

## Zur Kenntnis der Ortho-Strontiumphosphate

Von

E. Schnell, W. Kiesewetter, Y. H. Kim und E. Hayek\*

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Universität Innsbruck

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 26. März 1971)

### *Ortho Strontium Phosphates*

Strontium phosphates which possibly are being incorporated into the calcium phosphates of bony tissue were investigated. Octacalcium phosphate in dilute solutions exchanges a few percent of calcium against strontium. While strontium phosphates with apatite-like structures, and with ratios of Sr/P between 1.33 and 1.67 can be prepared, no pure strontium octaphosphate, as a distinctive X-ray phase can be isolated. Only preparations with small amounts of carbonate, as well as strontium phosphate carbonates analogous to the corresponding calcium salts can be obtained. At hydrothermal conditions ( $375^\circ$ ), the compounds  $\text{SrHPO}_4$ ,  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$  and  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  are stable, and can be prepared in well crystallized form, depending on the relative composition of the strontium phosphate system. The salt  $\text{Sr}_6\text{H}_3(\text{PO}_4)_5$  can be prepared in a pure state from solutions of strontium phosphates in aqueous solutions of carbonic acid,  $\text{H}_2\text{S}$  and barbiturate buffer systems.

Die für den Einbau in die Calciumphosphate der Knochen-  
substanz in Frage kommenden Strontiumphosphate wurden auf  
ihre Existenzbedingungen untersucht. Oktacalciumphosphat  
tauscht in verd. Lösungen einige Prozente des Calciums gegen  
Strontium aus. Obwohl der Struktur nach apatitartige Stron-  
tiumphosphate zwischen  $\text{Sr/P} = 1.33$  und  $1.67$  erhältlich sind,  
läßt sich ein röntgenoptisch reines Strontiumoktaphosphat  
nicht isolieren, jedoch ein solches mit kleinem Carbonatgehalt  
und — leicht — die den Calciumsalzen analogen Strontium-  
phosphatcarbonate verschiedener Zusammensetzung. Im  
Hydrothermalbereich ( $375^\circ$ ) sind je nach relativer Zusammen-  
setzung des Strontiumphosphat-Systems  $\text{SrHPO}_4$ ,  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  
 $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$  und  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  stabil und gut kristallin erhältlich.  
Das Salz  $\text{Sr}_6\text{H}_3(\text{PO}_4)_5$  läßt sich aus Lösungen von Strontium-  
phosphaten in Kohlensäure-Wasser,  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser und in einem  
Barbiturat-Puffersystem rein darstellen.

\* Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Hans Nowotny gewidmet.

Während die Hydroxylapatite von Calcium und Strontium vollständige isomorphe Mischbarkeit zeigen<sup>1, 2</sup> und in gleicher Weise die schwerstlöslichen Endprodukte der Hydrolyse der Phosphate mit niedrigerem  $M/P$ -Verhältnis darstellen, ist die Stabilität und Zusammensetzung dieser letzteren Verbindungen stark verschieden. Insbesondere ist bisher kein  $\text{Sr}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{Sr}/\text{P} = 1.33$ ) beschrieben worden, welches dem analogen „Oktacalciumphosphat“ (*OCaP*) entspricht. Da dieses bei der Calcification der Knochen und Zähne eine wesentliche Rolle spielt<sup>3, 4</sup>, und mit der dem natürlichen Vorkommen des Sr als steter Begleiter des Ca entsprechenden Menge ein Einbau von radioaktivem  $^{90}\text{Sr}$  in die Mineralsubstanz der Knochen möglich ist, erschien eine genaue Untersuchung der Strontiumphosphate im Gebiet des Atomverhältnisses  $\text{Sr}/\text{P}$  zwischen 1.67 und 1.0 notwendig. Dies insbesondere auch in bezug auf das Verhalten eines  $\text{Sr}_6\text{H}_3(\text{PO}_4)_5 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Sr}/\text{P} = 1.2$ ), das von *Collin*<sup>5</sup> beschrieben und z. B. schon als biologisches Produkt im Zahnamail von Ratten, die mit Sr-haltiger Diät gefüttert wurden, von *Johnson*<sup>6</sup> nachgewiesen worden ist. Unsere Versuche erstreckten sich auf Austauschversuche von *OCaP* mit  $\text{Sr}^{2+}$ -Lösungen, Syntheseveruche in verschiedenen pH-Bereichen, insbesondere auch in Hydrogencarbonat- und Hydrogensulfidlösungen, sowie Hydrothermalsynthesen.

