

## THERMOANALYTISCHE UNTERSUCHUNG VON SEKUNDÄREM CALCIUMPHOSPHATDIHYDRAT\*

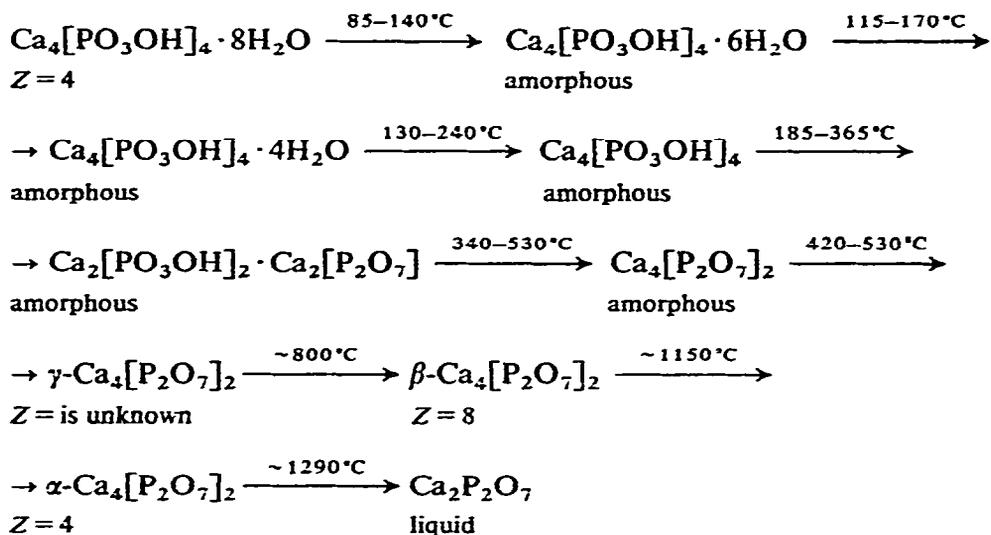
GISELA BEREND UND A. J. HEGEDÜS

*TUNGSRAM Forschungsinstitut, 1340 Budapest (Ungarn)*

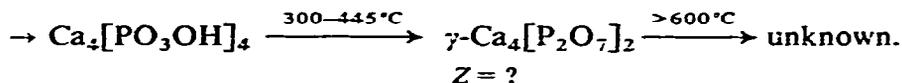
(Eingegangen am 30. Oktober 1974)

### ABSTRACT

The thermal excitation of artificial brushite in dried air and normal atmosphere generates the following reactions:



but in  $p_{\text{H}_2\text{O}} \geq 347$  mm Hg wet air  $\text{Ca}_4[\text{PO}_3\text{OH}]_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{<100-170^\circ\text{C}}$

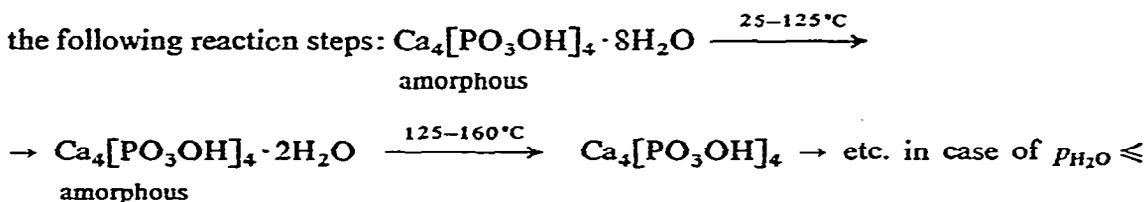


We could not register the monotropic  $\gamma \rightarrow \beta$  and  $\beta \rightarrow \alpha$  transformations by DTA. At low  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  values unstable inordinate intermediates are formed until the exothermic transformation, at high  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  value and in water a stable, secondary hydrogen phosphate of ordinate crystal lattice and  $\gamma$ -pyrophosphate originate. The amorphous intermediate compounds are pseudomorphous with the initial brushite. The lack of  $\text{H}_2\text{O}$  hinders, whereas the excess of  $\text{H}_2\text{O}$  promotes the formation of nuclei and crystallization of monetite and as a result of this its thermal existence region is expanded. Accordingly, during the dehydration process in dry air the decrease of the

\*Vorgetragen am 4. ICTA in Budapest, 8–13. Juli 1974.

brushite phase, the weak crystallization of the monetite phase up to  $\text{CaH}_{0.7}\text{PO}_{3.85}$  content and the growth of the amorphous phase can be demonstrated up to the exothermic transformation by X-ray analysis.

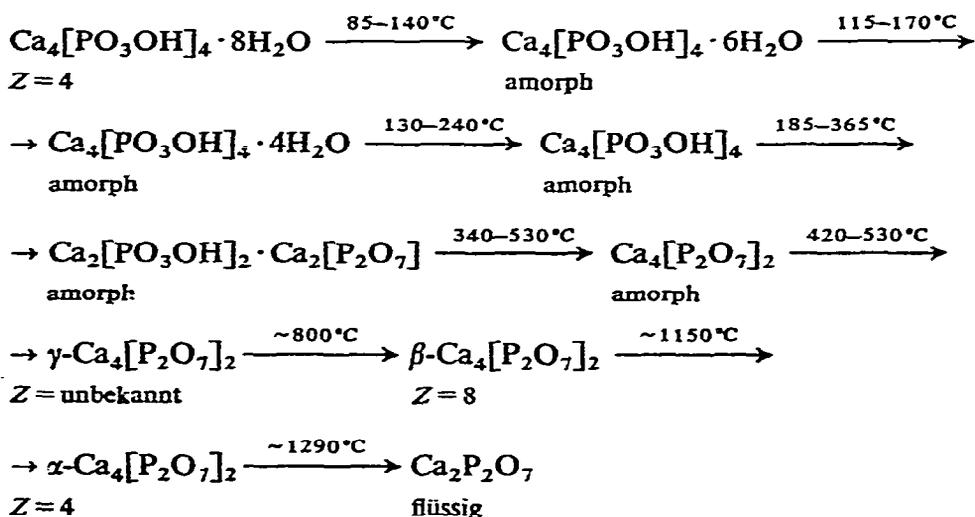
The rehydration of the amorphous  $\text{Ca}_4[\text{PO}_3\text{OH}]_4 \cdot \pm 0.6\text{H}_2\text{O}$  led to amorphous  $\text{Ca}_4[\text{PO}_3\text{OH}]_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  at  $25 \pm 5^\circ\text{C}$  in 100% wet air, the heating of which caused



