



Praktikum Werkstofftechnologie

2. Semester Masterstudiengang



Versuch WT6

Nasschemische Calciumphosphatsynthese

Versuchsziel und Aufgabenstellung:

Ziel des Versuches ist es, durch nasschemische Synthese verschiedene Calciumphosphatpulver herzustellen und den Einfluss unterschiedlicher Syntheseparameter wie pH-Wert und CO_3^{2-} -Zusatz auf die Entstehung, Zusammensetzung und Stöchiometrie des resultierenden Pulvers zu untersuchen.

Als Analyseverfahren soll die Infrarotspektroskopie (IR) genutzt werden. Im Speziellen sollen Informationen zur Phasenzusammensetzung und zu möglichen Substitutionen gesammelt werden. Diese sollen mit den variierten Syntheseparametern korreliert werden, um Abhängigkeiten darzustellen.

1 Grundlagen

1.1 Calciumphosphate

Calciumphosphate sind Bestandteil zahlreicher Biominerale, die durch zelluläre Aktivität und metabolische Prozesse gebildet werden. Beispielsweise stellen sie in der Form des Hydroxylapatit die anorganische Komponente des Hartgewebes (Knochen, Zähne) von Säugetieren dar. Bei diesen „biologischen“ Calciumphosphaten handelt es sich fast ausschließlich um Nanokristalle, deren Kristallisation unter milden physiologischen Bedingungen abläuft. Allerdings kommen in der unbelebten Natur auch Calciumphosphate in Form großer Einkristalle vor, deren Wachstum über viele Jahre unter zum Teil extremen Temperatur- und Druckbedingungen erfolgte. In Tabelle 1 sind wichtige Calciumphosphate zusammengestellt.

Tabelle 1: Übersicht der Calciumphosphate.

Abkürzung	Verbindung	molares Ca/P-Verhältnis	Formel
MCPM	Monocalciumphosphat-Monohydrat	0,5	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
MCPA	Monocalciumphosphat-Anhydrat	0,5	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
DCPD	Dicalciumphosphat-Dihydrat (Bruschat)	1,0	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
DCPA	Dicalciumphosphat-Anhydrat (Monetit)	1,0	CaHPO_4
OCP	Octacalciumphosphat	1,33	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
α -TCP	α -Tricalciumphosphat	1,5	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
β -TCP	β -Tricalciumphosphat	1,5	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
ACP	Amorphes Calciumphosphat	1,2 – 2,2	$\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$
CDHA	Calciumdefizitärer Hydroxylapatit	1,5 – 1,67	$\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$ ($0 < x < 1$)
HA	Hydroxylapatit	1,67	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
TTCP	Tetracalciumphosphat	2,0	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$

Für die stöchiometrisch zusammengesetzten Phasen werden molare Ca/P-Verhältnisse von 0,5 bis 2,0 gefunden. Je kleiner das Ca/P-Verhältnis, desto saurer und besser wasserlöslich ist das Calciumphosphat. In Abbildung 1 ist die Löslichkeit unterschiedlicher Calciumphosphate in Abhängigkeit vom pH-Wert und von der Calciumkonzentration dargestellt.

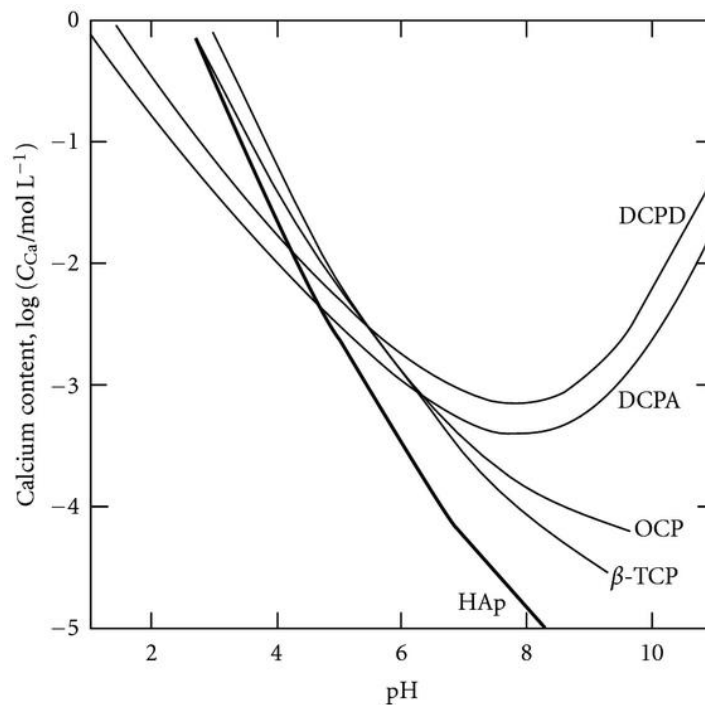


Abbildung 1: Löslichkeitsisotherme verschiedener Calciumphosphate. (Bioinorg. Chem. Appl. **10** (2012))

