hierbei entstehenden Kristallisationsprodukte erwiesen sich im mikroskopischen Bild als einheitliches Material; es wurden sodann davon jeweils der analytische Gehalt von Calcium und Phosphat sowie der Strukturtyp festgestellt.

Eine zweite Versuchsreihe sollte das reine System $\text{CaO—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$ (gleichfalls bei 20° bis 80°) erfassen. Es wurden dazu genau eingestellte $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - und H_3PO_4 -Lösungen vermischt und bei dem sich ergebenden pH-Wert dem Kristallisationsvorgang überlassen; beide Ansätze wurden unter striktem CO_2 -Ausschluß vorgenommen.

Durch zahlreiche Vorversuche war der Konzentrationsbereich festgestellt worden, innerhalb dessen die Übersättigung des Mediums so gering ist, daß die Kristallisationsfällung aus dem homogenen Medium erfolgt. Dieser Bereich erwies sich bei der ersten Versuchsreihe wesentlich breiter (Konzentrationsintervall $2 \cdot 10^{-2}$ Mol) als in der zweiten Versuchsreihe. In dieser umfaßte er nur $2 \cdot 10^{-3}$ Mol und entspricht der Übersättigung der festen Phase unter den jeweils eingestellten pH- und Temperaturbedingungen in reiner wäßriger Lösung. Die Einstellung des Lösungsgleichgewichtes wurde durch die Bestimmung des Ca^{2+} - und Phosphatgehaltes der überstehenden Lösung in regelmäßigen Zeitabständen mikroanalytisch verfolgt.

Für die geplanten Löslichkeitsuntersuchungen war die sichere Kenntnis des Stabilitätsbereiches der einzelnen Calciumphosphatstrukturen erforderlich. Die Kristallisationsreihe in acetathaltiger Pufferlösung

¹³ H. *Fleisch* und W. F. *Neuman*, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 996 (1960).

¹⁴ H. *Newesely*, Mh. Chem. **91**, 1020 (1960).

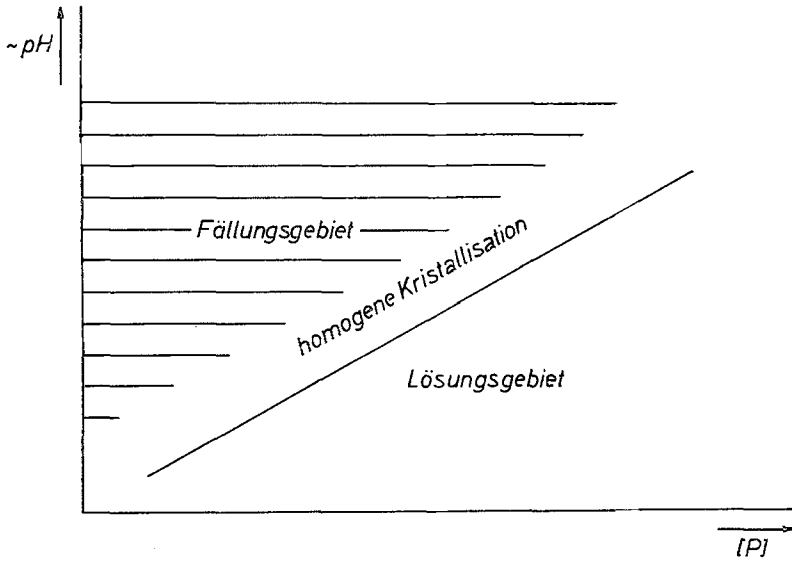


Abb. 1. Schema des Übersättigungsbereiches bei homogener Kristallisation

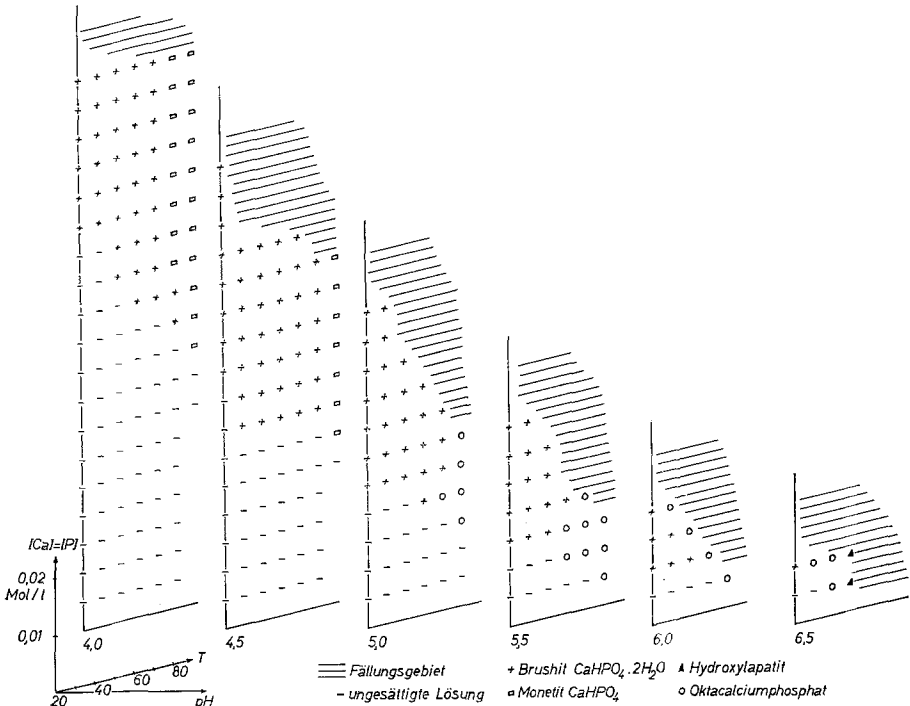


Abb. 2. Kristalltypenverteilung im pH/Temperatur/Konzentrations-Diagramm (homogene Kristallisation aus gepufferter Lösung)