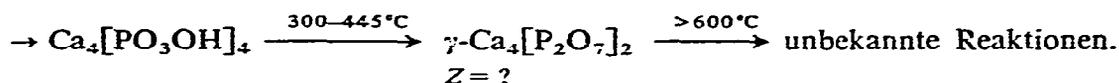
347 mm Hg as in normal atmosphere, but with less amorphous phases and without any detectable exothermic DTA peaks. Under identical conditions, the crystallized monetite also sorbed at most  $2\text{H}_2\text{O}/\text{CaHPO}_4$  without any changes in the structure; the water of which was released as physisorbed water without any TA after-effect. Storing brushite in vacuum or in dried air at  $25^\circ\text{C}$  strenghtened the bond of the  $\text{CaHPO}_4 \cdot 1-2\text{H}_2\text{O}$  crystal water molecule reversibly. This can be detected by TA but it did not influence the total quantity of the crystal water. Consequently, the anomaly is the following: the  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaHPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  reaction shifts to the right only because brushite cannot be formed from monetite, only a monetite +  $2\text{H}_2\text{O}$  adsorption compound is formed; and the reaction to the right requires more energy at low  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  than at high  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  values.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Die thermische Anregung des künstlichen Brushits bewirkt in getrockneter Luft und Normalatmosphäre folgende Reaktionen:

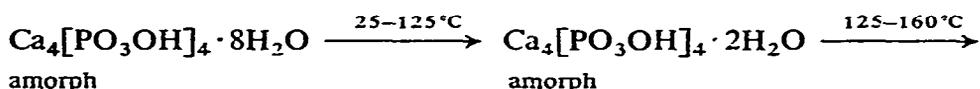


hingegen in feuchter Luft von  $p_{\text{H}_2\text{O}} \geq 347 \text{ mm Hg}$   $\text{Ca}_4[\text{PO}_3\text{OH}]_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{<100-170^\circ\text{C}}$



Die monotropen  $\gamma \rightarrow \beta$  und  $\beta \rightarrow \alpha$  Umwandlungen liessen sich mit DTA nicht erfassen. Bei niedrigem  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  kommen bis zur exothermen Umwandlung instabile ungeordnete Intermediären, bei hohem  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  und in Wasser stabiles sekundäres Hydrogenphosphat und  $\gamma$ -Pyrophosphat mit geordnetem Kristallgitter zustande. Die amorphen Zwischenverbindungen sind dem Ausgangsbrushit pseudomorph.  $\text{H}_2\text{O}$ -Mangel hindert,  $\text{H}_2\text{O}$ -Überfluss befördert die Keimbildung und Kristallisation des Monetits, und erweitert dadurch sein thermisches Existenzgebiet. D.h., man kann während der Dehydratation in trockener Luft bis  $\text{CaH}_{0,7}\text{PO}_{3,85}$  die Abnahme der Brushitphase und die schwache Kristallisation der Monetitphase, bis zur exothermen Umwandlung die Zunahme der amorphen Phase mit Röntgenanalyse nachweisen.

Die Rehydratation des amorphen  $\text{Ca}_4[\text{PO}_3\text{OH}]_4 \cdot \pm 0,6\text{H}_2\text{O}$  mit 100%ig feuchter Luft bei  $25 \pm 5^\circ\text{C}$  führte zu amorphem  $\text{Ca}_4[\text{PO}_3\text{OH}]_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , dessen Erwärmung bei  $p_{\text{H}_2\text{O}} \leq 347 \text{ mm Hg}$  die



$\rightarrow \text{Ca}_4[\text{PO}_3\text{OH}]_4$  usw. wie in Normalatmosphäre, Reaktionsschritte auslöste, aber mit weniger amorpher Phase und daher ohne wahrnehmbarem exothermen DTA-Peak. Auskristallisierter Monetit sorbierte unter gleichen Bedingungen ebenfalls höchstens  $2\text{H}_2\text{O}/\text{CaHPO}_4$  ohne Strukturänderung, das aber wie physisorbiertes Wasser, ohne TA-Nachwirkung abgegeben wurde. Aufbewahrung des Brushits bei  $25^\circ\text{C}$  im Vakuum oder in getrockneter Luft verstärkte mit TA nachweisbar reversibel die Bindung der  $\text{CaHPO}_4 \cdot 1-2\text{H}_2\text{O}$  Kristallwassermolekeln, beeinflusste aber nicht die Gesamtmenge des Kristallwassers. Die Anomalie besteht demnach darin, dass die Reaktion  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaHPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  nur nach rechts abläuft, weil aus Monetit nur eine Adsorptionsverbindung Monetit +  $2\text{H}_2\text{O}$  entsteht, und dass die Hinreaktion bei niedrigerem  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  mehr Energie benötigt als bei hohem  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ .

## EINLEITUNG

Die Verwendung von Erdalkaliphosphaten zur Herstellung von Leuchtstoffen<sup>1,2</sup> erforderte die eingehendere Untersuchung der Calciumphosphate<sup>3,4</sup>. Der Erdalkalihalophosphat-Leuchtstoff kann z.B. aus  $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaF}_2$  und/oder  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{MnCO}_3$  und  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  durch Thermosynthese hergestellt werden<sup>5-7</sup>. Ein Teil der Untersuchungen befasste sich deshalb mit der Herstellung des  $\text{CaHPO}_4$  aus wässriger Lösung<sup>2,3,8-11</sup>, der andere Teil mit der Thermolyse des  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>30-33</sup> und der thermoanalytischen Untersuchung der Thermosynthese<sup>11</sup>.

Frühere thermogravimetrische Messungen<sup>34</sup> am  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Tungstam) zeigten, dass die Zersetzung im Bereich von  $95-450^\circ\text{C}$  stattfindet und der Rückstand

der Zusammensetzung  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  entspricht. Zwei Inflexionen der TG-Kurve bei  $148^\circ\text{C}$  und  $214^\circ\text{C}$  korrespondierten mit der intermediären Bildung von  $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CaHPO}_4$ . Bei weiteren TG-Untersuchungen<sup>9</sup> kamen verschiedene Zwischenprodukte wie  $\text{CaHPO}_4 \cdot 1,94\text{H}_2\text{O}$  ( $110^\circ\text{C}$ ),  $\text{CaHPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  ( $150^\circ\text{C}$ ) und  $\text{CaHPO}_4 \cdot 0,092\text{H}_2\text{O}$  ( $220^\circ\text{C}$ ) zustande. Das entstandene Pyrophosphat war stets dem Ausgangsstoff pseudomorph.

