

# Thermische Umwandlungsreaktionen der Calciumhydrogenphosphate und des Oktacalciumphosphats

(Papierchromatographische Untersuchungen)

Von

**H. Newesely\***

(Eingegangen am 24. Dezember 1966)

Nachdem infrarotspektroskopische Untersuchungen der Pyrolyse von Oktacalciumphosphat eine Pyrophosphatbildung bei wesentlich niedrigerer Temperatur, als bisher für Hydrogenphosphate beschrieben worden war, erfaßten, konnten mit Hilfe der papierchromatographischen Auftrennung thermisch umgesetzter Reaktionsprodukte des Calciumphosphatsystems die bei den Umsetzungen entstandenen Anteile von Polyphosphaten verschiedenen Kondensationsgrades abgeschätzt werden.

Die differenzierte Reaktionsfähigkeit des Hydrogenphosphat-Ions in der Koordination der einzelnen Calciumphosphatstrukturen konnte mit diesen Ergebnissen geklärt werden; Folgerungen hieraus sind hinsichtlich der Zusammensetzung biologischer Hartsubstanzen von Bedeutung; außerdem ermöglichen sie Aussagen über das chemische Verhalten des Hydrogenphosphat-Ions in Gegenwart basischer Komponenten bei Festkörperreaktionen.

Infrared spectroscopical investigations of the pyrolysis of octocalcium phosphate have shown a formation of pyrophosphates at much lower temperatures than has so far been described for hydrogen phosphates. By means of paper chromatography it was possible to estimate the relative amounts of polyphosphates, which are formed in pyrolytic reactions, and differing in their degree of condensation.

These results explain the varying activities of the hydrogen phosphate ion in coordination with particular calcium phosphate

---

\* Unter Mitarbeit von *Maja Schemmerling*. 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.

structures. Consequences thereof are of importance in regard to biological hard tissues. In addition, some statements concerning the chemical behaviour of the hydrogen phosphate ion in solid state reactions, and in presence of basic components can be made.

Seit unseren ersten Beobachtungen<sup>1</sup> über das Dehydratationsverhalten von Oktacalciumphosphat (*OCP*) —  $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  — hat sich das Interesse der Strukturforschung und in zunehmendem Maße auch jenes der Biochemie dieser Verbindung zugewendet: die bisher durch die Formulierung „nichtstöchiometrischer Hydroxylapatit“, „Carbonatapatit“ usw. nur unbefriedigend beantwortete Frage nach der chemischen Natur der anorganischen Substanz in Zahn und Knochen konnte auf der Grundlage der *OCP*-Struktur einen Ansatz zur Klärung finden.

Ausgehend von den Beobachtungen Browns<sup>2</sup> über das Vorliegen einer feinen Zwillingslamellierung bei manchen *OCP*-Kristallen folgerten wir aus der Form der Reflexe von Weissenbergaufnahmen dieser Kristalle eine Realstruktur von *OCP*, bzw. von *OCP*-ähnlichen Übergangsphasen zu Hydroxylapatit<sup>3</sup>, die durch Variationen der regelmäßigen Abfolge von 5/3 und 3/3 Calciumphosphatschichten parallel {100} zu einer calciumreicheren, d. h. apatitähnlichen Zusammensetzung führen kann\*. Die Modellvorstellung der „multi-layered complexes“ von Brown<sup>4</sup> ist hiermit in guter Übereinstimmung.

Aus biochemischer Sicht ist bemerkenswert, daß *OCP* im reinen wässrigen Medium im physiologischen pH-Bereich die stabile Calciumphosphatstruktur darstellt; die Struktur der Mineralsubstanz in den harten Geweben wird darüber hinaus durch die Reaktionen von Nebenbestandteilen bestimmt: Die bezeichnete schichtenweise Umwandlung wird z. B. durch Spuren von Fluorid außerordentlich begünstigt<sup>5</sup>. Die Interpretation des Carbonatgehaltes der biologischen Calciumphosphate als Bestandteil von *OCP*-ähnlichen Reaktionsprodukten<sup>6</sup> nähert die in vitro faßbaren Merkmale jenen der natürlichen Substanz.

