

NOTIZEN

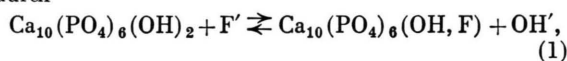
Radiochemischer Nachweis des Ionenaustausches $\text{PO}_4^{'''} \text{ gegen } \text{SiO}_4^{'''} \text{ am Hydroxylapatit}$

A. KNAPPWOST und U. LEPPER

Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. 22 a, 975–977 [1967]; eingegangen am 12. Mai 1967)

Der bekannte und technisch ausgenutzte Ionenaustausch $\text{F}' \rightleftharpoons \text{OH}'$ am Hydroxylapatit sei gekennzeichnet durch



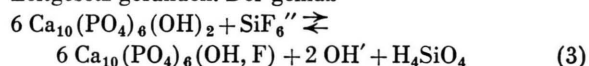
wobei das Symbol (OH, F) einen nicht stöchiometrischen, durch F-Konzentration und p_{H} der Lösung bestimmten Substitutionsgrad andeuten soll. Der Austauschvorgang gehorcht in Pufferlösungen von zeitlich konstanter, niedriger, die Überschreitung des Löslichkeitsproduktes des CaF_2 ausschließender F-Konzentration für Zeiten < 1 Tag mit guter Näherung dem Zeitgesetz^{1, 2}

$$\gamma = \gamma_0 + a \sqrt{t} + b t \quad (2)$$

γ : Molenbruch des F bezogen auf $\text{F} + \text{OH}$, t : Zeit, a, b : Konstanten.

Die momentan substituierte F-Konzentration γ_0 ist der spezifischen Oberfläche des Hydroxylapatits proportional. Sie erreicht bei Hydroxylapatiten, die bei 40 °C gefällt werden, einen Betrag, der etwa so groß ist, wie die Summe der beiden t -enthaltenden Glieder nach einer Stunde. Das Glied $a \sqrt{t}$ gilt nur näherungsweise. Es spiegelt die Diffusion über von der Oberfläche des Apatits erreichbare Gitterfehler und Spalten in das Innere der Apatitkriställchen bei konstanter Grenzkonzentration an der Oberfläche des Apatits wieder. Sie kommt aber wegen der nicht hinreichend großen Ausdehnung des Diffusionsraumes bald zum Erliegen. Deshalb gilt das Gesetz für große Zeiten nicht mehr. Die Konstante a ist stark von der Fällungstemperatur des Apatits abhängig. Bei bei 40 °C gefällten Apatiten ist $a \gg b$. Das über Zeiten von mehreren Tagen verfolgte, annähernd lineare Glied ist wahrscheinlich auf Umkristallisationen (OSTWALD-Reifung) zurückzuführen.

Bei Verwendung von Na_2SiF_6 -Lösungen gleicher F-Konzentration wie die der NaF -Lösungen wurde von uns früher innerhalb der Versuchsfehler das gleiche Zeitgesetz gefunden. Der gemäß



eintretende $\text{F}' \rightleftharpoons \text{OH}'$ -Austausch führt zu einer Zerlegung des SiF_6 -Komplexes unter Entstehung von H_4SiO_4 . Es ist daher zu erwarten, daß unter diesen Bedingungen ein Ionenaustausch $\text{SiO}_4^{'''} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{'''}$ in optimalem Grade eintritt, ehe es zur Kondensation der Kieselsäure kommt. Der $\text{SiO}_4^{'''} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{'''}$ -Austausch muß aus Ladungsgründen begleitet sein von einem Aus-

tausch von Ca-Ionen des Apatits gegen dreiwertige Ionen aus der Lösung oder von einer zusätzlichen Adsorption einwertiger Kationen.

Da es uns bisher nicht sicher gelang, durch Fällung in Gegenwart von Fluorosilikaten oder auch in Gegenwart von verseifenden Kieselsäureestern die Existenz von partiell substituierten homogenen Silikatapatiten nachzuweisen, haben wir uns erneut mit unserem schon früher durchgeführten Versuch des radiochemischen Nachweises eines $\text{SiO}_4^{'''} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{'''}$ -Ionenaustausches am Hydroxylapatit unter verbesserten Bedingungen und unter stärkerer Variation der Austauschbedingungen beschäftigt³.