## EXPERIMENTELLER TEIL UND DISKUSSION

### Untersuchungsmaterialien

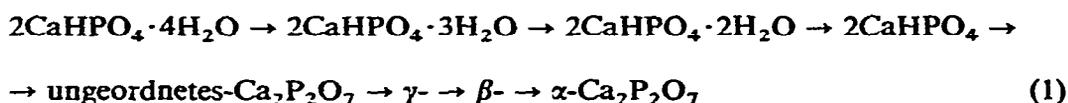
**$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .** 1-M  $\text{CaCl}_2$  p.a. und 1-M  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  p.a. Lösungen wurden bei Raumtemperatur in equimolaren Mengen langsam zusammengegossen, der Niederschlag nach 24 h filtriert, chloridfrei gewaschen und bei  $30^\circ\text{C}$  getrocknet<sup>9</sup>. Das Präparat war röntgenreiner Brushit<sup>35</sup> und enthielt spektralanalytisch geprüft Spuren von Al, Cd, Cu, Fe, Mg, Si und V.

**$\text{CaHPO}_4$ .** Der nach der obigen Vorschrift erhaltene 24 h gestandene Niederschlag wurde chloridfrei dekantiert, auf 10–12 gewicht% suspendiert, mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  p.a. auf  $\text{pH} = 4,5$  angesäuert, mit einer Geschwindigkeit von  $1^\circ\text{C min}^{-1}$  auf  $100^\circ\text{C}$  erwärmt, abgenutscht (Chloridprobe!) und bei  $140\text{--}150^\circ\text{C}$  getrocknet<sup>9</sup>. Das Präparat war röntgenreiner Monetit<sup>36,37</sup> und enthielt ausser den obigen Verunreinigungen noch Spuren von Ba, Mn und Sr.

### Untersuchungsmethodik

Zu den durchgeführten Untersuchungen<sup>11</sup> wurde eine Chevenard-Thermowaage<sup>34,38</sup> mit einer Zusatzeinrichtung<sup>39</sup> ausgestattet, die zur Herstellung beliebiger konstanter Wasserdampfpartialdrucke in dem strömenden Trägergas von 1 atm diente<sup>40</sup>. Einwaage (300 mg), Strömungs- ( $201 \text{ h}^{-1}$ ) und Aufheizgeschwindigkeit ( $1\text{--}2,5^\circ\text{C min}^{-1}$ ). Zu den TA-Messungen in Normalatmosphäre benützten wir einen MOM G-425 Derivatograph<sup>41</sup>, Einwaage: 140 mg, Aufheizgeschwindigkeit:  $2,5\text{--}10^\circ\text{C min}^{-1}$ .

**Erhitzung in Normalatmosphäre.** Das Derivatogramm des  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ist in Abb. 1 dargestellt und Tabelle 1 fasst die Auswertungen der Derivatogramme — bei  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  den Mittelwert von drei Aufnahmen — bzw. der Röntgen Guinier-Aufnahmen zusammen. Das Auffallendste an der Tabelle ist zweifellos die Unabhängigkeit der  $\text{H}_2\text{O}$ -Molzahl  $x$  von der Aufheizgeschwindigkeit, während die charakteristischen Thermoanalyse-Temperaturen mit der Aufheizgeschwindigkeit erwartungsgemäss ansteigen. An Hand dieser TA- und RA-Befunde sowie der in Tabelle 1 zitierten Literatur<sup>35–37,42</sup> verläuft bis  $\text{CaHPO}_4$  die Thermolyse in drei und bis  $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  die Thermosynthese in vier Etappen nach dem folgenden Schema:



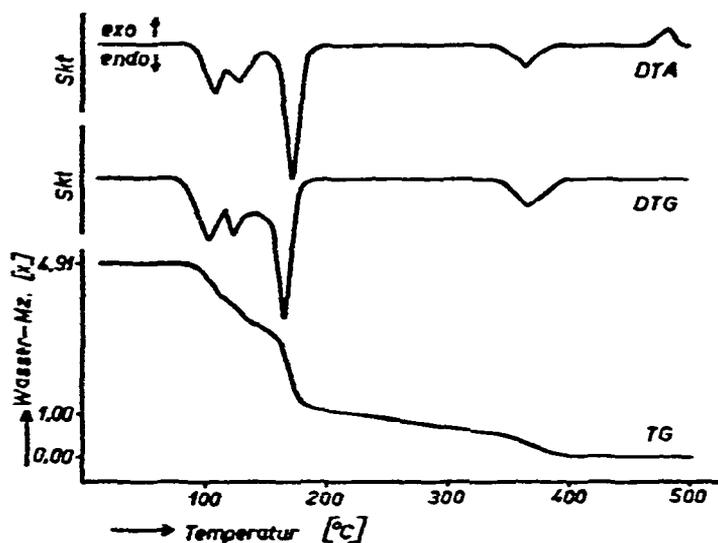


Abb. 1. Derivatogramm des  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Brushit), ASTM 9-77. Temperaturanstieg:  $2,5^\circ\text{C min}^{-1}$ . Auswertung in Tabelle 1.

#### TABELLE 1

##### AUSWERTUNG DER DERIVATOGGRAMME

140 mg  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  EINWAAGEN, IN  $20 \text{ l h}^{-1}$  STRÖMENDER LUFT

RA-Befunde: bei  $x = 4,92$  Brushit<sup>35</sup>; bei  $x = 3,96$  mehr Brushit weniger Monetit<sup>36</sup>; bei  $x = 3,10$  ungefähr gleichviel Brushit und Monetit; bei  $x = 1,19$  Monetit und sehr wenig Brushit; bei  $x = 0$  bis  $\sim 520^\circ\text{C}$  ungeordnetes-röntgenamorphes- $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , bis  $\sim 800^\circ\text{C}$   $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , bis  $\sim 1150^\circ\text{C}$  tetragonales  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , darüber rhombisches  $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ <sup>42</sup>. Mit zunehmendem Monetit: Brushit Mengenverhältnis vermehrte sich fortschreitend der kristallographisch ungeordnete Anteil bis zum Anfang der exothermen Umwandlung.

Aufheizung ( $^\circ\text{C min}^{-1}$ )	DTA-Max. ( $^\circ\text{C}$ )	DTG-Max. ( $^\circ\text{C}$ )	DTG-Min. ( $^\circ\text{C}$ )	$x$ im $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
2,5			25-85	4,91
	108 endo.	103	113	3,95
	126	122	131	3,26
	170	166	185-340	1,24-0,55
	365	370	420-900	0,00
5	485 exo.			
			25-95	4,96
	130 endo.	122	132	3,98
	148	141	160	3,21
	185	179	205-340	1,28-0,73
10	398	390	440-900	0,00
	495 exo.			
			25-88	4,90
	141 endo.	135	142	3,96
	168	160	166	2,84
	195	185	240-365	1,04-0,73
	422	408	528-900	0,00
	525 exo.			