Der Hydratationszustand von *OCP* bzw. von Mischphasen aus *OCP* und *HA* steht in engem Zusammenhang zu diesen Ergebnissen der Strukturforschung. Das Kristallgitter von *OCP* in der idealen Form bietet

\*  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ , Hydroxylapatit (*HA*);  $\text{Ca/P} = 5 : 3$ ,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , Calciumhydrogenphosphat (Brushit);  $\text{Ca/P} = 3 : 3$ .

<sup>1</sup> E. Hayek, H. Newesely, W. Hassenteufel und B. Krimer, Mh. Chemie **91**, 249 (1960).

<sup>2</sup> W. E. Brown, J. P. Smith, J. R. Lehr und A. W. Frazier, Nature [London] **196**, 1048 (1962).

<sup>3</sup> H. Newesely, Mh. Chem. **95**, 94 (1964).

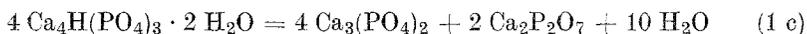
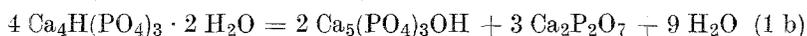
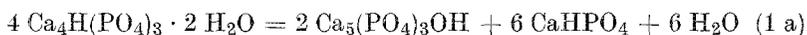
<sup>4</sup> W. E. Brown, Internat. Sympos. London, Ed. M. V. Stack und R. W. Fearnhead, Bristol 1965.

<sup>5</sup> H. Newesely, Archs. Oral Biol., Suppl., **5**, 174 (1961).

<sup>6</sup> E. Hayek, H. Konetschny und E. Schnell, Angew. Chem. **78**, 679 (1966).

Raum für 10 Moleküle Wasser pro Elementarzelle =  $4 \text{ Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{aq}$ . Aus dem Dehydratationsverhalten folgt, daß davon 8 Moleküle stärker gebunden sind als die übrigen Moleküle Wasser; darüber hinaus ließ die analytische Untersuchung des Wassergehaltes lufttrockener Kristalle (9,7%, theoretisch 11,0%, entsprechend 10 Molekülen in der Elementarzelle +  $1 \text{ H}_2\text{O}$  durch Pyrolyse<sup>7)</sup> fast stets ein Wasserdefizit, bezogen auf diese ideale Elementarzelle, erkennen. Es handelt sich bei diesen  $2 \text{ H}_2\text{O}$  um die in dem Mittelkanal (s. Strukturschema in<sup>3)</sup> lokalisierten, sehr beweglichen Moleküle, denen offensichtlich zeolithische Eigenschaften zugeschrieben werden können und die wir deshalb dem eigentlichen Hydratationsanteil nicht zuzählen.

Bei Erwärmung bzw. Glühprozessen ( $100^\circ$  bis  $700^\circ$ ) werden die im Gitter gebundenen 8 Wassermoleküle allmählich abgegeben; außerdem erfolgt Wasserabspaltung durch thermische Umwandlungsreaktionen des Hydrogenphosphatanteils. Die Einzelschritte der Pyrolyse des *OCP* bei steigenden Temperaturen, d. i. die Reaktion der 3/3-Schichten der Elementarzelle untereinander sowie mit 5/3-Schichten werden durch folgende Reaktionen (hier je auf 1 Elementarzelle bezogen) erläutert<sup>1</sup>:



Orientierende Experimente ließen jedoch erkennen, daß die thermische Umsetzung der *OCP*-Schichtfolgen nicht genau nach dem Schema mechanischer Mischungen von Calciumhydrogenphosphat und Hydroxylapatit reagierte.