Hydroxylapatit (HA, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) ist das unter physiologischen Bedingungen ($T=37^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7,3$) stabilste Calciumphosphat. Die Herstellung von HA gelingt durch Umsetzung von exakt stöchiometrischen Mengen an Calcium- und Phosphatsalzlösungen bei einem pH-Wert > 9 . Stöchiometrisch reiner HA kommt jedoch in biologischen Systemen nicht vor. Vielmehr findet man Substitutionen der im Kristallgitter enthaltenen Kationen und Anionen. So können die Ca^{2+} -Ionen beispielsweise durch Mg^{2+} , Sr^{2+} und Na^+ ersetzt werden. Eine Substitution der OH^- -Gruppe kann durch F^- und Cl^- geschehen. Der Einbau von CO_3^{2-} in das HA-Gitter ist an zwei unterschiedlichen Stellen möglich. So kann es sowohl die OH^- -Gruppe (A-Typ HA) als auch die PO_4^{3-} -Gruppe (B-Typ HA) substituieren.

1.2 IR-Spektroskopie

Die Spektroskopie nutzt die Wechselwirkungen von elektromagnetischer Strahlung mit der Materie. Im Falle der Infrarotspektroskopie wird dabei im infraroten Bereich der elektromagnetischen Strahlung gearbeitet und ein breites Frequenzspektrum auf die Probe gerichtet. Bei der Messung werden die Frequenzen der IR-Strahlung detektiert, die die Bindungen eines Moleküls zum Schwingen anregen, sodass das Molekül auf einen angeregten Vibrationszustand befördert wird (Resonanzbedingung). Es findet somit eine direkte Anregung des Moleküls vom Grundzustand zum angeregten Zustand durch ein Photon mit genau dieser Differenz statt. Der Verlust dieser Strahlungsfrequenz vom Strahl wird nach dem Durchgang durch die Probe detektiert. Die Darstellung des IR-Spektrums geschieht in der Regel durch Auftragung der Transmission (oder der Absorption) über der Wellenzahl (Abbildung 2).

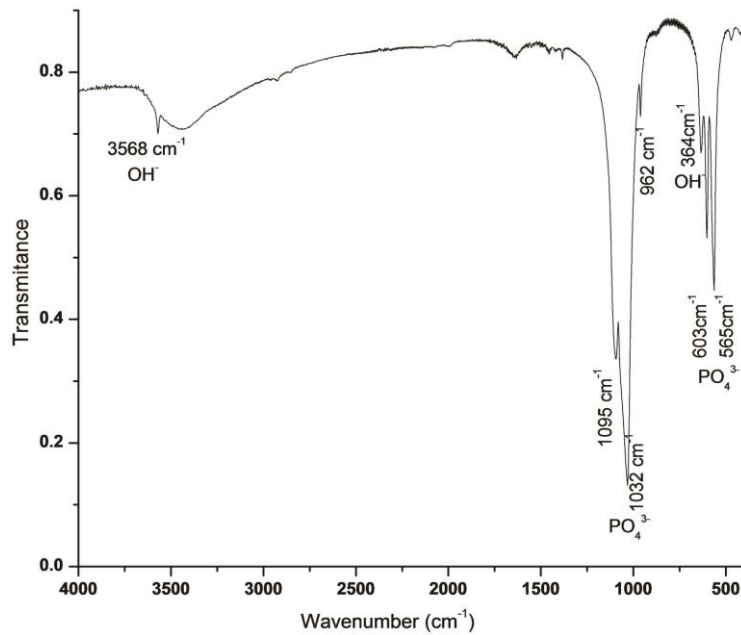


Abbildung 2: IR-Spektrum einer nicht-stöchiometrischen Hydroxylapatitprobe. (Mat. Res **18** (2015))

Unter Transmission versteht man den Anteil der IR-Strahlung, der nicht vom Molekül absorbiert, sondern durchgelassen wird. Für die Transmission T gilt folgende Beziehung:

$$T = \frac{\phi}{\phi_0} \quad (1)$$

mit: ϕ Strahlungsfluss vor dem Probendurchgang
 ϕ_0 Strahlungsfluss nach dem Probendurchgang