Merkwürdigerweise teilt sich laut der TG-Kurven auch der Vorgang  $2\text{CaHPO}_4 \rightarrow \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$  in einem langsameren (Abb. 1, 185–340°C) und schnelleren (Abb. 1, 340–420°C) Reaktionsschritt, wobei die Geschwindigkeitsänderung stets in der Nähe der Zusammensetzung  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  stattfindet. Die RA-Befunde bei Raumtemperatur besagen, dass die intermediären „Hydrate“ keine neue Kristallstruktur besitzen, sondern instabile Pseudomorphosen mit ungeordnetem Gitter sind.

Über den Verlauf der Dehydratation herrschen in der Literatur verschiedene Anschauungen<sup>15,17,23,24,43,44</sup>. Wir teilen die Ansicht jener, welche die schrittweise Wasserabgabe auf Anwesenheit verschieden stark gebundener  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle zurückleiten (z.B. Lit. 15, 23). Wir unterscheiden jedoch ausser dem am stärksten gebundenen Kondensations (OH)-wasser im Tetraederatomkomplex der  $[\text{PO}_3(\text{OH})]$ -Gruppe<sup>37</sup> nicht zwei, sondern drei verschieden stark gebundene  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle, weil in Abb. 1 drei endotherme DTA-Spitzen vorhanden, und die den DTG-Peaks zuweisbaren Zusammensetzungen unabhängig von der Aufheizgeschwindigkeit sind. In der Schichtstruktur des Dihydrats mit der Elementarzelle  $Z=4$  und der kristallchemischen Formel  $\text{Ca}_4^{[8]}[(\text{P}^{[4]}\text{O}_3\{\text{OH}\}^{[1]})_4(\text{H}_2\text{O})_8^{[3]}]$  müssen daher je 2-2-4  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle entweder von vornherein in verschiedener Bindungssymmetrie vorhanden sein, oder während der Thermolyse allmählich — durch Scherbewegung und/oder Verzerrung der  $\text{Ca}_2[\text{PO}_3\text{OH}]$ -Schichten — in solche ungeordnete Lagen geraten. Nach dem Entweichen der  $4\text{H}_2\text{O}$  kommt die bestätigte Struktur<sup>37</sup> des  $\text{Ca}_4^{[7,8]}[\text{PO}_3\text{OH}]_4$  zustande.

*Erhitzung in Luft/Wasserdampf Mischungen.* Die Auswertung der TG-Kurven von den Dehydratationen die in trockner Luft und verschiedenen Luft/Wasserdampf Mischungen ausgeführt wurden, sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Man bemerkt sofort, dass mit steigendem  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  die zur 2. konvexen Inflexion gehörende Hydratwasser-

TABELLE 2

## AUSWERTUNG DER TG-KURVEN DER CHEVENARD-THERMOWAAGE

Einwaage: 300 mg auf  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x=5$ ) bezogen, strömende Luft:  $20\text{ l h}^{-1}$ , Temperaturanstieg:  $2,5^\circ\text{C min}^{-1}$ , Auswaage bei  $600^\circ\text{C}$ :  $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , Gesamtdruck: 1 atm.

Inflexionen <sup>a</sup>	$p_{\text{H}_2\text{O}}$ (mm Hg)							
	$\leq 0,05$	24,6	42,6	86,3	174	236	347	506
2. konvexe, Temp. ( $^\circ\text{C}$ )	165	169	167	166	164	167	—	—
$\text{H}_2\text{O}, x$	3,07	2,80	2,60	2,28	1,89	1,60	—	—
1. konkave, Temp. ( $^\circ\text{C}$ )	200	200	200	191	187	185	170	154
$\text{H}_2\text{O}, x$	1,07	1,06	1,06	1,06	1,07	1,06	1,09	1,07
3. konvexe, Temp. ( $^\circ\text{C}$ )	369	373	364	373	365	368	300	300
$\text{H}_2\text{O}, x$	0,50	0,52	0,53	0,53	0,53	0,54	1,05	1,07
Anfang der konstanten Endstrecke								
Temp. ( $^\circ\text{C}$ )	430	432	428	429	428	430	439	445

<sup>a</sup> Die Temperatur der 1. konvexen Inflexion, d.h. die Anfangstemperatur der Zersetzung, konnte wegen der Inhomogenität des Gasgemisches nicht exakt bestimmt werden.

menge bei konstanter Temperatur abnimmt und dass die Inflexion über  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 236$  mm Hg verschwindet. Der  $\text{H}_2\text{O}$ -Index der 1. konkaven Inflexion verändert sich nicht mit abnehmender Temperatur, während die zur 3. konvexen Inflexion (eher Knick) gehörende  $\text{H}_2\text{O}$ -Molzahl bei isothermen Bedingungen konstant bleibt, nach Überschreitung von  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 236$  mm Hg jedoch anscheinend sprunghaft auf 1 Mol wächst, so dass sich bei der Zusammensetzung  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  eine TG-Stufe ausbildet, die mit steigendem  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  länger wird (170–300, 154–300°C). Die Endtemperatur der  $\text{CaHPO}_4$ -Dehydratation wird vom  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  nicht beeinflusst. Den Ablauf des Vorgangs beim niedrigsten und höchsten  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  geben die TG-Kurven in Abb. 2 wieder.

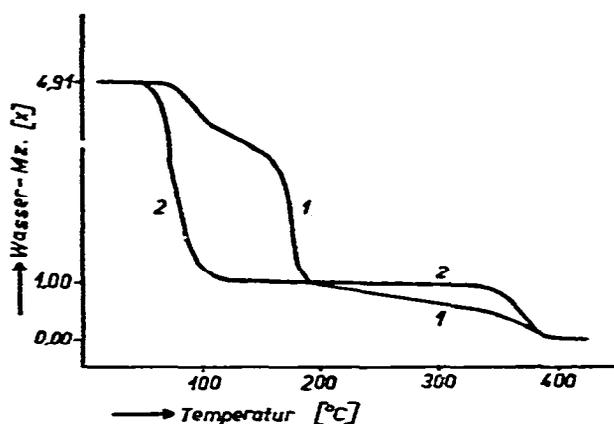


Abb. 2. TG-Kurven des  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Brushit). (1) In getrockneter Luft ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,05$  mm Hg); (2) in feuchter Luft ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 506$  mm Hg). Temperaturanstieg:  $1^\circ\text{C min}^{-1}$ , Einwaage: 300 mg.