*Fowler* et al. deuteten die Möglichkeit zur Erfassung der Reaktionsmechanismen durch die Prüfung der IR-Absorption bei definierten Reaktionspartnern an<sup>8</sup> und konnten letztthin durch die Kombination der Ergebnisse von chemischen Analysen, Thermoanalyse und IR-Messungen zu quantitativen Aussagen gelangen<sup>9</sup>: ein Maximum für Diphosphatbildung aus *OCP* ergibt sich bei  $500^\circ$ , doch erreicht der Gehalt nicht den aus (1 b) geforderten Wert. Die Bestimmung des *OCP*-Anteiles bzw. des  $\text{HPO}_4$ -Anteiles in Mischphasen durch die Analyse der pyrolytisch entstandenen Diphosphatkonzentration bleibt daher problematisch.

Für die Untersuchung der Calciumphosphate in biologischer Umgebung ergibt sich als weitere Komplikation die Existenz von Diphosphaten

<sup>7</sup> *H. Newesely*, Fortschr. chem. Forsch. **5**, 688 (1966).

<sup>8</sup> *B. O. Fowler, E. C. Moreno* und *W. E. Brown*, J. Dent. Res. **43**, 752 (1964).

<sup>9</sup> *B. O. Fowler, E. C. Moreno* und *W. E. Brown*, Archs. Oral Biol. **11**, 477 (1966).

nicht pyrolytischen Ursprungs in den frischen Hartgeweben<sup>10</sup>. Als empfindlichste Nachweismethode für geringe Konzentrationen von Polyphosphat neben Orthophosphat als Hauptbestandteil hatte sich bei diesen Analysen die Papierchromatographie nach *Thilo*<sup>11</sup> bewährt.

Unsere weiteren Versuche sollten daher die bei den thermischen Reaktionen im System Orthophosphat/Diphosphat (Ca-salze) auftretenden Nebenreaktionen überprüfen und insbesondere die untere Schwelle der thermischen Vorgänge erfassen.

Tabelle 1.  $R_F$ -Werte der Polyphosphate unter den angegebenen Bedingungen (saures Laufmittel)\*

Komponente	Synth. Testverb.	Produkte d. therm. Umwandlung	
Orthophosphat	$\text{PO}_4^{3-}$	0,77	$0,70 \pm 0,02$
Diphosphat	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	0,48	$0,50 \pm 0,03$
Triphosphat	$\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$	0,38	$0,40 \pm 0,03$
Tetraphosphat	$\text{P}_4\text{O}_{13}^{6-}$	0,28	$\sim 0,3$
Metaphosphate	$\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$	0,18	$\sim 0,2$
	$\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$	0,10	

\* Die  $R_F$ -Werte sind nur reproduzierbar, wenn Temperaturschwankungen oder Veränderungen der Lösungsmittelzusammensetzung vermieden werden. Auch können geringe Schwankungen auftreten, je nachdem ob ein Phosphat für sich allein oder im Gemisch von Phosphaten mit benachbartem  $R_F$ -Wert vorliegt. Im letzteren Fall treten manchmal kleine Verdrängungseffekte auf, die jedoch nur in seltenen Fällen die Identifizierungsmöglichkeiten durch die mitgelaufenen Reinsubstanzen beeinträchtigen<sup>11</sup>.

Es wurden mechanische Mischungen und Mischfällungen von Orthophosphaten und Diphosphaten bzw. Carbonat hergestellt und thermisch umgesetzt. Als Testsubstanzen wurden synthetische Präparate nach *Brown*<sup>12</sup> [ $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  — jeweils 2 Modifikationen —,  $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$  und  $\text{Ca}_3\text{H}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ] und nach *Thilo*<sup>11</sup> ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ) eingesetzt. Die Identifizierung dieser Substanzen erfolgte nach *Treadwell*<sup>13</sup> bzw. photometrisch durch Entfärben des  $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$ -Komplexes nach *Kolloff*<sup>14</sup> (Isolierung des Diphosphats nach *Jones*<sup>15</sup>).

<sup>10</sup> H. Newesely, J. Caries Res. **1** (1967), im Druck.

<sup>11</sup> E. Thilo, Angew. Chem. **77**, 1056 (1965); H. Grunze und E. Thilo, Sitzber. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Math. u. allg. Naturwiss. Nr. 5 (1953).