sollte somit vor allem den Strukturtyp, der bei bestimmten pH-, Temperatur- und Konzentrationswerten in dem homogenen Medium stabil ist, erkennen lassen (Abb. 1).

Beim Übergang zu höheren Ionenkonzentrationen entstehen bei beiden Versuchsanordnungen Fällungsprodukte. Diese eigneten sich

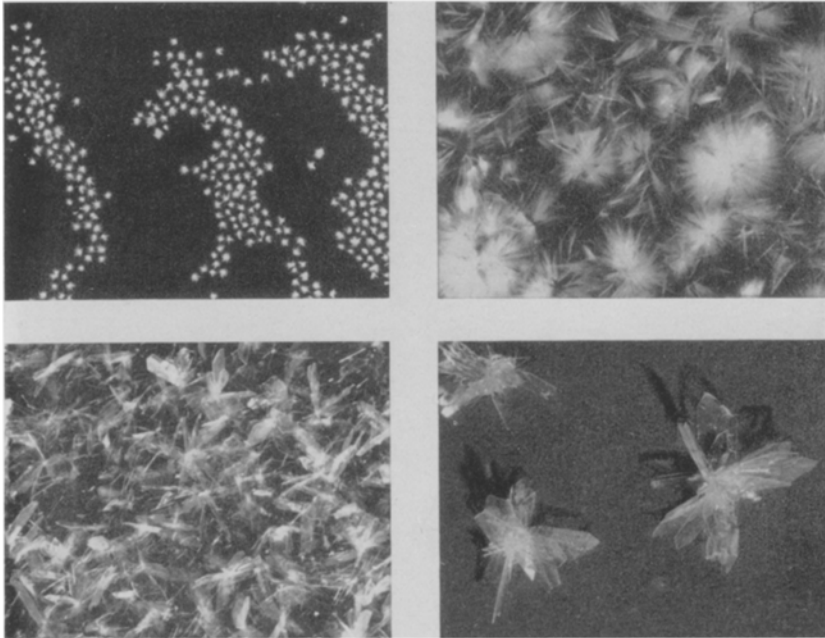


Abb. 3 (links oben) lichtopt. 2,2 : 1
 Abb. 4 (links unten) lichtopt. 1,9 : 1
 Abb. 5 (rechts oben) lichtopt. 2,0 : 1
 Abb. 6 (rechts unten) lichtopt. 2,0 : 1

Abb. 3—6. Brushit bzw. OCP-Kristalle, gebildet an der oberen Grenze (Abb. 3—4) sowie in der Mitte der homogenen Kristallisationsfläche. (Abb. 5—6)

weder für die angestrebten Löslichkeitsversuche noch für die eindeutige Identifizierung der festen Phase, da sie — obwohl auch sie zum Teil kristallinen Charakter hatten — doch nicht mit Sicherheit einheitlich zusammengesetzt sind.

Analysenverfahren: Ca konnte im Mikromaßstab sowohl flammenphotometrisch als auch durch Titration mit ÄDTA bzw. Oxalat/Permanganat bestimmt werden; die Meßbereiche ergänzten sich hierbei jeweils, so daß die Ergebnisse z. T. durch mehrere Analysenmethoden gesichert sind. Phosphat wurde durchwegs colorimetrisch bestimmt. Im Bereich von 5 bis 30 $\mu\text{g/ml}$ eignete sich am besten die Molybdat/Vanadat-Methode nach *Brabson*¹⁵, im

¹⁵ J. A. Brabson, R. L. Dunn, E. A. Epps jr., W. M. Hoffman und K. D. Jakob, J. Assoc. Offic. Agricult. Chem. **41**, 517 (1958).

Bereich von 0,4 bis 8 $\mu\text{g/ml}$ die Molybdänblau-Methode nach eigenen Modifikationen. Der pH-Verlauf wurde mit Glaselektroden (Einstabketten, Schott & Gen., Mainz) ermittelt. Strukturbestimmung der Feststoffe durch Pulveraufnahmen ($\text{CuK}\alpha$, Ni-Filter, Vergleichsaufnahmen nach¹⁶, bei Gemischen stets nach dem *Guinier*-Verfahren mit Kristallmonochromator).