Is  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 236$  mm Hg verläuft die Dehydratation ähnlich wie in Normalatmosphäre. Es bildet sich ein thermochemisch instabiles defektes, teils röntgenamorphes Monetit mit schwachen Reflexionen, der sich über eine kristallographisch ungeordnete Doppelverbindung, d.h. in zwei Kondensationschritten



zu röntgenamorphem Pyrophosphat dehydratiert und bei  $\sim 500^\circ\text{C}$  exotherm zu  $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  umwandelt. Von  $p_{\text{H}_2\text{O}} \geq 347$  mm Hg erfolgt die Wasserabgabe des Dihydrats bis  $\text{CaHPO}_4$  in einem Schritt und die Kondensation zu  $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ebenfalls in einem Schritt, ohne exotherme amorph  $\rightarrow$  kristalline Umwandlung. Die gebildete Monetitphase ist thermochemisch wesentlich stabiler und dem in kochendem Wasser erhaltenen Hydrophosphat ähnlich, dessen Kondensation zum Pyrophosphat unter den in Tabelle 2 angegebenen Versuchsbedingungen bei  $385^\circ\text{C}$  beginnt und bei  $441^\circ\text{C}$  endet. Der Ablauf der Kondensation wird bei den geordneten Monetitphasen vom  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  der umgebenden strömenden Luft nicht beeinflusst. Bis  $600^\circ\text{C}$  bildete sich aus beiden Ausgangspräparaten  $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

*Partielle Thermodehydratation und Rehydratation.* Es ist ohne Zweifel, dass die Dehydratation mit steigendem  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  schneller wird und ihre Anfangstemperatur eher

ab- als zunimmt. Zur Deutung dieser Anomalie existieren verschiedene Annahmen<sup>17,22,24</sup>. Wir versuchten der Klärung des Problems anhand von Rehydrationsversuchen näherzukommen. Aus einem  $2\text{CaHPO}_4 \cdot 4,93\text{H}_2\text{O}$  haben wir in getrockneter strömender Luft durch Erhitzung mit  $1^\circ\text{C min}^{-1}$  Geschwindigkeit verschieden stark dehydratisierte Präparate hergestellt, diese 49 Tage bei Raumtemperatur in wasserdampfgesättigter Luft aufbewahrt (einmal 70 Tage, weil es sich, erst später herausstellte dass 7 Tage gleiche Resultate ergeben) und darauffolgend gleichfalls in getrockneter Luft mit  $2,5^\circ\text{C min}^{-1}$  Temperaturanstieg dehydratiert. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

TABELLE 3

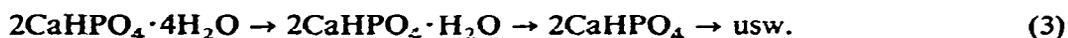
AUSWERTUNG DER TG-KURVEN VON PRÄPARATEN DIE AUS EINEM DIHYDRAT DURCH TEILWEISE DEHYDRATION UND NACHFOLGENDE BIS ZUR SÄTTIGUNG GEFÜHRTEN REHYDRATION ERHALTEN WURDEN, BEZOGEN AUF  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

<i>Dehydration bis</i>		<i>Rehydratation bei 25°C und</i>	<i>x</i>		
<i>T (°C)</i>		<i>100%iger Luftfeuchtigkeit</i>	<i>der Infl. der TG-Kurven bei</i>		
<i>x</i>	<i>x</i>	<i>x</i>	<i>50–100°C</i>	<i>145–158°C</i>	<i>170–200°C</i>
20	4,93	4,93	wie in Abb. 1 und Tabelle 1, 2		
160	3,14	5,33	4,08	3,43	1,01
180	1,12	4,98	2,01	1,74	1,05
190	1,02	4,67	1,99	1,55	1,06
190	1,01	5,09 (70 Tage)	2,13	1,63	1,07
190	1,04	4,86 (7 Tage)	2,05	1,54	1,15
200	0,92	5,00	2,03	1,56	1,02
250	0,65	4,91	2,02	1,30	0,94

Merkwürdigerweise läuft die Rehydratation zwischen 7–70 Tagen von der Hydratationszeit unabhängig immer bis  $x = 5$  d.h. bis  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , wobei das  $\text{H}_2\text{O}$  nie mit der originalen Stärke neugebunden wird. Während die Wasserabgabe beim ursprünglichen Dihydrat zwischen  $85\text{--}95^\circ\text{C}$  beginnt (Tabelle 1), werden im Falle der Resorptionsdihydrate bis zu dieser Temperatur bereits durchschnittlich 3 Moleküle  $\text{H}_2\text{O}$  abgegeben. Diese schwach gebundene 3 Moleküle verflüchtigen sich an der Luft in 3 Tagen schon bei Raumtemperatur.  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ -Derivatogramme der nach Erhitzung bis  $190^\circ\text{C}$  rehydratisierten Proben zeigten endotherme DTA-Maxima bei  $80, 185, 427^\circ\text{C}$ , kein exothermes Maximum bei  $\sim 525^\circ\text{C}$ , DTG-Maxima bei  $73, 137, 180, 420^\circ\text{C}$ , sowie DTG-Minima bei  $25, 125, 158, 223\text{--}353$  und  $478\text{--}1000^\circ\text{C}$ .

Ein Vergleich mit Tabelle 1 besagt, dass bei den normalen Dihydraten  $x = 3 \rightarrow x = 1$ , bei den Resorptionshydraten jedoch  $x = 5 \rightarrow x = 2$  der dominierende Vorgang ist (etwa der Kurve 2 in Abb. 2 ähnlich). Danach folgen zwei DTA-Spitzen und drei DTG-Maxima, die mit den DTA-Spitzen  $195, 422^\circ\text{C}$  und DTG-Maxima  $135, 185$  bzw.  $408^\circ\text{C}$  der Tabelle 1 verglichen werden dürfen. Während beim ursprünglichen

Dihydrat die einzelnen Teilschritte nach dem Schema 1. ablaufen, scheinen für die rehydratierten Präparate am Anfang andere u. zw. die



Reaktionsschritte bezeichnend zu sein, was auch auf die Existenz eines sekundären Calciumphosphatsemihydrats hinweist, das wir mit dem Derivatographen etwas eingehender untersucht haben.

Zu diesem Zwecke stellten wir aus dem ursprünglichen Dihydrat-Präparat (a) vier Muster her u.zw.: (b) gemäss Tabelle 3 bei 190°C dehydratiert und 7 Tage lang rehydratiert, nach der Rehydratation bei Raumtemperatur (c) 3 Tage bzw. (d) 8 Tage in Normalatmosphäre gelagert und (e) im Exsikkator 8 Tage über  $\text{P}_2\text{O}_5$  d.h. bei  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-5}$  mm Hg aufbewahrt. Die TG-Kurven der in Normalatmosphäre aufgenommenen Derivatogramme ergaben für einige auf Grund der Tabelle 1 und 3 gewählten charakteristische Temperaturen — 88°C Anfangstemperatur, 166°C die Temperatur der stärksten Inflexion der  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaHPO}_4$  Dehydratation und 155°C dieselbe Temperatur bei den rehydratierten Präparaten — fernerhin für einige bezeichnende Zusammensetzungen wie  $\text{CaHPO}_4$  bzw.  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , die in Tabelle 4 angegebenen  $x\text{H}_2\text{O}$ - und Temperaturwerte. Einige von diesen Kurven veranschaulichen in Abb. 3 die charakteristische Veränderungen.