#### I. Austausch von $\text{Sr}^{2+}$ gegen $\text{Ca}^{2+}$ in $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (*OCaP*)

*OCaP* ist infolge seines weiträumigen Baues<sup>7</sup> mit zeolithischem Wassergehalt für einen Ionenaustausch besonders geeignet. Unsere Versuche wurden mit einem *OCaP*-Präparat, das nach neuer Methode entsprechend  $4 \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + 3 \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + 8 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$  in carbonatfreier Form gewonnen war, bei  $37.5^\circ$  gegen wäßrige  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung durchgeführt. Es ergaben sich erwartungsgemäß konzentrationsabhängige Gleichgewichte, mit  $n/100$ -Lösung nach 400 Stunden mit 6.4% eingebautem Sr und mit  $n/10$ -Lösung nach etwa 200 Stdn. mit 10.0% Sr; dies würde einem Anteil von etwa 18%  $\text{Sr}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$  entsprechen. Die Untersuchung des Festproduktes mit einem Röntgendiffraktometer zeigte einerseits auch nach der Umsetzung nur die Interferenz-Linien des *OCaP*, andererseits aber auch keine Ver-

<sup>1</sup> R. L. Collin, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 5275 (1959).

<sup>2</sup> E. Hayek und H. Petter, Mh. Chem. **91**, 356 (1960).

<sup>3</sup> W. E. Brown, J. R. Lehr, J. P. Smith und A. W. Frazier, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 5318 (1957); W. E. Brown und M. U. Nylen, J. Dent. Res. **43**, 751 (1964).

<sup>4</sup> E. Hayek, H. Konetschny und E. Schnell, Angew. Chem. **78**, 679 (1966).

<sup>5</sup> R. L. Collin, J. Chem. Eng. Data **9**, 165 (1964).

<sup>6</sup> A. R. Johnson, W. Armstrong und L. Singer, Science **153**, 1396 (1966).

<sup>7</sup> W. E. Brown, J. P. Smith, J. R. Lehr und A. W. Frazier, Nature **196**, 1048 (1962).

schiebung zu kleineren Winkeln, wie sie bei einer Gitteraufweitung durch das größere Ion zu erwarten wäre. Die in das *OCaP* eingebaute Menge  $\text{Sr}^{2+}$  hat jedoch die äquivalente Menge  $\text{Ca}^{2+}$  in Lösung gebracht, so daß eindeutig ein Austausch vorliegt. Infolge der Weiträumigkeit des *OCaP*-Gitters scheint keine deutliche Änderung der Zellengröße einzutreten. Die begrenzte Aufnahmefähigkeit des *OCaP* für  $\text{Sr}^{2+}$  deutet darauf hin, daß die Analogie des Verhaltens der beiden sonst ähnlichen Ionen in bezug auf die Bildung des „Oktaphosphates“ nicht weit geht.

## II. Versuche zur Synthese von Verbindungen mit $\text{Sr/P} > 1$

### a) Hydrolyse zu $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ und Hydrothermalsynthese

Während die Hydrolyse von  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  zu *OCaP* leicht möglich ist<sup>3, 8, 9</sup>, zeigten Versuche mit  $\text{SrHPO}_4$  von *Klement*<sup>10</sup> und von *Aia*<sup>11</sup>, daß auch bei pH bis 8.8 und bis 40° C keine Hydrolyse des  $\text{SrHPO}_4$  eintritt. *Ropp*, *Aia* und Mitarb.<sup>12</sup> erreichten aber in einem Soxhlet Hydrolyse zu  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ . *Klement*<sup>10</sup> erhielt bei pH 11 nur Strontiumhydroxylapatit und hält die Existenz des  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$  in wäßriger Lösung für unwahrscheinlich. Wir konnten durch hydrothermale Behandlung (375° und etwa 4000 atm. in Wasser) durch 20 Tage aus Strontiumphosphat mit einem Sr/P-Verhältnis 1.32 ein Gemenge von  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$  und  $\alpha$ - $\text{SrHPO}_4$  erhalten, aus dem *Collin*-Phosphat (Sr/P = 1.2) jedoch  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$  und  $\alpha$ - $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , wobei sich die entstandenen Stoffe durch scharfe Röntgeninterferenzen (Abb. 2, c und d) und charakteristische IR-Banden nachweisen ließen. Es muß angenommen werden, daß die drei Substanzen unter den angegebenen Hydrothermalbedingungen, die wegen der kleinen Volumina allerdings nicht genau definiert werden konnten, stabile Bodenkörper darstellen. Zwischenstufen im Sr/P-Verhältnis (*OSrP* und *Collin*-Salz) sind unter diesen Bedingungen aber nicht stabil.