<sup>12</sup> E. H. Brown, J. R. Lehr, J. P. Smith und A. W. Frazier, J. agr. Food Chem. **10**, 214 (1962).

<sup>13</sup> W. D. Treadwell, Tab. und Vorsehr. zur quantit. Analyse, Wien 1947.

<sup>14</sup> R. H. Kolloff, H. K. Ward und V. F. Ziembra, Analyt. Chem. **32**, 1687 (1960).

<sup>15</sup> L. T. Jones, Ind. Engng. Chem. **14**, 536 (1942).

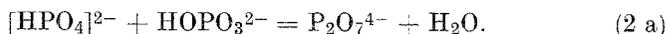
Die papierchromatographische Auftrennung der Polyphosphate wurde aufsteigend mit sauren Laufmittelmischungen (75 ml Isopropylalkohol, 25 ml 20proz. Trichloressigsäure, 0,3 ml 20proz. Ammoniak) auf Schleicher & Schüll-Papier 2040 a gew.<sup>11</sup> durchgeführt; Entwicklung mit Molybdat- und Metol/Sulfit-Lösungen<sup>16</sup>).

Die unlöslichen Calciumphosphate wurden mittels Ionenaustauschern (stark sauer, Merck 4765) in die entspr. Säuren umgesetzt bzw. sodann zu löslichen Salzen neutralisiert (2—6proz. Lösungen). Über Komplikationen beim Lösungsvorgang s.<sup>10</sup>.

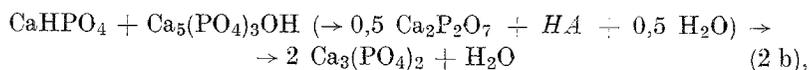
Literaturangaben über die papierchromatographische Auftrennung von Gemischen aus mehreren Komponenten<sup>11</sup> konnten mit unseren Testsubstanzen gut reproduziert werden (Tab. 1). Die Methode erwies sich als ein sehr empfindliches Nachweisverfahren für Spurenbestandteile: diese konnten noch als Anteil von 10<sup>-3</sup>% (bezogen auf die Konzentration der Testsubstanz) quantitativ abgeschätzt werden.

*Die Ergebnisse der papierchromatographischen Auftrennung der thermischen Reaktionsprodukte sind in Tab. 2 schematisch dargestellt.*

In Analogie zu den Umsetzungen im wässrigen Medium (z. B. mit entspr. schwerlöslichen Calciumsalzen<sup>6</sup>) sind diese Reaktionen als Neutralisationsvorgänge im festen Zustand — sei es innerkristalliner Basizitätsausgleich oder Dehydratation innerhalb der mechanischen Mischungen — aufzufassen, wobei PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, (HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) als Basen, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup> als Säuren wirksam sind. Die Reaktionen können zu verschiedenen Dehydratations- bzw. Neutralisationsstufen fortschreiten (z. B. für *OCP* formal durch die Gleichungen 1 a—1 c bezeichnet). Neutralisation und Dehydratation durch Pyrolyse entsprechen danach im Prinzip demselben Reaktionsschema: Das Hydrogenphosphation HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> vermag — je nach den Reaktionspartnern — sowohl als Base als auch als Säure zu wirken; die Dehydratation des CaHPO<sub>4</sub> unter Diphosphatbildung darf man daher in folgender Weise als eine Neutralisationsreaktion formulieren:



Diese Formulierung ist z. B. bei der thermischen Reaktion einer Mischung aus CaHPO<sub>4</sub> und *HA* interessant:



da nun in dieser Weise die Dehydratationsstufe dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt vorgelagert ist (im Chromatogramm bei 350° isoliert, s. auch die Versuche mit *OCP*).

Auswertungen der vorliegenden Papierchromatogramme erlauben folgende Hinweise in Details, wobei besondere Sorgfalt auf die Beobachtung der unteren Reaktionsschwelle gelegt wurde:

<sup>16</sup> T. Rössel, Z. analyt. Chem. **196**, 6 (1963); **197**, 333 (1963).