Zwischen der Absorption A und Transmission T besteht folgender Zusammenhang:

$$A = 1 - T \quad (2)$$

Die durch die Absorption der IR-Strahlung bewirkte Schwingung äußert sich in einer Veränderung der Bindungswinkel oder der Bindungslängen der Moleküle. Das Schwingungsverhalten von zweiatomigen Molekülen, wie Bromwasserstoff H-Br, kann in einfacher Weise mit Hilfe des Federschwingers erklärt werden. Dazu stellt man sich die beiden Atome als kleine Kugeln mit sehr geringen Massen (Punktmassen) vor. Die Bindung schwingt bei Anregung, wodurch die Bindungslänge periodisch zwischen Br und H ab- und zunimmt.

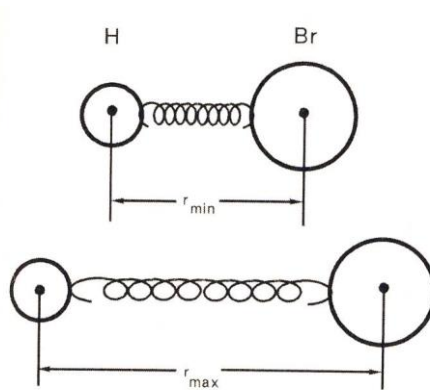


Abbildung 3: Schwingung des zweiatomigen Moleküls HBr.

Die Schwingungsverhältnisse können physikalisch durch das Hook'sche Gesetz beschrieben werden:

$$F = k(r_{\max} - r_{\min}) \quad (3)$$

mit:	F	Federkraft [N = mkg · s ⁻²]
	k	Federkonstante (Kraftkonstante) [kgs ⁻²]
	r_{\max}	maximale Auslenkung [m]
	r_{\min}	minimale Auslenkung [m]

Die Federkonstante k , in der IR-Spektroskopie gewöhnlich Kraftkonstante genannt, kann als Maß für die Bindungsstärke zwischen den Atomen Br und H betrachtet werden.

Da es sich bei der auftretenden Schwingung um eine harmonische Schwingung handelt, kann der Zusammenhang zwischen Bindungsstärke k , atomarer Masse M und Schwingungsfrequenz ν mit Hilfe folgender Gleichung beschrieben werden:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (4)$$

mit:
$$\mu = \frac{M_1 \cdot M_2}{M_1 + M_2}$$

Je stärker die Bindung und je geringer die atomare Masse der beteiligten Atome ist, umso höher liegt die Schwingungsfrequenz der Bindung und somit auch die Wellenzahl, da beide Größen proportional zueinander sind. Dieser Zusammenhang wird auch anhand des folgenden Beispiels deutlich:

C≡C-Bindung	ca. 2200 cm ⁻¹
C=C-Bindung	ca. 1640 cm ⁻¹
C-C-Bindung	ca. 1000 cm ⁻¹
C-Br-Bindung	ca. 650 cm ⁻¹

Eine C≡C-Dreifachbindung muss eine höhere Schwingungsfrequenz als eine C=C-Doppelbindung besitzen, weil die Bindung stärker ist, die atomare Masse aber gleich bleibt.

Neben der Resonanzbedingung ist für das Auftreten von sichtbaren Signalen im IR-Spektrum eine weitere Bedingung notwendig: die Schwingung der Bindung muss zu einer periodischen Änderung des Dipolmomentes führen. Zum Beispiel ist die Verbindung H-Br durch die unterschiedlichen Elektronegativitäten von Wasserstoff und Brom polarisiert. Die Anziehung des gemeinsamen Elektronenpaares an das Brom hat dieses negativiert und den Wasserstoff positiviert:



Es entsteht ein permanenter Dipol, dessen Stärke durch das Dipolmoment beschrieben werden kann:

$$\mu = Qd \quad (6)$$

mit: μ Dipolmoment [As·m]
 Q Ladung [As]
 d Ladungsabstand [m]

Kommt eine Bindung ins Schwingen, wird sich der Ladungsabstand periodisch ändern und auf diese Weise nach Gleichung (6) auch das Dipolmoment μ .