Der Versuch gründet sich auf der Überlegung, daß bei der sehr geringen Löslichkeit des Hydroxylapatits beim Abfließen des $\text{SiO}_4^{'''} - \text{PO}_4^{'''}$ -Austauschvorgangs ein merklicher Anstieg der PO_4 -Konzentration über die eigentliche kleine Sättigungskonzentration hinaus in der flüssigen Phase eintreten müßte. Dieser Prozeß muß kinetisch eindeutig an mit P 32 indiziertem Apatit verfolgbar sein, da die notwendigerweise empfindlichen chemischen Analysenmethoden, nämlich die auf PO_4 - wie auf SiO_4 -Ionen ansprechenden verschiedenen Varianten der Molybdänblaureaktion keine hinreichende Differenzierung des Silikats vom Phosphat erlauben.

Herstellung von indiziertem Hydroxylapatit

Zur Herstellung von Hydroxylapatit mit großer spezifischer Oberfläche und relativ einheitlicher Teilchengröße wurde die Fällung unter den folgenden Bedingungen bei 37 °C vorgenommen, wobei man nach unseren früheren Benetzungsversuchen Hydroxylapatit von etwa 70 m²/gr spezifische Oberfläche erhält:

In eine auf 37 °C gehaltene Mischung von 150 cm³ H₂O und 35 cm³ 25-proz. Ammoniakwasser, das durch Aufbewahren über $\text{Ca}(\text{OH})_2$ carbonatfrei gehalten wurde, wurden unter starkem Rühren aus Büretten 10 cm³ einer ammoniakalischen 1 m $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung (p_{H} 11,9) und 20 cm³ einer 0,3 m $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung (p_{H} 11,9) in einer Zeit von etwa 30 Minuten zusammengetropft. Gleichzeitig wurden in dieser Zeit 8 cm³ einer sehr schwachen Na_2HPO_4 -Lösung mit $\sim 0,5$ mC P 32 zugetropft. Während der Fällung sorgte ein CO₂-freier Luftstrom, der über die Oberfläche der Fällungsmischung geleitet wurde, für die Fernhaltung von CO₂. Nach 1-stdg. Stehenlassen wurde filtriert und der Niederschlag mit CO₂-freiem H₂O gründlichst gewaschen. Das Produkt zeigte röntgenographisch nur die merklich verbreiterten Interferenzen des Hydroxylapatits und erwies sich elektronenmikroskopisch als aus Kristallaggregaten relativ einheitlicher Größe bestehend.

Ionenaustauschversuche

Die Größe der Kriställchen des Hydroxylapatits liegt mit etwa 300 Å Länge und 50 Å Dicke im Kolloidbereich. Die Durchführung des Ionenaustauschversuchs

¹ A. KNAPPWOST, Naturwiss. 46, 555 [1959].

² D. WARKAS, Diplomarbeit, Tübingen 1961.

³ A. KNAPPWOST, Odont. Revy (Schweden) Vol. 8 [1957].

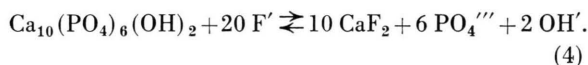


fordert daher die Trennung der Suspension von der homogenen Lösung, da sonst die von den PO_4''' -Ionen herrührende β -Aktivität von der großen spezifischen β -Aktivität der suspendierten Apatitkriställchen völlig überdeckt wird.