Die hydrothermale Darstellung von Strontiumhydroxylapatit gelang bei Einsatz eines Fällungsproduktes, das bereits ein Apatitdiagramm (Abb. 1, a) zeigte, mit einem Atomverhältnis Sr/P = 1.67, erhalten nach der für Calciumhydroxylapatit erprobten Methode<sup>14</sup> durch gegenseitige Fällung stark ammoniakal. Lösungen von Strontiumnitrat und Ammon-

<sup>8</sup> *E. Hayek, H. Newesely, W. Hassenteufel und B. Krismer*, Mh. Chem. **91**, 249 (1960).

<sup>9</sup> *H. Newesely*, Mh. Chem. **91**, 1020 (1960).

<sup>10</sup> *R. Klement*, Z. Anorg. Allgem. Chem. **242**, 215 (1939).

<sup>11</sup> *R. W. Mooney und M. A. Aia*, Chem. Rev. **61**, 433 (1961).

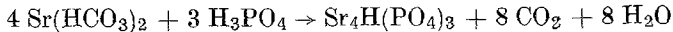
<sup>12</sup> *R. C. Ropp, M. A. Aia und R. W. Mooney*, Anal. Chem. **31**, 1163 (1959).

<sup>13</sup> *E. Hayek und H. Petter*, Mh. Chem. **90**, 467 (1959).

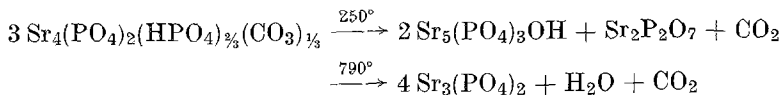
phosphat, ebenfalls bei 375° und etwa 4000 atm. in Wasser durch 20 Tage. Es bildeten sich so regelmäßige hexagonal prismatische Kristalle von 1 mm Länge, während wir früher<sup>13</sup> hydrothermal nur Nadeln von 0.03 mm erhalten konnten.

b) *Umsetzungen im Hydrogencarbonatsystem*

Während die Umsetzung von CaHPO<sub>4</sub> und CaCO<sub>3</sub> bei Einleiten von Luft oder CO<sub>2</sub> in die wäßrige Suspension ein Oktacalciumphosphatcarbonat (*OCaPC*) liefert<sup>4</sup>, ist es, wie oben bereits beschrieben, möglich, im stärker sauren System reines carbonatfreies *OCaP* zu erhalten. Wir versuchten daher, die analoge Reaktion

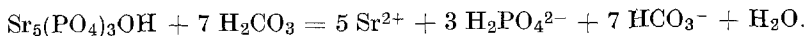


durchzuführen. Dabei ergab sich, daß bei Umsetzung stöchiometrischer Mengen eine Fällung mit dem Sr/P-Verhältnis 1.32 (ber. für *OSrP* 1.33) mit einem apatitartigen Röntgendiagramm (Abb. 2, a) erhalten werden konnte, aber nicht ohne einen kleinen Carbonat-Gehalt (< 0.5%). Eine geringe Vergrößerung oder Änderung der Art des Säurezusatzes (z. B. mit oder ohne Rühren) ergab jedoch Fällungen, welche neben dem Apatitdiagramm auch das des *Collinsehen* Salzes mit dem Sr/P-Verhältnis 1.2 zeigte. Andererseits ergab ein Unterschub von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Präparate, in denen bis über 3% CO<sub>2</sub> enthalten sind, aber röntgenographisch kein SrCO<sub>3</sub> nachweisbar ist. Z. B. läßt das Sr/P-Verhältnis 1.47 eines solchen Präparates mit 2.3% CO<sub>2</sub> eine Formulierung als ein *OSrP* zu, in welchem ein Drittel der HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ionen durch CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ersetzt sind. Seine thermogravimetrische und röntgenographische Untersuchung (Abb. 1, c) zeigt, daß folgende Umsetzungen erfolgen:



Es besteht demnach in bezug auf die Bildungstendenz der Oktaphosphat-Carbonate mit Apatitstruktur<sup>4</sup> eine weitgehende Analogie von Sr und Ca, welche beim Sr sogar zu einer bevorzugten Bildung des *OSrPC* führt, so daß die Darstellung eines völlig carbonatfreien *OSrP* auf dem geschilderten Weg — im Gegensatz zu dem entsprechenden Ca-Salz — nicht möglich ist.

Strontiumhydroxylapatit läßt sich in CO<sub>2</sub>-Wasser unter einem Druck von etwa 3 at bei 20° in einer Menge von 1 g/l in Lösung bringen nach



<sup>14</sup> E. Hayek und H. Newesely, Inorg. Synth. VII, 63 (1963).

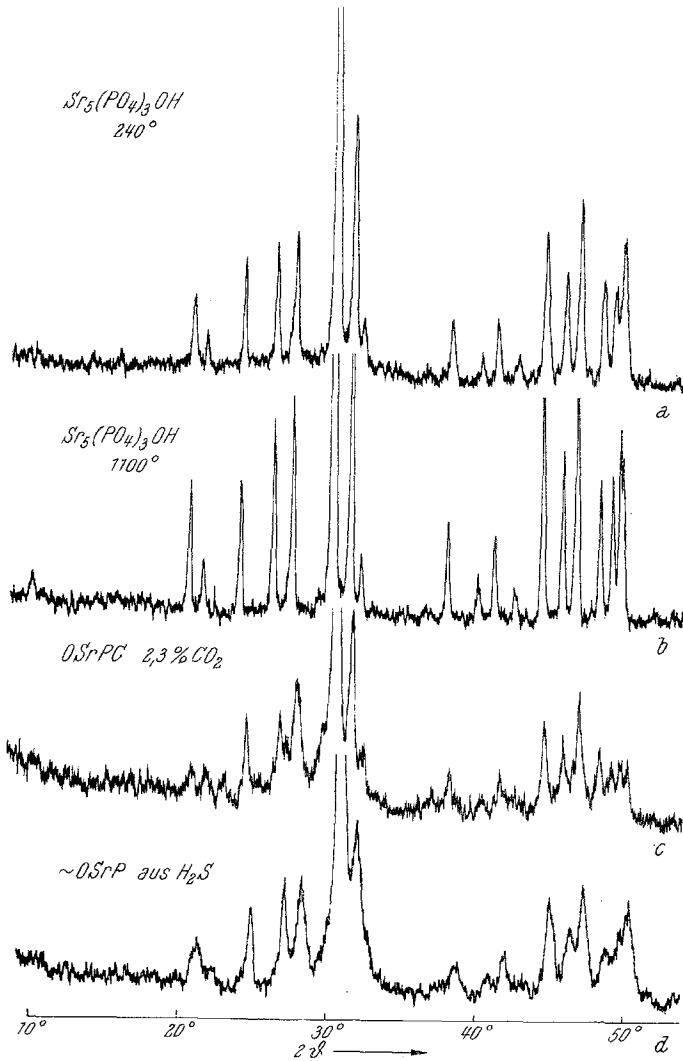


Abb. 1. Röntgendiffraktometerdiagramme. a) Gefällter SrHA, bei 240° entwässert, b) gefällter SrHA, bei 1100° gegläht, c) OSrPC mit 2,3% CO<sub>2</sub> aus Hydrogencarbonat-Lösung, d) OSrP, Sr/P = 1,4, aus Hydrogensulfidlösung

Erwärmen dieser Lösung führt durch Austreiben des CO<sub>2</sub> zu einer Fällung, die nach dem Röntgendiagramm neben wenig apatitischer Substanz im wesentlichen aus dem Collinsalz, Sr/P = 1,2, besteht. Rein konnte dieses so nicht erhalten werden. Es gelang seine Darstellung aber aus einer verdünnten Lösung von SrO in CO<sub>2</sub>-Wasser und der äquivalen-