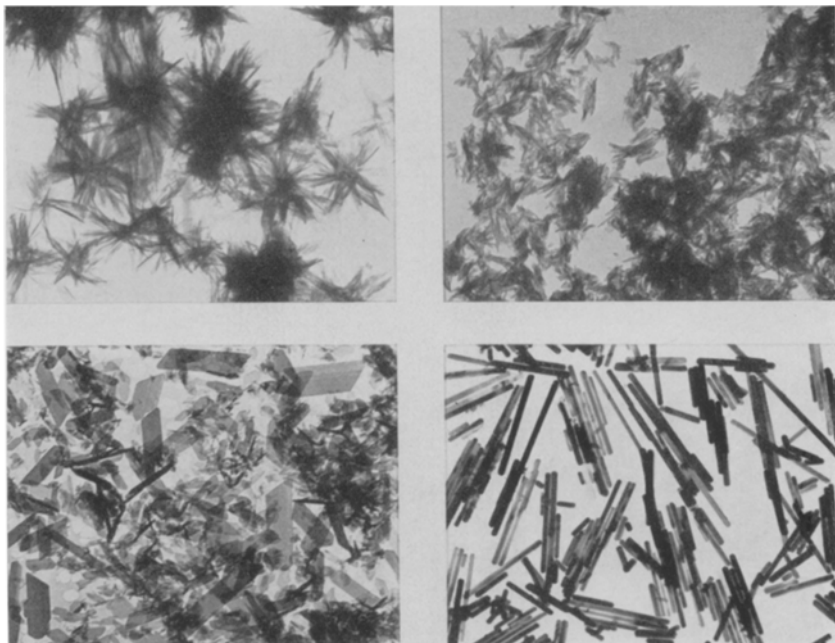


Abb. 7 (links oben) elektr.-opt. 15 000 : 1
 Abb. 8 (links unten) elektr.-opt. 15 000 : 1
 Abb. 9 (rechts oben) elektr.-opt. 15 000 : 1
 Abb. 10 (rechts unten) elektr.-opt. 7 200 : 1

Abb. 7—8. Fällungsformen aus gepuffertem Lösung (25° — 50°)
 Abb. 9. Rekrystallisiertes Fällungsprodukt
 Abb. 10. *HA*-Kristalle (hydrothermal gebildet)

Die Ergebnisse der 1. Versuchsreihe: Unter den Bedingungen der homogenen Kristallisation der Calciumphosphate aus Pufferlösungen (s. pH/Temperatur/Konzentration-Diagramm, Abb. 2) können sich als feste Phasen Brushit, Oktacalciumphosphat und Monetit abscheiden; Hydroxylapatit wurde nur im Fällungsgebiet gefunden. Die Übersättigung der Lösungen an Calcium und Phosphat ist so gering gehalten, daß sich die Kristallkeime erst nach Stunden oder Tagen aus dem homogenen Medium bildeten. Insbesondere die Bildung von Brushit erfolgt bei diesen Bedingungen nur allmählich.

Brushit, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ entsteht im gesamten pH-Bereich von 4,0 bis 6,0, die Verbindung wird jedoch oberhalb $\text{pH} = 6,3$ schon bei

¹⁶ H. Newesely, Fortschr. chem. Forsch., im Druck.

physiologischen Bedingungen (Temp. $\sim 40^\circ$) in *Oktacalciumphosphat* $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (*OCP*) umgewandelt. Zwischen $\text{pH} = 5,0$ und $6,0$ erfolgt diese Umsetzung erst bei höheren Temperaturen ($60\text{--}70^\circ$). Die Existenzbedingungen des *OCP* umfassen nach dem pH /Temperatur/Konzentration-Diagramm (Abb. 2) den pH -Bereich $5,0$ bis $7,0$ und den Temperaturbereich von 30° bis 70° .

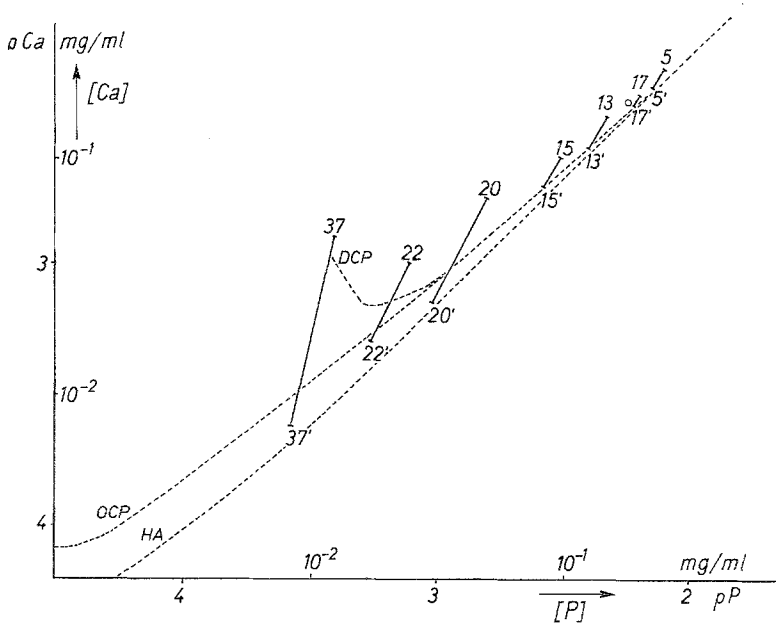


Abb. 11. Löslichkeitsisotherme bei 25° nach⁴ und Löslichkeitskonzentrationen gefällter Calciumphosphate bei 25° . Homogenfällung aus ungepufferter Lösung (Ausgangs- und Endkonzentration der Lösungsphase)

Monetit, CaHPO_4 , wurde in dieser Versuchsreihe nur selten gefunden; die Bildungsbedingungen schließen sich an die des *OCP* gegen niedrigere pH -Werte ($\text{pH} \leq 4,5$), an die des Brushit gegen höhere Temperaturen ($\geq 60^\circ$) an.