Die Trennung von Suspension und Lösung erreichten wir durch Einhängen eines schwimmenden, oben offenen, unten mittels eines Cu-Drahtes fast völlig zugeschnürten Cellophan-Dialyseschlauchs in ein 1000 cm^3 -Becherglas. Außen- und Innenräume dieser Dialyseanordnung wurden bis zu gleicher Höhe mit der jeweiligen Pufferlösung (Essigsäure-Acetat bzw. KOH-KCl) gefüllt. Der Außenraum enthielt die Apatitkriställchen. Durch das Schwimmen des nur durch zwei dünne Kupferdrähte nahezu zentriert gehaltenen Dialyseschlauchs wurden die durch die Entnahme von Lösungsproben entstehenden kleinen hydrostatischen Überdrucke im Außenraum weitgehend kompensiert. Zum schnellen Ausgleich restlicher hydrostatischer Überdrucke war das untere Ende des Dialyseschlauchs nur so weit zugeschnürt worden, daß bei einer Füllhöhe von 10 cm etwa 3 Tropfen pro Sekunde austreten konnten.

Der Versuch lief folgendermaßen ab: Nach Füllung von Innen- und Außenraum des Dialysators mit insgesamt 400 cm^3 Pufferlösung (37°C) wurde in den Außenraum langsam eine Suspension von 1 gr Hydroxylapatit in 400 cm^3 Pufferlösung gegeben und gleichzeitig der Innenraum unter ständiger Erhaltung der Niveaugleichheit ebenfalls mit Pufferlösung aufgefüllt. Die Suspension im Außenraum wurde kräftig gerührt und die ganze Anordnung im Thermostaten auf 37°C gehalten.

Wegen der geringen Löslichkeit des Hydroxylapatits konnte die Einstellung der Sättigungskonzentration im Innenraum nicht abgewartet werden. Vielmehr wurde der zeitliche Verlauf der Aktivität im Innenraum durch Entnahme von je $1,2\text{ cm}^3$ Lösung nach vorherigem Durchrühren im Abstand von 15 Minuten und Vermessung im β -Zählrohr verfolgt. Die vermessene Lösung wurde anschließend wieder in den Innenraum gegeben. Nach Einsetzen eines zeitlich monotonen Anstiegs der Aktivität wurden einige cm^3 einer Na_2SiF_6 -Lösung (bzw. im Vergleichsversuch einer NaF-Lösung) in den Außenraum gegeben. Die Mengen wurden so gewählt, daß dadurch das Löslichkeitsprodukt des CaF_2 nicht überschritten wurde. Wir überzeugten uns durch Berechnung aus den uns bekannten Löslichkeitsdaten des Hydroxylapatits, daß diese wichtige Bedingung eingehalten wurde, da sonst PO_4 -Ionen aus der Zersetzung des Hydroxylapatits gemäß folgendem heterogenen Gleichgewicht auftreten



Auch ein Parallelversuch mit NaF statt mit Na_2SiF_6 diente der Kontrolle der Einhaltung dieser Bedingung.

⁴ A. KNAPPWOST u. T. B. S. NARASA RAJU, unveröffentlicht.

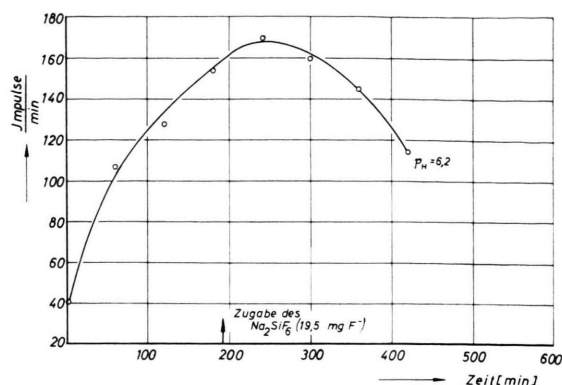


Abb. 1. Entwicklung der β -Aktivität im Innenraum des Dialysators bei $\text{pH}=6,2$. Bei niedrigen pH -Werten bewirkt die Bildung von Fluorhydroxylapatit ein Absinken der Löslichkeit des Apatits und damit der β -Aktivität.