Tabelle 4 und Abb. 3 weisen darauf hin, dass die Bildung des resorbierten Wassers durch die Lagerung in Normalatmosphäre bei Raumtemperatur verstärkt wird, oder aber während dieser Lagerung ein solcher langsamer Vorgang abläuft, welcher das Herausdiffundieren des Wassers bei nachfolgender Erwärmung erschwert und dadurch seine stärkere Bindung vortäuscht. Ausser der bereits besprochenen anomalen Wasserdampfwirkung ist es nach dem selbsterhellenden Ergebnis, dass die resorbierte Wassermenge durch die Herabsetzung der Luftfeuchtigkeit von 100% auf ~50% von  $x = 4,86$  auf  $x = 2,28$  sinkt (Tabelle 4, Präp. (b) und (c), 25°C) unverständlich, warum sich das bei 100%iger Luftfeuchtigkeit resorbierte Wasser wesentlich schwächer zurückbindet (Tabelle 4, Präp. (b) 88, 155, 166°C) als bei ~50%iger Feuchtigkeit (Präp. (d), 88, 155, 166°C); warum das Semihydrat bei maximaler Luftfeuchtigkeit stabil ist (Tabelle 3, Spalte 4), sich in Normalluft von ~50%iger Feuchtigkeit jedoch langsam zu einem höheren Hydrat umwandelt (Tabelle 4, 88°C,  $x = 2,05$  und 2,63). Die  $x$ -Werte des (e) Präparates deuten sogar bei  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-5}$  mm Hg Bindungsverstärkung an. Auch das Ergebnis wonach die TG-Kurve des Resorptionshydrats (6. Präp. Tabelle 3 und Präp. (b) Tabelle 4) in feuchter Luft (Nebenabb. 3,  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 347$  mm Hg) mehr den TG-Kurven des Ausgangshydrats in Normalluft (Tabelle 1) als denen in feuchter Luft (Tabelle 2) ähnelt, können wir zur Zeit noch nicht befriedigend deuten.

Im Einklang mit den RA-Befunden der Tabelle 1 enthielt das mit 190°C und  $x = 1,04$  gekennzeichnete Dehydratationsprodukt Monetit, sehr wenig Brushit und eine überwiegende Menge von röntgenamorpher Phase. Nach der Rehydratation bis  $x = 2,05$  war mehr Brushit und ein bedeutend kleinerer Teil von ungeordneter Phase vorhanden.

TABELLE 4

CHARAKTERISTISCHE  $x$ -WERTE UND TEMPERATUREN BEI DER  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ -DEHYDRATION VON VERSCHIEDENEN REHYDRATIERTEN, IM TEXT DEFINIERTEN PRÄPARATEN

Präparat	$x$ im $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ bei				Temperatur ( $^\circ\text{C}$ ) bei der Zusammensetzung	
	25 $^\circ\text{C}$	88 $^\circ\text{C}$	155 $^\circ\text{C}$	166 $^\circ\text{C}$	$\text{CaHPO}_4$	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$
	a	4,90	4,90	3,42	2,87	249
b	4,86	2,05	1,62	1,54	267	460
c	2,28	2,03	1,61	1,51	265	455
d	2,77	2,63	2,14	2,07	290	460
e	2,56	2,46	2,10	1,99	280	460

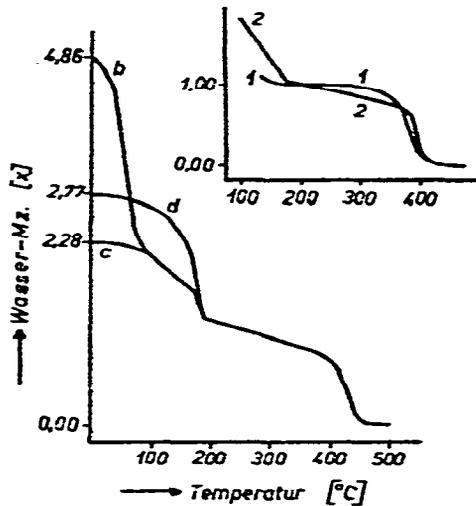


Abb. 3. TG-Kurven des de- und rehydratierten Brushits in Normalluft: (b) = gemäss Tabelle 3 bis  $190^\circ\text{C}$  dehydratisiert und 7 Tage rehydratisiert; (c) = der 7-tägigen Rehydratation folgend 3 Tage; (d) = 8 Tage an Normalluft gelagert. Temperaturanstieg:  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ , Einwaage: 140 mg, Auswertung in Tabelle 4. Nebenabb.: TG-Kurve (1) = Ausgangsbrushit; (2) = rehydratiertes Brushit, in feuchter Luft ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 347 \text{ mm Hg}$ ).

Der als Untersuchungsmaterial dienende Brushit hat während der Aufbewahrung in bei  $25^\circ\text{C}$  100%ig feuchter Luft in 49 Tagen kein Wasser aufgenommen. Unter gleichen Bedingungen sorbierte das Untersuchungsmaterial Monetit  $2,62\text{H}_2\text{O}/\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (in 6 Monaten  $4,54\text{H}_2\text{O}$ ) und der aus dem Brushit durch Erhitzung in strömender feuchter Luft von 1 atm Gesamtdruck bei  $200^\circ\text{C}$  und  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 347 \text{ mm Hg}$  hergestellte Monetit  $2,46\text{H}_2\text{O}/\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , also nie mehr als  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . In den beiden letzten Fällen entwich das aufgenommene Wasser nach Herausnahme an die Normalluft praktisch quantitativ und hat die Kinetik der Kondensation nicht verändert, wie das von  $x = 1$  bis  $x = 2$  resorbierte Wasser.

Wir schreiben diesem  $0,5\text{H}_2\text{O}$  in dem gekennzeichneten Rehydratationsprodukt ebenfalls unterscheidene Bindungsweise zu und betrachten es als eine Verbindung von grösstenteils zusammengebrochener ungeordneter Struktur, etwa als die Analoga zu dem „Halbhydrat“ des Gipses<sup>45</sup> und/oder zu dem  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>46</sup>.