Der kristallographische Habitus der bei den homogenen Kristallisationsansätzen entstandenen Bodenkörper entspricht wohlausgebildeten Aggregaten von Kristallbüscheln und sphärolithartig angeordneten Kristallblättchen (Abb. 3—6) aus *OCP* bzw. Brushit; die Größe der Einzelindividuen war bei den Serien allerdings ziemlich unterschiedlich, sie nahm gegen die höheren und gegen die niedrigeren Konzentrationen auch innerhalb des homogenen Bereichs ab. Stets waren jedoch die Interferenzen der Debyeogramme ausgezeichnet und eindeutig zu interpretieren. Die stöchiometrische Zusammensetzung entsprach in den

Grenzen der analytischen Fehlerbreite der theoretischen Zusammensetzung.

Hydroxylapatit (HA) deutete sich unter den Bedingungen dieser Versuchsreihe als Homogenfällung in der rechten unteren Ecke des dreidimensionalen Diagramms ($\text{pH} = 6,5$; 40°) als Bodenkörper an. Es fiel jedoch auch unter diesen Bedingungen, die dem Gleichgewicht des Kristall-

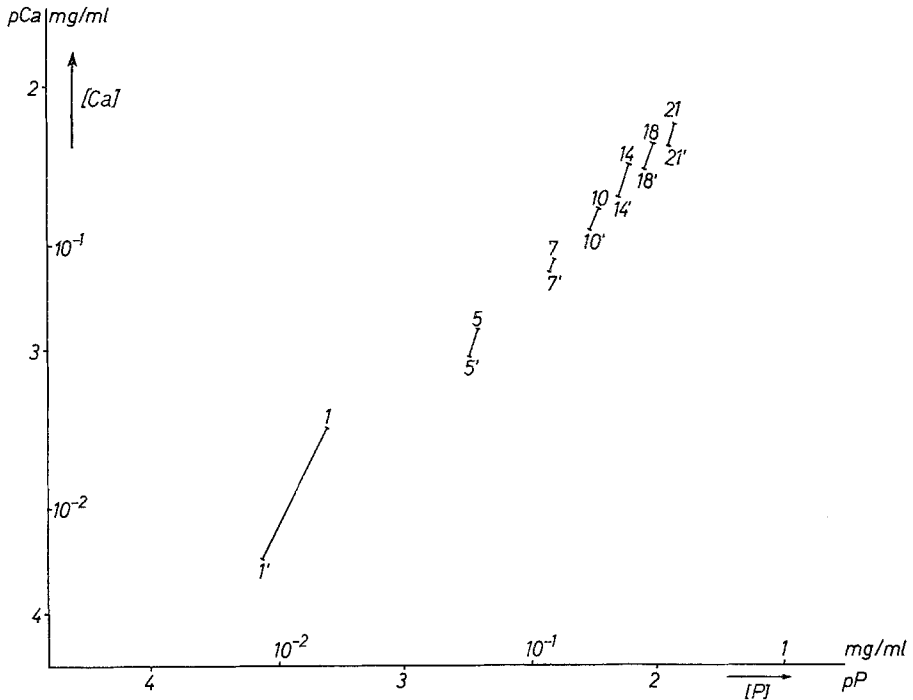


Abb. 12. Homogenfällung bei 50° (analog Abb. 11)

wachstums nahekommen sollten, nur ein äußerst feindisperses, flockiges Material an (s. elektronenmikr. Abb. 7). Zudem ist dieses Gebiet der Homogenfällung im unteren Temperaturbereich enger begrenzt; insbesondere bei geringer Überschreitung der Konzentrationsgrenze entstehen Fällungsprodukte völlig uneinheitlicher Zusammensetzung (Gemische von *OCP*-Kristallen und morphologisch nicht bestimmbar Calciumphosphatniederschlägen, (siehe elektronenmikr. Abb. 8). Mikromorphologisch einheitliche Fällungsprodukte ergeben sich erst im oberen Temperaturbereich des Diagramms ($\geq 80^\circ$) auch außerhalb des homogenen Gebietes bei längeren Reaktionszeiten (elektronenmikr. Abb. 9). Der ideale Habitus von *HA*-Einkristallen (s. elektronenmikr. Abb. 10 — hydrothermal gebildeter Apatit) wird jedoch nicht erreicht.