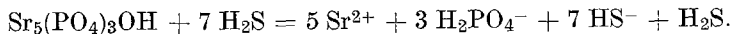
ten Menge Phosphorsäure durch Vertreiben des  $\text{CO}_2$  mit  $\text{N}_2$  bei  $40^\circ$  ( $\text{Sr}/\text{P} = 1.19$ ). Das Diffraktometer-Diagramm (Abb. 2, b) dieses Produktes stimmt mit den von *Collin* für  $\text{Sr}_6\text{H}_3(\text{PO}_4)_5 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  tabellarisch gegebenen Werten gut überein, seine Existenz scheint damit bestätigt. Das Salz konnte allerdings nach der Vorschrift von *Collin*<sup>5</sup> (Kaliumphosphatlösung  $\text{pH} = 7.7$ , dazu Sr-Nitratlösung) nicht erhalten werden.

#### c) Umsetzungen im Diäthylbarbiturat-Puffersystem

Da die Produkte im Hydrogencarbonat-System z. T. carbonathaltig waren, erschien die Untersuchung in einem Puffersystem, wo keine Mitfällung oder andere unerwünschte Beeinflussung wahrscheinlich war, zweckmäßig. Hier bot sich das Gemisch von Barbitol (Diäthylbarbitursäure) mit seinem Na-Salz für den  $\text{pH}$ -Bereich von etwa 7 bis 8.5 an. Dabei zeigte sich bemerkenswerterweise eine stärkere Abhängigkeit des Fällungsproduktes von der Art der Vermischung und dem Äquivalentverhältnis der Ausgangslösungen als vom  $\text{pH}$ -Wert. Als beste Darstellungsweise für das *Collins*salz (röntgenographisch einheitlich) ergab sich das Eintropfen einer Sr-Nitratlösung (100 ml 0.03*m*-) in eine  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ -Lösung (100 ml 0.04*m*-) in 1 l Diäthylbarbituratpuffer  $\text{pH} = 8.05$ , die beim Erwärmen auf  $40^\circ$  langsam zur Fällung mit  $\text{Sr}/\text{P} = 1.22$  führte. Gleichzeitiges tropfenweises Zufügen von 0.04*m*-Sr-Nitrat und 0.03*m*- $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  zur gleichen Pufferlösung führte hingegen beim Erwärmen zur Fällung mit  $\text{Sr}/\text{P} = 1.43$  und Apatitstruktur (Abb. 1, d). Es ist also auch im Strontiumphosphat-System die Bildung einer apatitartigen Phase mit einer eher dem *OSrP* entsprechenden Zusammensetzung möglich.

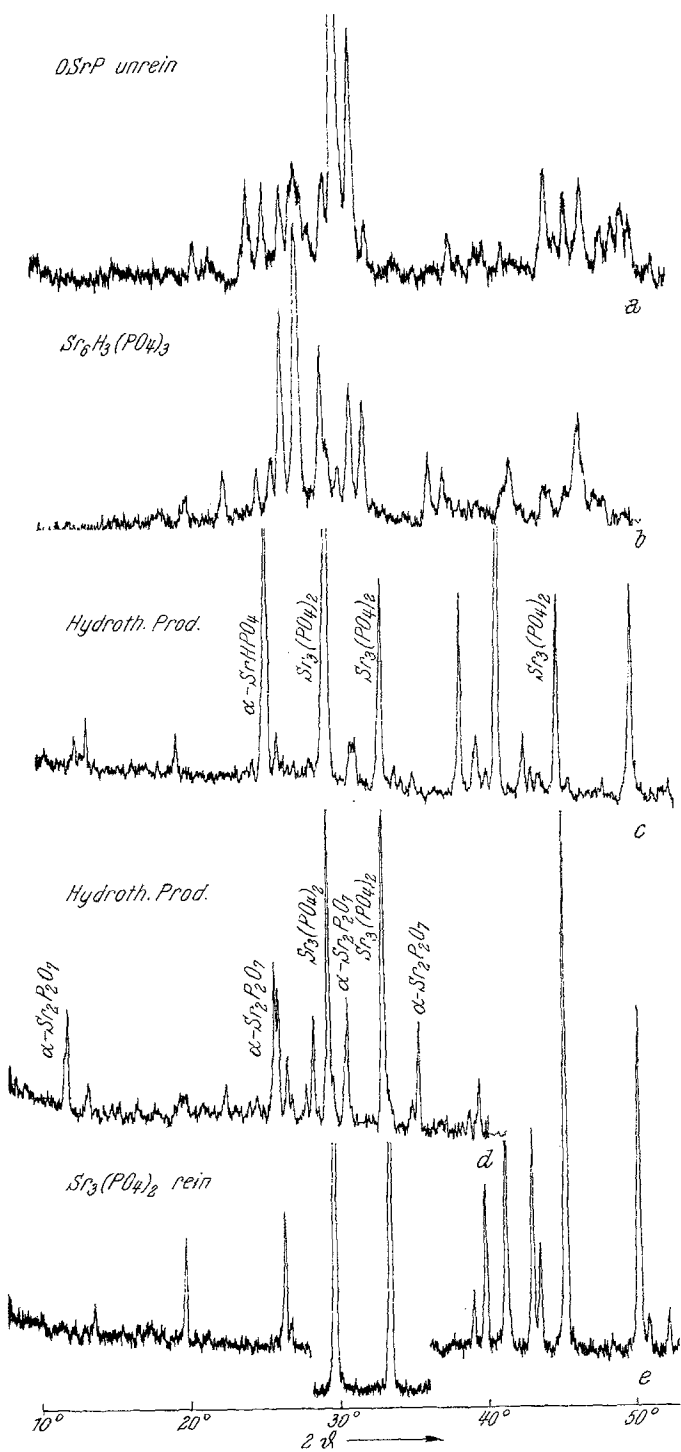
#### d) Umsetzung im Hydrogensulfid-System