*Dehydratation durch Trockenmittel oder Evakuierung.* Der Brushit von  $\text{CaHPO}_4 \cdot 1,954\text{H}_2\text{O}$  Zusammensetzung wurde bei Raumtemperatur in einem Exsikkator über  $\text{P}_2\text{O}_5$  fünf bzw. neunzig und parallel im Vakuum von  $5 \cdot 10^{-6}$  mm Hg Restgasdruck 5 Tage aufbewahrt. Ein Teil der 90 Tage aufbewahrten Probe wurde unmittelbar nachfolgend 7 Tage der Einwirkung von 100%iger feuchter Luft ausgesetzt. Die DTA- und TG-Kurven dieser Präparate liegen in Abb. 4 vor, vergleichsweise zusammen mit den bezüglichen Kurven des Brushits. Man bemerkt sofort, dass die Verminderung

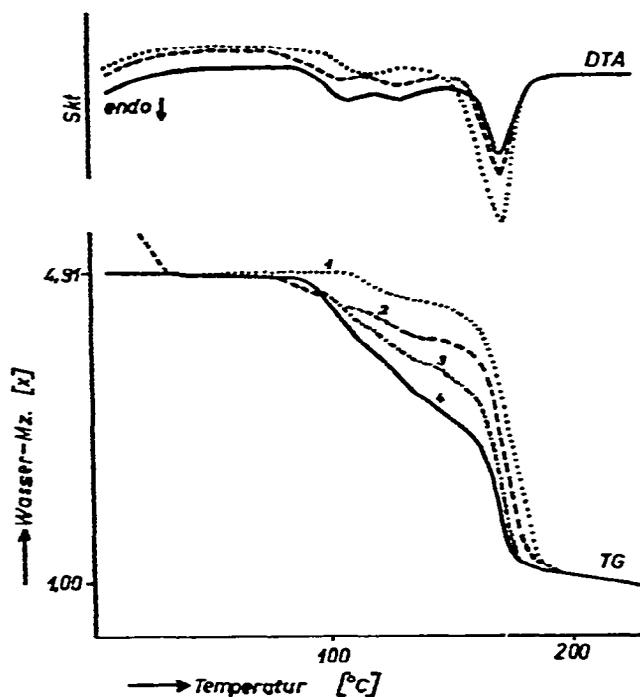


Abb. 4. DTA- und TG-Kurven. —, des Ausgangsbrushits (Abb. 1); ·····, nach 90-tägiger Aufbewahrung über  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; - · - · - ·, nach 5-tägiger Aufbewahrung über  $\text{P}_2\text{O}_5$  oder im Vakuum von  $5 \cdot 10^{-6}$  mm Hg; und ---, nach 90-tägiger Aufbewahrung über  $\text{P}_2\text{O}_5$  und darauffolgend in  $\text{H}_2\text{O}$ -gesättigter Luft. Aufbewahrung stets bei Raumtemperatur, Temperaturanstieg:  $2,5^\circ\text{C min}^{-1}$ , Einwage: 140 mg.

des  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  auf  $\sim 2 \cdot 10^{-5}$  mm Hg bei 1 atm Gesamtdruck, oder auf  $\sim 10^{-6}$  mm Hg bei  $5 \cdot 10^{-6}$  mm Hg Restgasdruck, die Gesamtmenge des Hydratwassers nicht verändert, seine Bindungsstärke innerhalb des Kristalls jedoch sehr eigenartig beeinflusst. Der zu einer bestimmten Temperatur (z.B. Tabelle 1,  $2,5^\circ\text{C min}^{-1}$  DTG-Min.  $131^\circ\text{C}$ ) gehörende  $\text{H}_2\text{O}$ -Index wird nämlich vom  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  abhängig und vom Gesamtdruck unabhängig erhöht, d.h. ein Teil des schwächer gebundenen Wassers bindet sich

fester. Die Kurve 1 und 4 in Abb. 4 betrachten wir als Beweis für die Existenz der intermediären  $\text{Ca}_2[\text{PO}_3\text{OH}]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Ca}_2[\text{PO}_3\text{OH}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Hydratverbindungen. Die IR-Spektren der beiden Hydrate, Brushit und  $\text{Ca}_2[\text{PO}_3\text{OH}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  „Halbhydrat“ unterscheiden sich deutlich<sup>47</sup>. Nach Kurve 2 der Abb. 4 ist die Zunahme der  $\text{H}_2\text{O}$ -Bindung durch  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ -Verminderung ein reversibler Vorgang, weil  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ -Erhöhung wieder den Ausgangszustand einstellt.

*Dehydratation in Normalatmosphäre bei  $25 \pm 5^\circ\text{C}$ .* Aus dem röntgenreinen  $\text{CaHPO}_4 \cdot 1,98\text{H}_2\text{O}$  Brushit ist nach vierjähriger Aufbewahrung in einem verschlossenen Pulverglas  $\text{CaHPO}_4 \cdot 0,09\text{H}_2\text{O}$  Monetit mit minimalem Brushitgehalt geworden, der ein fast so geordnetes Gitter besass, wie unser aus kochendem Wasser gewonnenes  $\text{CaHPO}_4$ . Der vor 7 Jahren nach demselben Verfahren\* ebenfalls von Körös<sup>9</sup> hergestellte röntgenreine  $\text{CaHPO}_4 \cdot 1,94\text{H}_2\text{O}$  Brushit hat sich in 7 Jahren, unter vollständig gleichen Aufbewahrungsverhältnissen, nur bis  $\text{CaHPO}_4 \cdot 1,56\text{H}_2\text{O}$  dehydratiert und bestand ungefähr zum vierten Teil aus Monetit. All das scheint mit thermochemischen Gleichgewichtsmessungen<sup>48</sup> im Einklang zu stehen, nur die Einstellungsgeschwindigkeit des Gleichgewichtes schwankt aus dieser Richtung in hohem Masse mit den Herstellungsbedingungen (Verunreinigung, Grösse, Geordnetheit der Kristalle), die Rückreaktion läuft nicht durch Erhöhung des  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  ab.