Tabelle 2. Schematische Übersicht der Polyphosphat-Kompo-  
Absteigende Intensitätsskala: sst, st, m, s, ss, 0 (m = vergleichbare Intensität  
Konstriktionspipetten nach *Thoma* (1 Skalenteil = 4  $\mu$ l):

Zusammensetzung der Ausgangssubstanzen	CaHPO <sub>4</sub>			CaHPO <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O			OCP		
	Papierchromatographische Auftrennung in die Komponenten								
nach Glühen bei °C	M	D	T	M	D	T	M	D	T
100	sst	0	0	sst	?	0			
110	sst	0	0	sst	ss	0			
120				sst	ss	0	sst	0	0
130							sst	0	0
140				sst	ss+	0	sst	?	0
150	sst	0	0				sst	ss	0
160				sst	s	0			
180				sst	s+	0	sst	s	0
200	sst	0	0	sst	m	ss			
250	sst	0	0	sst	m+	ss	sst	m—	0
300	sst	0	0						
	sst	st	0	sst	m	ss			
350	sst	m	0						
	st	sst	0	m	sst	ss*	sst	m	ss
400									
500							st	st	ss
600									
700									
800									
900									
1000									

\* Außerdem geringe Spuren von Tetra- sowie Metaphosphat.

### 1. CaHPO<sub>4</sub>, CaHPO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O

Das wasserfreie Salz (Monetit) und das Dihydrat (Brushit) von Calciumhydrogenphosphat unterscheiden sich grundsätzlich in ihrem pyrolytischen Verhalten; während Monetit ab 250° das Diphosphat in einer deutlich abgesetzten Reaktionsstufe abspaltet, ist der thermische

nenen bei thermischer Zersetzung von Calciumphosphaten der Testmischungen; + ... stärker als, — ... schwächer als) Dosierung mit Glühzeit: 2 Stdn. (obere Zeilen) bzw. 20 Stdn. (untere Zeilen).

Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + CaCO <sub>3</sub>			CaHPO <sub>4</sub> + CaCO <sub>3</sub>			CaHPO <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O + CaCO <sub>3</sub>			OCP + CaCO <sub>3</sub>		
Monophosphat (Orthophosphat, <i>M</i> ), Diphosphat (Pyrophosphat, <i>D</i> ), Triphosphat ( <i>T</i> )											
<i>M</i>	<i>D</i>	<i>T</i>	<i>M</i>	<i>D</i>	<i>T</i>	<i>M</i>	<i>D</i>	<i>T</i>	<i>M</i>	<i>D</i>	<i>T</i>
							sst	?		0	
							sst	s		0	
s	sst	0	sst	0	0	sst	s	0	sst	0	0
			sst	0	0				sst	ss	0
			sst	0	0				sst	ss	0
m	sst	0	sst	0	0				sst	s	0
			sst	0	0				sst	s	0
st	m	ss	sst	ss—	0				sst	m	0
			sst	st	0				sst	m—	0
			st	sst	0	s	st	ss*			
s	st	s	s	sst	0				st	st	0
			ss	sst	0				st	m—	0
s	sst	0									
s	sst	0									
			m	sst	0	s	sst	0	st	m	0
st	sst	0	st	sst	0	st	sst	0	sst	s—	0
			st	st	0	st	st	0	sst	0	0
sst	0	0	sst	m	0	sst	st	0	sst	0	0

Abbau des Hydrats Brushit durch eine allmähliche Zunahme an Diphosphat im Reaktionsprodukt von 100° an gekennzeichnet (Tab. 2, Spalten 1 und 2).

Die bei dieser auffällig niedrigen Temperatur beobachtete thermische Reaktionsfähigkeit des CaHPO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O, insbesondere auch der Unterschied zum pyrolytischen Verhalten des CaHPO<sub>4</sub>, läßt einen Zusammen-

hang zwischen der progressiven Neigung zu Diphosphatbildung und zwischen den Veränderungen der Gitterpositionen der Kristallbausteine in der Folge der Kristallwasserverluste vermuten\*. Der Struktur des Dihydrats liegt ein ausgeprägter Schichtgittertyp zugrunde —  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  kristallisiert isotyp mit  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , Gips, — in dessen Bindungsfeld Wasserstoffbrücken einen konstituierenden Anteil haben (vor allem als Bindungsvermittler zwischen den  $\{010\}$ -Schichten, dgl. unter Ein-schluß von  $\text{P—O—H}$ -Gruppen<sup>20</sup>).