Nach Abb. 1 bewirkt die Na_2SiF_6 -Zugabe zur Apatitsuspension bei $\text{pH } 6,2$ statt des erwarteten Aktivitätsanstiegs ein Absinken der Aktivität als Ausdruck sinkender Phosphatkonzentration im Innenraum des Dialysators. Im sauren Milieu ist zwar die Wahrscheinlichkeit des sofortigen Austausches entstehender SiO_4''' -Ionen gegen PO_4''' -Ionen am Apatit größer als im alkalischen, aber der damit gekoppelte $\text{F}' \rightleftharpoons \text{OH}'$ -Austausch ist mit einem starken Absinken der Löslichkeit des Apatits verbunden. Abb. 2 zeigt den Verlauf der Löslichkeit von Apatiten mit dem F-Gehalt bei $\text{pH } 5,6$ und $\text{pH } 6,1$ ⁴. Dabei wurden allerdings Citratpuffer verwendet, in denen die Löslichkeit der Apatite höher liegt als in nicht chelatisierenden Puffern⁵.

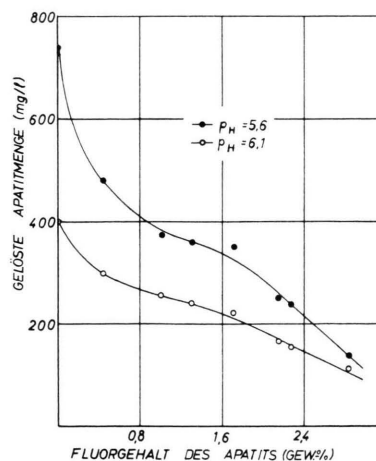


Abb. 2. Löslichkeiten fluorierter Apatite bei 37°C in Zitronensäure-Citrat-Pufferlösungen.

⁵ A. KNAPPWOST u. G. JOB, unveröffentlicht; vgl. auch A. KNAPPWOST u. E. MATOUSCHKE, Naturwiss., im Druck.

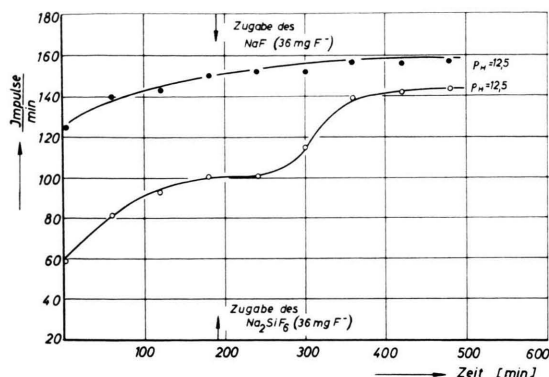


Abb. 3. Verlauf der β -Aktivität im alkalischen Milieu, in dem der Ionenaustausch $\text{OH}' \rightleftharpoons \text{F}'$ unterdrückt ist. Zugabe von SiF_6^{2-} -Ionen läßt als Folge des $\text{SiO}_4^{4-} - \text{PO}_4^{3-}$ -Austausches die Aktivität ansteigen. Bei Zugabe einer äquivalenten NaF -Menge verläuft der Anstieg dagegen monoton (obere Kurve)

Der durch einen $\text{SiO}_4^{4-} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-}$ -Austausch zu erwartende PO_4^{3-} -Anstieg wird daher durch den Einfluß des $\text{F} \rightleftharpoons \text{OH}$ -Austausches auf die Löslichkeit völlig überdeckt.

Dagegen ist der $\text{F}' \rightleftharpoons \text{OH}'$ -Austausch im stärker alkalischen Bereich vernachlässigbar. Ein Zusatz von Na_2SiF_6 zur Apatitsuspension führt hier zum sofortigen Auftreten von monomerer Kieselsäure, homogen über die Lösung verteilt. Nach Abb. 3 steigt dadurch die Aktivität im Innenraum des Dialysators als Folge des eingetretenen $\text{SiO}_4^{4-} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-}$ -Austausches am Apatit an. Daß der Effekt nicht auf eine Nebenreaktion gemäß Gleichgewicht (4), sondern nur auf den gesuchten $\text{SiO}_4^{4-} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-}$ -Austausch zurückzuführen ist, beweist der Parallelversuch mit einem dem Na_2SiF_6 -Zusatz in bezug auf F' äquivalenten NaF -Zusatz (obere Kurve von Abb. 3).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Mittel, die diese Arbeit ermöglicht haben.