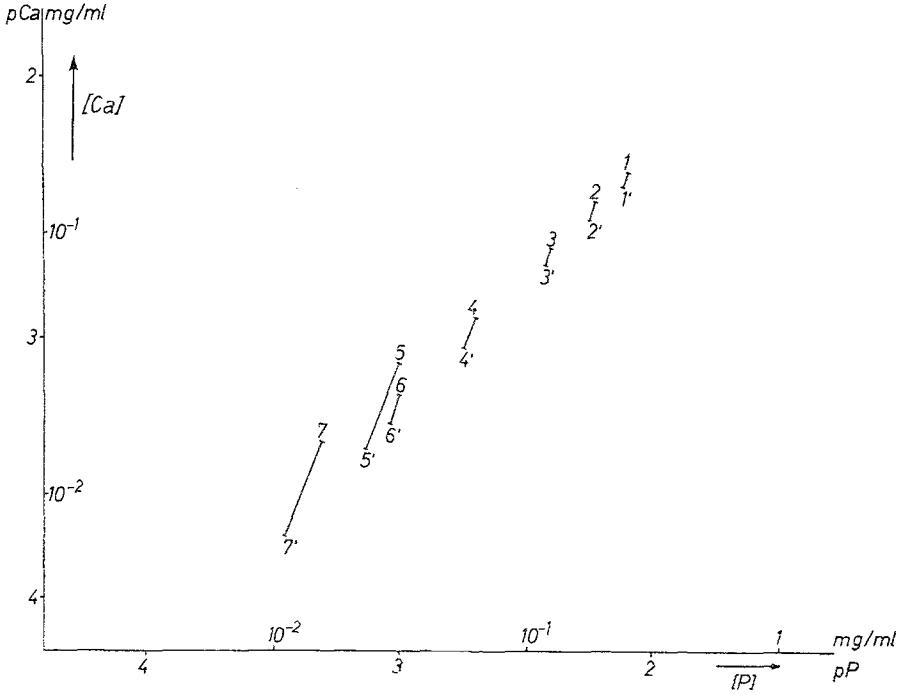


Abb. 13. Homogenfällung bei 80° (analog Abb. 11)

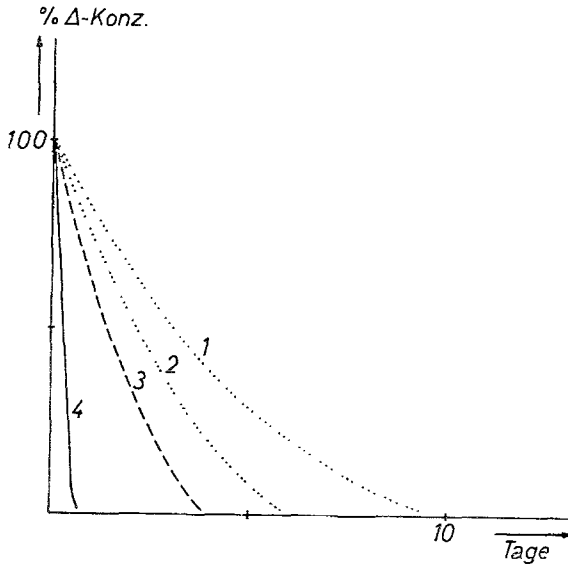


Abb. 14. Konzentrationsabnahme der Mutterlaugen (% bezogen auf die Ausgangskonzentrationen)
1. Brushit (25°); 2. apatitähnliches Fällungsprodukt (25°); 3. dgl. 50°; 4. dgl. 80°

Es ergab sich aus den Meßwerten des pH/Temperatur/Konzentrations-Diagramms in Pufferlösung ein Überblick für die entsprechenden Ansätze der 2. Versuchsreihe in den reinen Lösungen mit der Einschränkung der Veränderung der Ionenstärke der Lösungen sowie des Wegfallens der Komplexbildung mit dem Acetat-Ion.

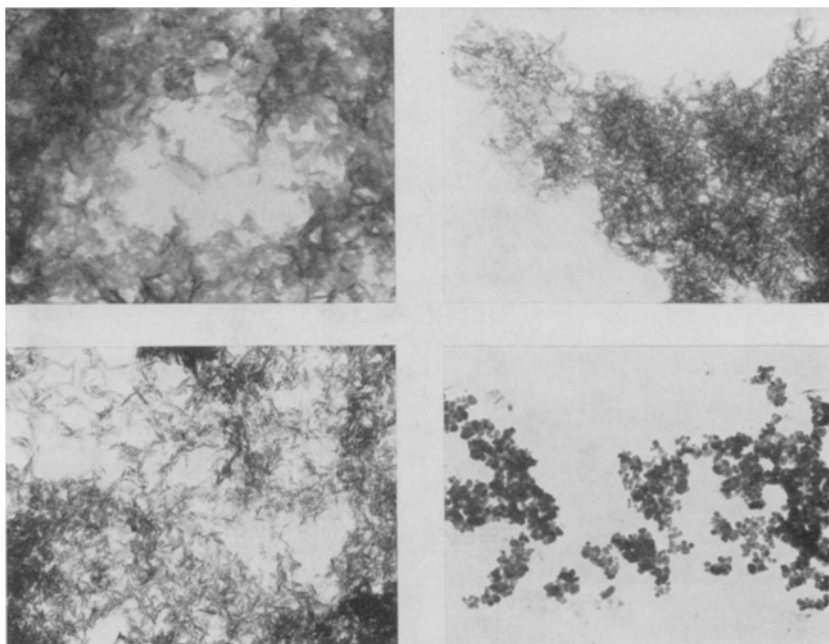


Abb. 15 (25°, links oben) elektr.-opt. 20 000:1
 Abb. 16 (50°, links unten) elektr.-opt. 20 000:1
 Abb. 17 (80°, rechts oben) elektr.-opt. 20 000:1
 Abb. 18 (rechts unten) elektr.-opt. 20 000:1

Abb. 15.—17. Produkte der Homogenfällung aus ungepufferter Lösung (25°, 50°, 80°
 Abb. 18. Durch Glühen umgewandeltes Fällungsmaterial

Bei diesen Ansätzen konnte nun der pH-Wert nicht mehr durch einen Fremd-puffer vorgegeben werden, sondern er stellte sich nach dem gewählten Säure/Base-Verhältnis $[H_3PO_4 : Ca(OH)_2]$ ein.