Es scheint auch nach dem Erwärmen im unteren Temperaturbereich die Gitterordnung der Phosphatschichten (und teilweise der  $\text{H}_2\text{O}$ -Schichten) noch vorhanden zu sein, die Bindungen zwischen den Schichten sind aber progressiv mit dem Wasserverlust gelockert. Die Verzerrungen des Wasserstoffbrückenbindungsfeldes im gelockerten Gitter schwächen im gleichen Maße die Bindung der  $\text{O—H}$ -Liganden des P, die in der weiteren Folge nach (2) zu reagieren vermögen.

## 2. $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Diphosphat-Anteile sind bei der Pyrolyse von *OCP* erst ab 140—150° zu erkennen. Der Beginn der Diphosphatreaktion ist gegenüber der Umsetzung des reinen Calciumhydrogenphosphats — der strukturell verwandten Verbindung  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  — somit deutlich verzögert (Tab. 2, Sp. 3). Es liegt nahe, hier als Konkurrenzreaktion die innerkristalline Neutralisation zwischen 3/3- und 5/3-Calciumphosphat-Schichten anzusetzen.

Aus Röntgenbeugungsuntersuchungen ist allerdings bekannt, daß die Hauptreaktion im mittleren Temperaturbereich zu einem Gemisch von Diphosphat und Hydroxylapatit führt (nach Gleichung 1 b), d. h. daß sie die Schichten des *OCP* jeweils einzeln für sich erfaßt. Die nach höheren Temperaturen hin anschließende Reaktion zwischen den *OCP*-Schichten (nach Gleichung 1 c) ist — obwohl das Reaktionsprodukt  $\beta$ -Tricalciumphosphat durch Röntgenbeugung erst bei wesentlich höheren Konzen-

\* Nach thermogravimetrischen Untersuchungen erfolgt die Entwässerung von  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  im wesentlichen kontinuierlich zwischen 100 bis 460°<sup>17</sup>; durch Differentialthermoanalyse sind allerdings zwei Stufen bei 110—120° und 365—465° erkannt worden<sup>18</sup>, die „der Abspaltung des Kristallwassers und dem Übergang in Diphosphat entsprechen“. Neuere Ergebnisse<sup>19</sup> weisen indessen darauf hin, daß „zwischen 225 und 395° Entwässerung und Diphosphatbildung nebeneinander erfolge und bei 220° das Dihydrat-Gitter noch vorhanden sei“. (Zitate nach *Gmelins Handbuch der anorg. Chem.*, Band 28.)

<sup>17</sup> S. Hirano, J. Soc. chem. Ind. Japan, Suppl. **42**, 26 B (1939).

<sup>18</sup> A. V. Kazakov, Trudy 2-go Sovescanija eksp. Mineral, Petrograd 1936, S. 153.

<sup>19</sup> A. Boullé, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **226**, 1617 (1948).

<sup>20</sup> H. Strunz, Mineralog. Tab., 4. Aufl., S. 60. (Leipzig 1966)

trationen entdeckt werden könnte — durch den Verzögerungsschritt als Nebenreaktion indirekt bereits zu Beginn des thermischen Prozesses zu beobachten.

Diese Reaktionshemmung ist um so bemerkenswerter, als der bezeichnete Zusammenhang des Dehydratationsvorganges und der Reaktionsbereitschaft in Richtung Diphosphat zunächst eine erhöhte Reaktionsbereitschaft erwarten läßt — die 3/3-Schichten des *OCP* weisen 2,5 (3) Moleküle Wasser (gegenüber 2 Molekülen in  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) pro Atom Ca bzw. P auf.