Ein anderer Weg zur Gewinnung carbonatfreier Strontium-Phosphate wurde durch Verwendung von  $\text{H}_2\text{S}$  als schwache Säure in analoger Weise wie mit  $\text{CO}_2$  eingeschlagen. Zunächst ergab sich auch hier die Möglichkeit, Strontiumhydroxylapatit durch Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in seine wäsr. Aufschlammung (unter sorgfältigem Luftausschluß) in einer Menge von etwa 1 g/l in Lösung zu bringen, nach

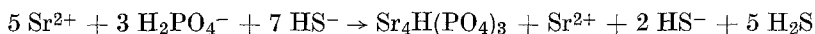



---

Abb. 2. Röntgendiffraktometerdiagramme. a) *OSrP* aus Hydrogencarbonatlösung, mit *Collin*phosphat und Carbonat; b) reines *Collin*phosphat aus Hydrogencarbonat-Lösung; c) hydrothermal behandeltes Produkt a); d) hydrothermal behandeltes Produkt b); e) reines  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$  aus  $\text{SrHPO}_4$  und  $\text{SrCO}_3$  bei  $1100^\circ$ ; die stärksten Interferenzen wurden mit geringerer Empfindlichkeit registriert



Durch Vertreiben des  $\text{H}_2\text{S}$  mit  $\text{N}_2$  oder durch Evakuieren wurden Präparate mit Apatitdiagramm (Abb. 1, d) und einem Sr/P-Verhältnis von 1.4 bis 1.5 erhalten, so daß sich auch hier etwa nach



eine Fällung eines annähernd dem *OSrP* entsprechenden Produktes ergibt, welches aber kein weiteres Ion enthält. Unter Änderung der Versuchsbedingungen (Konzentration, Temperatur, Geschwindigkeit des  $\text{H}_2\text{S}$ -Austreibens) erschienen auch Präparate mit einem Gehalt an *Collins*salz. Reines *OSrP* (Sr/P = 1.33) konnte auch so nicht gewonnen werden. Das *Collins*salz konnte jedoch aus einer Lösung von SrO und verd.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Sr/P-Verhältnis 1.2) in  $\text{H}_2\text{S}$ -gesätt. Wasser durch Verdrängung des  $\text{H}_2\text{S}$  mit  $\text{N}_2$  auch in fast reiner Form erhalten werden.

### III. Röntgen- und IR-Untersuchungen

Die Unterscheidung der Phasen kann hier am besten durch die Diffraktometer-Diagramme erfolgen, welche alle in Frage kommenden Verbindungen in scharfer Form auch in Gemischen geben, womit sie sich z. T. vorteilhaft von den entsprechenden Ca-Verbindungen unterscheiden. Insbesondere auch die Diagramme von *OSrP* und *OSrPC* mit Sr/P-Verhältnissen über 1.4, die bei  $40^\circ$  gefällt waren, sind fast ebenso scharf wie die von Hydrothermal- oder Glüh-Produkten. Vgl. Abb. 1, a bis c.