Die Ergebnisse der Versuchsserien in diesem System sind schematisch in Diagrammen für 25° (Abb. 11), 50° (Abb. 12) und 80° (Abb. 13) zusammengestellt. Die Gebiete homogener Fällung sind jeweils scharf sowohl gegen die Seite der ungesättigten Lösung als auch gegen die Seite der Fällung aus stärker übersättigter Lösung abgegrenzt. Sie sind auch hinsichtlich der Strukturtypen (Brushit, bzw. *OCP* und *HA*) deutlich voneinander abgesetzt. Die Einstellung des Endpunktes der Abscheidung der festen Phase wurde durch regelmäßige Gehaltsbestimmung

gen der Lösungen verfolgt; im Diagramm (Abb. 14) ist die Gehaltsabnahme relativ zur Ausgangskonzentration in Prozenten ausgedrückt.

Bei längerem Stehen (> 2 Wochen) veränderten sich die Konzentrationswerte zum Teil in nicht reproduzierbarer Weise; den Diagrammen ist stets der Minimum-Wert der Konzentrationsverschiebung zugrundegelegt.

Mikromorphologisch lassen die röntgenographisch als „Apatit“ identifizierten Bodenkörper auch dieser 2. Versuchsserie nur eine unzureichende Kennzeichnung zu. Die elektronenmikr. Abbildungen insbesondere der bei 20° — wenn auch aus homogener Lösung — entstandenen festen Phase zeigten ausschließlich Anteile ohne definierte äußere Gestalt (Abb. 15) und auch die entsprechenden Abbildungen der Fällungsprodukte bei 50° und 80° lassen lediglich eine geringe Differenzierung flächenhafter Elemente erkennen (elektronenmikr. Abb. 16 und 17). Selbst der nach mehrstündigem Glühen der isolierten Substanzen erfolgte Rekristallisationsfortschritt [teilweise Umwandlung zu $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ bzw. $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ¹] ergibt keine Vervollkommnung des morphologischen Habitus (elektronenmikr. Abb. 18).

II. Diskussion des Löslichkeitsverhaltens gefällter Salze

Bei der Prüfung der vorliegenden Untersuchungsergebnisse und beim kritischen Vergleich mit den zitierten Literaturangaben stellten sich hinsichtlich des Verhaltens der schwerlöslichen Calciumphosphate bzw. allgemein: ähnlicher schwerlöslicher Salze in wäßrigem Lösungsmedium, eine Reihe von Fragen als Voraussetzung für die Berechnung des Löslichkeitsproduktes, d. h. für die Konstanz des Zahlenwertes:

1. Lag die formulierte Verbindung (z. B. *HA*, *OCP*) tatsächlich vor?
2. Änderte sie ihre Zusammensetzung durch Sekundärreaktionen?
3. Unter welchen Bedingungen steht sie im Gleichgewicht mit ihrer Lösung?

Die Bedingungen, die zur Kristallisation der schwerlöslichen Calciumphosphate *HA* und *OCP* führen, erwiesen sich auch im homogenen Medium als sehr eng begrenzt; *OCP* hat als Existenzgebiet die schmale Zone zwischen dem Zersetzungsgebiet von Brushit und dem Fällungsgebiet, während der Existenzbereich des *HA* unter den geforderten homogenen Bedingungen so nahe an das Fällungsgebiet heranrückt, daß die Verbindung auch im gepufferten System in reiner Form nicht faßbar ist.

Im ungepufferten System konnten unter den experimentellen Voraussetzungen der zweiten Versuchsreihe weder *OCP* noch *HA* von stöchiometrischer Zusammensetzung dargestellt werden; es entstanden vielmehr die — aus der Literatur und früheren Versuchen zur Ge-

nüge bekannten — Fällungsprodukte mit Ca/P-Werten zwischen 1,3 und 1,7.