Mittels der Abfolge von 5/3-Schichten ist das *OCP*-Gitter gewissermaßen „versteift“.

*Um die Reaktionen der Dehydratation und Hydrolyse sowie der intrakristallinen Neutralisation jeweils getrennt erfassen zu können, wurde das thermische Verhalten mechanischer Mischungen von Pyrophosphat mit Carbonat bzw. der Hydrogenphosphate mit Carbonat geprüft.*

### 3. Mischungen von $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{CaCO}_3$

Die nach der Formulierung



erwartete Reaktion sollte insbesondere Hinweise zum Ausmaß des innerkristallinen Umsatzes der sauren und basischen Schichten ergeben. Das durch (3) festgelegte Mischungsverhältnis ist auf 100proz. Einstellung des für die Pyrolyse der Mischungen bzw. Zusammensetzungen mit Hydrogenphosphat bezeichneten Zwischenzustandes ausgelegt; durch die ständige Entfernung des Nebenproduktes  $\text{CO}_2$  aus dem Reaktionsgleichgewicht ist bei fortgesetzter Pyrolyse die vollständige Umsetzung nach der Seite der Endprodukte hin zu erwarten.

Papierchromatographische Auftrennungen der Pyrolyseprodukte (siehe Tab. 2, Spalte 4) bei steigender Reaktionstemperatur lassen, beginnend bei  $150^\circ$ , verstärkt ab  $200^\circ$ , Orthophosphat-Komponenten erkennen; das erste Maximum der Orthophosphatbildung ist in diesem System  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{CaCO}_3$  bei  $300^\circ$  erreicht. Im folgenden Temperaturbereich (bis  $600^\circ$ ) wurden Nebenreaktionen beobachtet, die zu höheren Polyphosphaten führten (Tri-, Tetra- sowie Metaphosphate, eventuell ausgehend von Anteilen primären Phosphats).

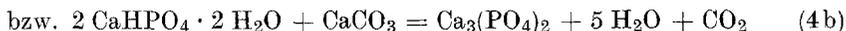
Ab  $800^\circ$  ist die Endstufe des Orthophosphats  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  quantitativ erreicht (Tab. 2, Sp. 4; Bestätigung der Whitlockit-Struktur durch Röntgenbeugung).

Mit diesem Reaktionsschema für die Teilreaktion von (2b) wird somit die bei der Pyrolyse indirekt erkannte Zwischenstufe der intrakristallinen Neutralisation einzeln für sich erfaßt.

4. *Mischungen von*  $\text{CaHPO}_4 + \text{CaCO}_3$  *bzw.*  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + \text{CaCO}_3$ 

Diese Ansätze ergänzen die Abbaubersuche an den Reinsubstanzen durch die Konkurrenzreaktion der Neutralisation im festen Zustand; zu klären ist hierbei die Frage, ob bei dieser Anordnung der Dehydratationsschritt durch Pyrophosphatbildung (Zwischenprodukt) überhaupt beobachtet werden kann, oder ob die Wasserabgabe durch Neutralisation bereits auf der Reaktionsstufe  $\text{CaHPO}_4 + \text{CaCO}_3$  zu formulieren ist.

Die Gesamtreaktion folgt den Gleichungen



Tatsächlich erweist sich — bei langsam ansteigender Temperatur — die Nebenreaktion der Pyrophosphatbildung zunächst als vorherrschend (Tab. 2, Sp. 5 und 6). Sogar bei einer Glühtemperatur von  $1000^\circ$  ist auf den entsprechenden Papierchromatographien der blaue Fleck der Zwischenstufe  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  noch mit Sicherheit zu unterscheiden. Bei  $700^\circ$  liegt ein Gemisch von Zwischenprodukten, Pyrophosphat, Orthophosphat, Carbonat, vor.