Spektroskopischer Nachweis zweier OH-Gruppen bei nichtthermischer Anregung

H. MEINEL

DVL-Institut für Raketentreibstoffe, Abtlg. Spektroskopie, Stuttgart

(Z. Naturforsch. 22 a, 977–979 [1967]; eingegangen am 12. Mai 1967)

Das OH-Radikal tritt als wesentlicher Bestandteil oder als Verunreinigung in den meisten Verbrennungsprozessen auf, so daß sich die Auswertung von OH-Banden dazu anbietet, wichtige Hinweise für den Reaktionsablauf zu erhalten. Trotz intensiver Untersuchungen von verschiedenen Autoren¹ ist die beobachtete Anomalie in der Besetzung von Rotationszuständen der $2\Sigma - 2\Pi - 0,0$ -Bande bei 3064 \AA nicht endgültig geklärt. Die vorliegenden Messungen wurden in dem Glimmlicht einer Hohlkathodenentladung (HKE) durchgeführt, um störende Nebeneffekte, wie sie in der Flamme beobachtet werden, infolge Selbstabsorption, Temperaturgradienten usw.², weitgehend ausschalten zu können. In einer früheren Arbeit³ wurde bereits mit Hilfe von CN- und N_2^+ -Banden in der HKE das Gleichgewicht zwischen Rotation und Translation im Hinblick auf eine Temperaturerhöhung untersucht.

Ein typisches Beispiel für die Existenz „anomalier“ Rotationstemperaturen zeigt Abb. 1, wie man es in ähnlicher Form z. B. von Acetylen-Sauerstoff-Flammen kennt^{1,5}. Dort liegen die Temperaturen allerdings nicht so weit auseinander wie in dem Niederdruckplasma der HKE, so daß die unterschiedliche Steigung beider „Geraden“ (proportional $1/T$) nicht so ausge-

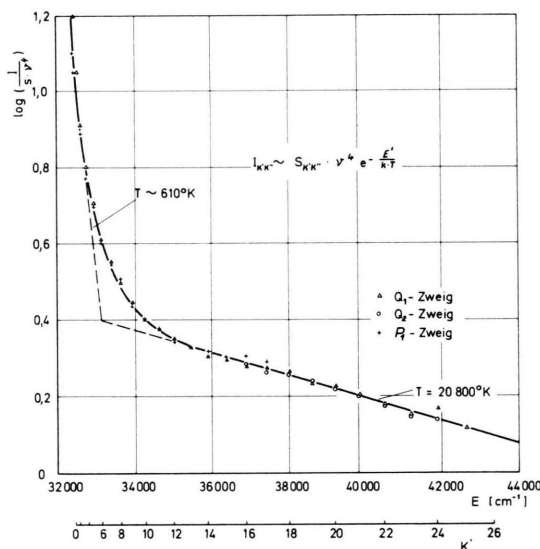


Abb. 1. Darstellung zur Bestimmung der Rotationstemperatur von OH im Glimmlicht einer Hohlkathodenentladung (0,5 Torr Wasserdampf, Entladungsstrom 10 mA). Übergangswahrscheinlichkeiten nach LEARNER⁴.

prägt ist (typische Rotationstemperaturen in Flammen 3000 bzw. $10\,000^\circ\text{K}$ ⁵). Die beobachtete „anomale“ Rotationsbesetzung wurde in einer großen Zahl von Arbeiten experimentell und theoretisch zu erklären versucht. So konnte PENNER² zeigen, daß die offensichtlichen Anomalien durch Störung der experimentellen Da-

¹ R. MAVRODINEANU u. H. BOITEUX, Flame Spectroscopy, John Wiley & Sons, Inc., New York 1965.

² S. S. PENNER, Quantitative Molecular Spectroscopy and Gas Emissivities, Addison-Wesley Publishing Comp., Inc., Reading 1959.

³ H. KREMPL, J. MAIERHOFER u. H. MEINEL, Z. Angew. Phys. 22, 171 [1967].

⁴ R. C. M. LEARNER, Proc. Roy. Soc. London A 269, 311 [1962].

⁵ A. G. GAYDON, The Spectroscopy of Flames, J. Wiley & Co., New York 1957.