Die IR-Spektren erwiesen sich besonders in bezug auf die Verschiebung der P—O—H-Bande (Pendelschwingung), die bei  $\alpha\text{-SrHPO}_4$  auf  $883 \text{ cm}^{-1}$ , bei  $\beta\text{-SrHPO}_4$  auf  $897 \text{ cm}^{-1}$  zu finden ist, von Interesse. Sie tritt bei *OSrP* verbreitert im Gebiet  $875\text{—}835$  auf und im *Collins*salz sehr kräftig und breit zwischen  $880$  und  $780$  mit dem Maximum bei  $825 \text{ cm}^{-1}$ . Bemerkenswert ist, daß sie bei dem untersuchten Salz des Huréaulith-Typs  $\text{Cd}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  relativ schwach und bis  $740\text{—}720$  verschoben erscheint.

Die charakteristische OH-Bande des Calciumhydroxylapatites von  $3560 \text{ cm}^{-1}$  tritt bei geglühtem und bei hydrothermale *SrHA* bei  $3590$  scharf auf, wie schon *Bhatnagar*<sup>15</sup> festgestellt hat. Die ebenso charakteristische OH-Bande des *CaHA* von  $630$  ist aber im *SrHA* stark verschoben auf  $535 \text{ cm}^{-1}$ . Sie entspricht der in<sup>15</sup> bei  $545$  zwar als Schulter erwähnten, aber nicht gedeuteten Bande und ist im Hydrothermalprodukt und in jedem auf  $800^\circ$  erhitztem *SrHA*-Präparat deutlich, wenn auch schwach, zu erkennen.

<sup>15</sup> V. M. Bhatnagar, Exper. **23**, 697 (1967).



## Experimenteller Teil

### 1. Herstellung von Oktacalciumphosphat

1 l gesätt.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung (0.019 Mol) wird auf 2.5 l verdünnt und  $\text{CO}_2$  eingeleitet, bis nur mehr eine schwache Trübung sichtbar ist. Nach Filtration wird bei  $35^\circ$  tropfenweise während 2 Stdn. 140 ml 0.097*m*- $\text{H}_3\text{PO}_4$  (= 0.013 Mol) zugesetzt. Nach 10stdg. Rühren wurde der fein krist. Niederschlag filtriert, mit Wasser gewaschen und im Vak. Exsicc. getrocknet. Es sind im IR-Diagramm weder Carbonat-Banden noch analytisch  $\text{CO}_3^{2-}$  nachweisbar.

### 2. $\text{Sr}_6\text{H}_3(\text{PO}_4)_5 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Nach der Vorschrift von *Collin*<sup>5</sup> konnte nur  $\beta$ - $\text{SrHPO}_4$ <sup>12</sup> erhalten werden. Bei Erhöhung des pH-Wertes von 7.7 auf 7.9 entstanden Gemische dieses Salzes mit einer Substanz von apatitartigem Röntgendiagramm. Als einfache und gute Darstellungsmethoden ergaben sich die aus  $\text{Sr}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung und Phosphorsäure, sowie die mit Barbiturat-Puffer.

Die Umsetzung von  $\text{Sr}(\text{HCO}_3)_2$  mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (vgl. II b) erfolgte am besten durch Einwirken von  $\text{CO}_2$  unter Druck in einer Sodawasserflasche auf das äquivalente Gemenge von SrO (Einwaage  $\text{SrCO}_3$ , geglüht) und  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , Verdünnen auf einen Gehalt von etwa 300 ppm  $\text{Sr}^{2+}$  und Austreiben des  $\text{CO}_2$  durch  $\text{N}_2$  bei  $40^\circ$ . End-pH-Wert 7.5. Röntgenaufnahme Abb. 2, b\*. Die Herstellung aus Barbituratpuffer ist in II c beschrieben.