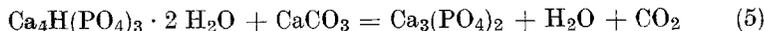
Die Temperatur für den Beginn der Pyrolyse ist gegenüber der Reinsubstanz etwas angehoben (auf  $120$ — $130^\circ$ , Tab. 2, Sp. 6). Es bleibt somit noch die Frage zu klären, ob dieser Effekt der Beeinflussung der Neutralisations- und Dehydratationsreaktion weiter verstärkt werden kann bzw. ob und unter welchen Reaktionsbedingungen die Hauptreaktion über den Zwischenzustand überwiegt.

Der Carbonatgehalt im Glühprodukt von  $700^\circ$  (Tab. 3) erfaßt den noch nicht umgesetzten Calcitgehalt; außerdem sind Produkte analog Carbonat-Apatit zu erwarten.

5. *Mischungen von*  $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + \text{CaCO}_3$ 

Diese Kombination bedeutet eine Verstärkung der basischen Komponente der Neutralisationsreaktion im innerkristallinen Bereich. Im Vergleich mit der Reinsubstanz wirkt sie sich durch eine weitere — immerhin deutlich ausgeprägte — Verschiebung der Reaktionsschwelle für die Pyrophosphatbildung in Richtung höherer Temperaturen aus (Tab. 2, Sp. 7) und beweist die Pyrolyse als den der Neutralisation entgegengesetzten Reaktionsschritt.

Die Hauptreaktion



führt bei weiterer thermischer Behandlung zunächst zu Reaktionsgemischen von  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  sowie  $HA$  ( $\leq 700^\circ$ ); mit

steigender Temperatur nähert sich die Zusammensetzung und Struktur den theoretischen Werten (nach Gl. 5; s. Tab. 3, Zeile 1; Tab. 2, Sp. 7). Bei 1000° liegt Orthophosphat vor.

Tabelle 3. Zusammensetzung der Reaktionsprodukte der Mischungen mit CaCO<sub>3</sub> bzw. HA (Ansätze 4 und 5; 700°; Abkürzungen: *W* Whitlockit, *D* Diphosphat, *A* Apatit)

Reaktionsgemisch	theoret. Gewichtsverlust	gef. Gewichtsverlust	CO <sub>2</sub> -Gehalt (20°)	CO <sub>2</sub> -Gehalt (700°)	Chromatogramm			Struktur (Röntgen-diagramm)
					<i>M</i>	<i>D</i>	<i>T</i>	
2 Ca <sub>4</sub> H(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 2 H <sub>2</sub> O + CaCO <sub>3</sub>	14,3%	13,7%	3,7%	0,3%	st	m	0	<i>D</i> + <i>W</i>
Ca <sub>4</sub> H(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 2 H <sub>2</sub> O + Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> OH	6,4%	7,4%	—	—	sst	m—	0	<i>A</i>
2 CaHPO <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O + CaCO <sub>3</sub>	30,2%	30,0%	10,0%	0,8%	s	sst	0	<i>D</i>
CaHPO <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O + Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> OH	8,1%	8,3%	—	—	st	s+	0	<i>A</i> + <i>D</i> ?
2 CaHPO <sub>4</sub> + CaCO <sub>3</sub>	16,7%	16,8%	11,8%	2,1%	m	sst	0	<i>D</i>
CaHPO <sub>4</sub> + Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> OH	2,9%	3,8%	—	—	sst	s	0	<i>A</i> + <i>D</i>

Die Verstärkung der basischen Anteile kann, wie bereits erwähnt, auch durch Zumischung basischer Calciumphosphate zum Reaktionsansatz erfolgen:



Dieses Schema liegt z. B. dem pyrolytischen Verhalten von *OCP*-ähnlichen Präparaten mit hohen Ca/P-Relationen (> 1,33) zugrunde (Tab. 3, Zeile 2); die Neutralisationsreaktion erweist sich im Vergleich zu Rk. 4 als stärker fortgeschritten, s. auch analoge Umsetzungen mit CaHPO<sub>4</sub>.

Die Untersuchungen wurden durch Diskussionen mit Herrn Prof. Dr. *E. Hayek* und Herrn Doz. Dr. *E. Schnell*, Universität Innsbruck, sehr gefördert; für diese Hilfe möchte ich meinen herzlichen Dank aussprechen.