Der strukturelle Aufbau derartiger Substanzen¹⁶ ist eingehend untersucht worden; bei geringen Abweichungen von der *OCP*-Zusammensetzung wurde eine Variation der Schichtenabfolge zugunsten der calciumreicheren Schichten beobachtet, bei einer apatit-ähnlichen Ca/P-Relation ($1,6 \leq \text{Ca/P} < 1,67$) können die Abweichungen durch Fehlstellen im Apatitgitter — bei der Substitution von Calcium durch Protonen treten diese mit Phosphat- bzw. Hydroxylgruppen zusammen, es liegen sodann im Gitter auch einzelne HPO_4^{2-} -Ionen sowie Wassermoleküle vor — bedingt sein. Bei diesen beiden Typen von stöchiometrischer Zusammensetzung wären Gleichgewichtsmechanismen beim Wachstumsvorgang deshalb nicht grundsätzlich ausgeschlossen. Bei größeren Divergenzen ($1,33 \leq \text{Ca/P} \leq 1,67$) liegt stets ein Fällungsvorgang zugrunde, bei dem elektrostatisch nicht voll abgesättigte Calciumphosphatkomplexe zu clusterförmigen Partikeln mit kolloiden Eigenschaften zusammentreten. Gelegentlich, insbesondere im sehr stark verdünnten Bereich, nimmt das Ca/P-Verhältnis auch unter diesen Fällungsbedingungen zufällige Werte $\geq 1,67$ an.

Bei Mischungen sind natürlich die Phasen maximaler Löslichkeit löslichkeitsbestimmend.

Die Calciumhydrogenphosphate kristallisierten im gepufferten und ungepufferten System gleichermaßen — für die vorliegende Problemstellung ist dies jedoch ohne Belang.

Näheren Aufschluß über die tatsächlichen Reaktionsverhältnisse gibt Abb. 11 bzw. Tab. 1. Es sind hier aus einer größeren Anzahl von Ansätzen der zweiten Versuchsserie bei 25° jene ausgewählt und mit ihrer Ausgangs- und Endkonzentration festgehalten, die den Gleichgewichtsbedingungen am nächsten kamen (Ansätze mit geringster Übersättigung). Eingezeichnet sind außerdem die von *Brown* berechneten Löslichkeitsisothermen⁴ bei 25° für die Kristallformen von *HA*, *OCP* und Calciumhydrogenphosphat (die Linien stellen die [Ca]- und Gesamt-[P]-Konzentrationen in Lösungen mit den entsprechenden Bodenkörpern dar, bezogen auf ihre Aktivitätsprodukte $3,55 \cdot 10^{-56}$ bzw. $1,25 \cdot 10^{-47}$ bzw. $2,77 \cdot 10^{-7}$).

Der Endpunkt des Reaktionsverlaufs der Ansätze 20, 22 und 37, die durch ihr Pulverdiagramm als apatitähnlich erkannt sind, liegt nicht auf der Löslichkeitsisotherme der Kristallform, sondern zwischen *HA* und *OCP* (dieser Befund stimmt mit den analytischen Daten in Tab. 1 gut zusammen).

Die Endpunkte der Reaktionen 5, 13, 15, 17 liegen — da die Substanzen als $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ gut kristallisierten — erwartungsgemäß auf der Lösungsisotherme von Brushit.

Tabelle 1—3. Analysendaten für Lösungskonzentrationen und Zusammensetzung der zugehörigen Fällungsprodukte der Versuchsserien II (bei 25°, 50° und 80°), die Zahlenwerte sind den Abb. 11, 12 und 13 zugrundegelegt)

Tabelle 1 (25°)

Ansatz Nr.	[Ca _{Lsg.}] (Ausgangskonz.) pCa	[Ca _{Lsg.}] (Endkonz.) mMol/l	[P _{Lsg.}] (Ausgangskonz.) pP	[P _{Lsg.}] (Endkonz.) mMol/l	pP	pH	Ca/P (Niederschlag)
37	0,80	0,24	3,10	0,50	3,30	6,85	1,58
22	1,00	0,50	3,00	1,00	3,00	6,38	1,63
20	1,75	0,73	2,76	2,00	2,70	6,17	1,34
15	2,50	2,07	2,60	4,00	2,40	6,23	1,00
13	3,60	2,71	2,44	6,00	2,22	5,78	1,01
17	4,30	4,14	2,37	8,00	2,10	5,70	1,02
5	5,50	4,66	2,26	10,00	2,00	5,28	1,01

Tabelle 2 (50°)

1	0,50	0,16	3,30	0,50	3,30	6,20	1,53
5	1,20	0,94	2,92	2,00	2,70	5,60	1,33
7	2,20	1,96	2,66	4,00	2,40	5,17	1,45
10	3,40	2,82	2,47	6,00	2,22	4,97	1,63
14	5,00	3,74	2,30	8,00	2,10	4,70	1,70
18	6,00	4,79	2,22	10,00	2,00	4,65	1,50
21	7,00	5,91	2,15	12,00	1,92	4,60	1,80

Tabelle 3 (80°)

7	0,40	0,19	3,40	0,50	3,30	5,60	1,53
6	0,60	0,47	3,22	1,00	3,00	5,20	1,70
5	0,80	0,37	3,10	1,00	3,00	5,35	1,58
4	1,20	0,92	2,92	2,00	2,70	4,95	1,33
3	2,20	1,91	2,66	4,00	2,40	4,63	1,44
2	3,30	2,82	2,48	6,00	2,22	4,45	1,61
1	4,30	3,80	2,37	8,00	2,10	4,35	1,75

Im Diagramm 25° ist weiters der von *D'Ans* ermittelte Umwandlungspunkt U_1 von Brushit und *HA*, der nach¹⁷ auch von einem Mischungsbereich *HA/Brushit* berührt wird, vermerkt ($pCa = 2,395$, $pP = 2,125$). Dieser Mischbereich wurde erstmals von *Kurmies*¹⁸ eingehend untersucht und hat sich inzwischen als selbständige Phase Oktacalciumphosphat^{1, 19} identifizieren lassen, so daß U_1 im vorliegenden Diagramm etwas zu hoch liegt. Insbesondere die Lage der berechneten Löslichkeitsisothermen verdeutlichen diesen Hinweis und schließen, da sie sich auf eingestellte Kristallisationsgleichgewichte beziehen, Übersättigungseffekte aus.