### 3. Hydrothermalversuche

Sie wurden in einer Apparatur durchgeführt, welche der von *Althaus*<sup>16</sup> im wesentlichen nachgebildet ist. Dabei wird der Druck durch Pumpen und hydraulische Verstärker eingestellt. Die Proben—Wasser-Gemische waren in Goldfolie eingeschweißt und von Wasser im Autoklaven umgeben. Wir danken Herrn Dr. G. Hoschek, Mineralogisches Institut der Universität Innsbruck (Vorstand Prof. Dr. J. Ladurner), für die Bereitstellung der Apparatur.

### 4. Strontiumhydroxylapatit

6.9 g  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  werden in 100 ml Wasser gelöst und konz.  $\text{NH}_3$  bis pH = 12 zugesetzt. Dann werden langsam unter starkem Rühren 2.5 g  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (in 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , das mit  $\text{NH}_3$ -Gas auf pH = 11 gebracht und dann mit 70 ml  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnt worden war) eingetropft. Auf  $90^\circ$  erwärmen und 1 Stde. weiterrühren. Absetzen lassen, dekantieren, absaugen, mit heißem Wasser waschen, bis kein Nitrat nachweisbar ist. Trocknen bei  $110^\circ$ . Ausb. 3.5 g, Sr/P = 1.67 (mittels Röntgenfluoreszenz-Analyse).

### 5. Lösungen von Strontiumhydroxylapatit in $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser

1 g gepulvertes  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  (s. o.) wird in 1 l  $\text{H}_2\text{O}$  aufgeschlämmt,  $\text{H}_2\text{S}$  aus einer Stahlflasche 3 Stdn. durchgeleitet, filtriert: 12 mg Rückstand. Aus dieser Lösung fallen beim Durchleiten von  $\text{N}_2$  Produkte mit Sr/P um 1.5. Halb so starke Lösung (500 mg *SrHA* im gleichen Volumen lösen sich klar auf) gibt, mit  $\text{N}_2$  von  $\text{H}_2\text{S}$  bei  $20^\circ$  befreit, Produkt mit Sr/P = 1.17,

\* Im Diagramm lese man [statt  $(\text{PO}_4)_3$ ]  $(\text{PO}_4)_5$ .

<sup>16</sup> E. Althaus, Neues Jb. Mineral. **111**, 74 (1969).

Ausb. 412 mg. Gleiche Lösung bei 60° gibt  $\text{Sr/P} = 1.26$ , pH 7.95. Beide Produkte im wesentlichen *Collins*salz, aber unrein.

6. *Lösung in H<sub>2</sub>S mit Sr/P = 1.2*

1.18 g  $\text{SrCO}_3$  in Pt-Tiegel bei 1000° 5 Stdn. geglüht, das SrO in 2 l Wasser mit  $\text{H}_2\text{S}$  gesättigt. Dann 66 ml 0.1*m*- $\text{H}_3\text{PO}_4$  zugefügt und bei 40° unter Rühren 6 Stdn.  $\text{N}_2$  durchgeleitet. Produkt bei 100° getrocknet. 900 mg,  $\text{Sr/P} = 1.27$ , röntgenographisch nur *Collins*salz zu erkennen. Filtrat: pH = 7.1.

7. *Analysenmethoden*

Röntgenstrukturdiagramme: Kristalloflex IV von Siemens,  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung.

Röntgenfluoreszenzanalyse: Dieselbe Apparatur, Chromstrahlung, Zählrohrgeometrie, Gipskristall, Argon—Methan-Durchflußzählrohr. Die Impulse für  $\text{Sr-L}_\alpha$  53°40' und  $\text{P-K}_\alpha$  47°47' wurden während einer Minute registriert, Eichkurve mit Standardpräparaten  $\text{SrHPO}_4$  und *SrHA*. IR-Gerät Perkin-Elmer 337, KBr-Preßlinge.  $\text{CO}_2$ -Bestimmung gasvolumetrisch, Mikrogasbürette. Phosphor gravimetrisch nach *Woy*, Sr komplexometrisch mit Rücktitration. Thermogravimetrie mit Gerät Netzsch 409. pH-Messungen mit pH-Meter 25 von „Radiometer“. Papierchromatographischer Nachweis von  $\text{HPO}_4^{2-}$  über  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  nach Lösung durch Suspension des Na-Salzes des Ionenaustauschers I von Merck. Papier MN 2266 SS, Laufmittel Isopropylalkohol, Trichloressigsäure, Ammoniak; Anfärbung mit Ammonolybdat und UV-Bestrahlung.