#### LITERATUR

- 1 W. Espe, *Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik*, Band III, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1961.
- 2 *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, Syst.-Nr. 28, Teil B, Lieferung 3, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1961.
- 3 R. W. Mooney und M. A. Aia, *Chem. Rev.*, 61 (1961) 433.
- 4 R. C. Ropp, *J. Electrochem. Soc.*, 111 (1964) 538.
- 5 F. Kardos und J. Szabo, *Ung. Pat.*, Nr. 147470, 1958/1961.
- 6 F. Kardos, *Ung. Pat.*, Nr. 146786, 1956/1961 und 156828, 1967/1970.
- 7 J. Szabó und V. Körös, *Ung. Pat.*, Nr. 158683, 1969/1970.
- 8 E. Hayek, F. Müller und K. Koller, *Monatsh. Chem.*, 82 (1951) 959.
- 9 V. Körös, *HIKI Közleményei (Budapest)*, 8 (1968) 75.
- 10 V. Körös und J. Szabo, *Mechanismus der Umwandlung  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaHPO}_4$* , Vortrag am Symposium 75 Jahre Tungsram, Budapest, 18.–21. Okt., 1971.
- 11 G. Berend, A. J. Hegedüs und L. Major, *TA-Untersuchung der thermischen Zersetzung der Erdalkalimetallhydrophosphate*, Bericht, TUNGSRAM Forschungsinst., Budapest, 1971.
- 12 S. Hirano, *J. Soc. Chem. Ind. Japan, Suppl.*, 42 (1939) 26B.
- 13 A. Boulle, *C.R.H. Acad. Sci. Ser. C*, (1948) 1617.
- 14 S. I. Volfkovich und V. V. Urusov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk*, (1951) 341.
- 15 J. Lecomte, A. Boulle und M. Lang-Dupont, *C.R. Acad. Sci. Ser. C*, 241 (1955) 1927.
- 16 J. R. van Wazer, *Phosphorus and Its Compounds*, Vol. I., Interscience, New York, 1958.
- 17 J. G. Rabatin, R. H. Gale und A. E. Newkirk, *J. Phys. Chem.*, 64 (1960) 491.
- 18 R. C. Ropp und M. A. Aia, *Anal. Chem.*, 34 (1962) 1288.
- 19 C. Liteanu und D. Macarovici, *Akad. Rep. Populare Romine Filiala Cluj, Studii Cercetări Chim.*, 13 (1962) 157.
- 20 R. E. Mesmer und R. R. Irani, *J. Chem. Eng. Data*, 8 (1963) 530.

\*Der ältere Brushit wurde bei  $25^\circ\text{C}$  durch Zusammengiessen von je 100 ml Lösungen bei Handmischung, der andere von je 10000 ml Lösungen bei mechanischer Mischung. Im ersten Fall war die Ausbeute 10–20 g, im zweiten 1 kg. Der erste Brushit bestand aus wohl erhaltenen schönen, der zweite aus unheilen zerbröckelten Kristallen.

- 21 A. Yamamoto und M. Matura, *Bunseki Kagaku*, 12 (1963) 544.
- 22 P. Dugleux, A. de Sallier Dupin und A. Boulle, *C.R. Acad. Sci. Ser. C*, 260 (1965) 174 und 3084.
- 23 S. Matsuno, M. Watanabe und M. Yushin, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 70 (1967) 2124.
- 24 P. Dugleux und A. de Sallier Dupin, *Bull. Soc. Chim., Fr.*, (1967) 144 und 973.
- 25 S. Matsuno, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 70 (1967) 269.
- 26 V. V. Pechkovskii, L. N. Shchegrov, A. S. Shulman, R. Ya. Melnikova und M. D. Mochalina, *Zh. Neorg. Chim.*, 13 (1968) 2360.
- 27 P. Dugleux, A. de Sallier Dupin und A. Boulle, *Bull. Soc. Chim. Fr., Spec. No.*, (1968) 1683.
- 28 L. Ben-Dor und I. Felner, *Inorg. Chim. Acta*, 4 (1970) 49.
- 29 M. C. Ball und M. J. Casson, *J. Chem. Soc.*, (1973) 34.
- 30 A. J. Hegedüs, Gy. Bakcsy und L. Major, in H. G. Wiedemann (Ed.) *Proc. 3rd ICTA, Davos, 23-28 Aug.*, Vol. 2, Birkhäuser, Basel-Stuttgart, 1972, p. 105.
- 31 A. J. Hegedüs, Gy. Bakcsy, L. Major und V. Körös, *Thermo- und Röntgenanalytische Untersuchung der  $SbO_2$  und Cd-Sb-O Systeme*, Vortrag am Symposium 75 Jahre Tungstram, Budapest, 18.-21. Okt., 1971.
- 32 A. J. Hegedüs, Gy. Bakcsy und L. Major, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 77 (1973) 227.
- 33 A. J. Hegedüs und G. Berend, *Notiz zur Mössbauer-Spektroskopischen Untersuchung der Sb-Oxide*, TUNGSRAM Forschungsinst., Budapest, 14. Feb., 1973; und *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 14 (1973) 389.
- 34 A. J. Hegedüs, *Magy. Kém. Lapja*, 8 (1953) 146.
- 35 C. A. Beevers und B. Raistrick, *Nature*, 173 (1954) 542; C. A. Beevers, *Acta Crystallogr.*, 11 (1958) 273; und ASTM 9-77.
- 36 G. MacLennan und C. A. Beevers, *Acta Crystallogr.*, 8 (1955) 579; und ASTM 9-80, 9-80a.
- 37 W. A. Denne und D. W. Jones, *J. Cryst. Mol. Struct.*, 1 (1971) 347.
- 38 C. Duval, *Mikrochem.*, 35 (1950) 242.
- 39 O. C. Saizev und T. U. Bulgakowa, *Zh. Fiz. Khim.*, 39 (1965) 3115.
- 40 G. Berend und A. J. Hegedüs, *Erprobung einer Zusatzrichtung für die Zustandebringung beliebiger Wasserdampfpartialdrucke bei TG-Analysen mit Hilfe der  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ -Dehydratation*, Bericht, TUNGSRAM Forschungsinst., Budapest, 1970.
- 41 L. Erdey, F. Paulik und J. Paulik, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 10 (1956) 61; und J. Paulik, *Hung. Sci. Instrum.*, (1973) 45.
- 42 N. C. Webb, *Acta Crystallogr.*, 21 (1966) 942; ASTM 9-345, 9-345a ( $\alpha$ -), 9-346, 9-346a, 20-24 ( $\beta$ -) und 15-197, 17-499 ( $\gamma$ -).
- 43 H. J. Borchardt und F. Daniels, *J. Phys. Chem.*, 61 (1957) 917.
- 44 E. J. Duff, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, 21 (1971) 233.
- 45 V. A. Zolotov, *Kristallografiya*, 3 (1958) 237.
- 46 E. H. Brown, J. R. Lehr, J. P. Smith, W. E. Brown und A. W. Frazier, *J. Phys. Chem.*, 61 (1957) 1669.
- 47 A. B. Kiss, wörtliche Mitteilung, TUNGSRAM Forschungsinst., 1340 Budapest, 1972.
- 48 E. P. Egan und Z. T. Wakefield, *J. Chem. Eng. Data*, 9 (1964) 541, 544.