Für 50° und 80° liegen systematische Untersuchungen über das Lösungs-gleichgewicht der kristallisierten Formen noch nicht vor. Die Endpunkte der Konzentrationsverschiebung bzw. der Verlauf ihrer Verbindungslinien deuten jedoch darauf hin, daß die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit nur gering ist. Die Löslichkeit der Ansätze bei 50° und 80° — sämtliche mit Apatitstruktur, wobei die stöchiometrische Zusammensetzung allerdings auch hier in keinem Falle den idealen Wert von 1,67 erreichte — nimmt für die vergleichbaren (verdünnten) Ansätze 1' (50°) und 5'—7' (80°) dieselben Ca/P-Relationen an wie im Falle der bei 25° entstandenen Substanzen 20', 22' und 37'.

Die Löslichkeitsisotherme für Calciumhydrogenphosphat zieht sich erwartungsgemäß (s. Abb. 12, vgl. Abb. 11) bei den höheren Temperaturen zurück, so daß die Löslichkeitswerte der Substanzen 5'—21' (50°) und 1'—4' (80°) — entsprechend ihrer Struktur — bereits den Löslichkeitsbereich der *OCP/HA*-Phase erreichen.

In Übereinstimmung mit der nicht-stöchiometrischen Zusammensetzung der Substanzen ist gegen die Einstellung eines wirklichen Phasengleichgewichtes auch rein morphologisch einzuwenden, daß die zugehörigen elektronenmikr. Abbildungen signifikante Veränderungen der — allerdings wenig differenzierten — Formelemente erkennen lassen (z. B. Abb. 16 und 17), die als Rekristallisationserscheinung (als Sekundärreaktionen) aufzufassen sind.

Kurz zusammengefaßt, zeigten die vorliegenden Versuche, daß die Löslichkeit der schwerlöslichen Calciumphosphate in gefällter Form — obwohl unter homogenen Bedingungen gebildet — nicht durch eindeutige, konstante Zahlenwerte erfaßt, sondern nur als im Bereich zwischen den Werten für *OCP* und *HA* liegend abgeschätzt werden kann. Die idealen Löslichkeitswerte lassen sich hingegen nur bei jenen Bedingungen messen, die Kristallisationsgleichgewichte der entsprechenden Phasen bedeuten.

Hinsichtlich der Anwendbarkeit des Löslichkeitsprodukt-Prinzipes auf Fällungssysteme der beschriebenen Art fehlt also zunächst die Voraus-

¹⁷ *J. D'Ans* und *R. Knütter*, *Angew. Chem.* **65**, 578 (1953).

¹⁸ *B. Kurmies*, *Die Phosphorsäure* **13**, 57 (1953).

¹⁹ *W. E. Brown*, *J. Lehr*, *J. Smith* und *A. Frazier*, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 5318 (1957).

setzung einer formelmäßig faßbaren stöchiometrischen Zusammensetzung des Bodenkörpers, um überhaupt die Definitionsgleichung formulieren zu können. Häufig wird zwar durch eine Bruttoformel mit einer gewissen „Variationsbreite“, also z. B. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ für gefälltes Material oder für die den Fällungsprodukten grundsätzlich analogen Knochensalze, diese Voraussetzung wenigstens formal zu erfüllen versucht. Exakt bestimmt ist damit nichts, da die Struktur eines „Tricalciumphosphates“ unter den zugrundeliegenden Bedingungen nicht existenzfähig ist²⁰. Entsprechende Berechnungen der Analysenwerte der vorliegenden Kristallisationsfällungen erwiesen die Inkonstanz solcherart berechneter „Löslichkeitsprodukte“. Die Löslichkeitskonstante sollte aber ihrerseits als Bestätigung des Lösungsgleichgewichtes dienen!

Wir beschränkten uns daher bei der Festlegung der Löslichkeit auf Konzentrationsangaben und den Vergleich von Konzentrationswerten, nachdem die unumgängliche Forderung der Bedingungen des Phasengleichgewichts auch bei der Abscheidung der festen Phase aus homogener Lösung unerfüllt blieb. Nur wenn durch Sekundärreaktionen (Rekristallisation durch fortgesetzte Hydrolyse bei erhöhter Temperatur) die Gitterordnung des *HA* durchwegs erreicht wird — für die Fällungsbedingungen selbst kommt dies nicht in Betracht — oder wenn durch geeignete Hydrolysebedingungen die Stufe des *OCP* eingestellt wird, sind die Voraussetzungen für die thermodynamische Gleichgewichtsberechnung des Löslichkeitsproduktes für Hydroxylapatit bzw. Oktacalciumphosphat gegeben.

²⁰ E. Hayek und H. Newesely, Mh. Chemie **89**, 88 (1958).