Die Intensität eines Signals im IR-Spektrum verhält sich in etwa direkt proportional zum Quadrat der Dipoländerung bei der Schwingung:





$$S \cong \Delta\mu^2 \quad (7)$$


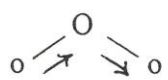
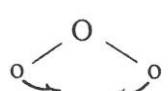
mit: S Signalintensität im Spektrum
 $\Delta\mu$ Dipolmomentänderung

Wenn das betreffende Molekül keine Polarität aufweist, also bei der Schwingung keine Dipolmomentänderung auftritt, wird die Signalintensität im Spektrum entweder Null oder nur sehr klein sein. Man spricht von einer IR-inaktiven Schwingung.

Die am 2-atomigen Modell beschriebene Schwingung gehört zu den Normalschwingungen. Die Normalschwingungen werden in Valenz- und Deformationsschwingungen unterteilt. Kommt es bei der Schwingung nur zu einer Änderung der Bindungslänge, so spricht man von einer Valenzschwingung ν (oder Streckschwingung). Verändert sich dagegen der Bindungswinkel des Moleküls, so handelt es sich um eine Deformationsschwingung δ (oder Beugeschwingung). Des Weiteren unterscheidet man die Schwingung dahingehend, ob sie sich symmetrisch oder asymmetrisch verändert (jeweils durch den Index s und as gekennzeichnet). In Tabelle 2 sind die Normalschwingungen am Beispiel des CO₂- und H₂O-Moleküls dargestellt.

Tabelle 2: Normalschwingungen des CO₂- und des H₂O-Moleküls.

Normalschwingungen des CO ₂ -Moleküls				
Bezeichnung	Schwingungsform	Wellenzahl in cm ⁻¹	Schwingungsanregung	
			IR-aktiv	Raman-aktiv
ν_s		$\tilde{\nu}_1$ 1340	-	+
ν_{as}		$\tilde{\nu}_2$ 2349	+	-
δ		$\tilde{\nu}_3 = \tilde{\nu}_4$ 667	+	-
δ		$\tilde{\nu}_4 = \tilde{\nu}_3$	+	-

Normalschwingungen des H ₂ O-Moleküls				
Bezeichnung	Schwingungsform	Wellenzahl	Schwingungsanregung	
			IR-aktiv	Raman-aktiv
ν_s		$\tilde{\nu}_1$ 3652	+	+
ν_{as}		$\tilde{\nu}_2$ 3756	+	+
δ		$\tilde{\nu}_3$ 1595	+	+

Es wird deutlich, dass die symmetrische Valenzschwingung des CO₂-Moleküls nicht IR-aktiv ist, weil es durch diese Vibration zu keiner Änderung des Dipolmomentes kommt.

Neben den Normalschwingungen beobachtet man noch weitere charakteristische Banden im IR-Spektrum: z.B. Oberschwingungsbanden und Kombinationsschwingungen.

Zur Untersuchung von nicht transparenten Proben mittels IR-Spektroskopie eignet sich das Verfahren der abgeschwächten Totalreflektion (attenuated total reflection, ATR). Grundlage dieses Verfahrens ist, dass sich bei der Totalreflektion hinter der reflektierenden Grenzfläche eine evaneszente Welle ausbildet. Wird eine Probe in Kontakt mit dieser Grenzfläche gebracht, kann die Probe mit der evaneszente Welle wechselwirken und das Messsignal abschwächen.

2 Versuchsdurchführung

Der Versuch gliedert sich in einen präparativen und einen analytischen Teil. Im präparativen Teil werden verschiedene Calciumphosphatproben hergestellt. Im analytischen Teil wird die Infrarotspektroskopie verwendet, um spezielle Charakteristika dieser Proben zu untersuchen.

2.1 Herstellung der Calciumphosphatpulver

Aus den Salzen Calciumnitrattetrahydrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) und Diammoniumhydrogenphosphat ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) sowie der Base Ammoniumhydroxid (NH_4OH) soll Hydroxylapatit mit der Summenformel $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ hergestellt werden. Dazu ist die chemische Reaktionsgleichung aufzustellen und ausgehend von den molaren Verhältnissen die einzusetzende Menge des jeweiligen Salzes auszurechnen, die für die Herstellung von 4 g HA notwendig sind. Nach dem Abwiegen der entsprechenden Salze werden diese in deionisiertem Wasser gelöst, wobei jeweils 200 ml an Calciumnitrat- und Diammoniumhydrogenphosphatlösung erhalten werden sollen. Zur Synthese der Proben 1 und 2 sind die angegebenen Mengen an Lösung zu entnehmen. Zusätzlich sollen 25 ml einer 0,12 M Ammoniumcarbonatlösung ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) angesetzt werden. Des Weiteren soll aus $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ sowie aus Salpetersäure (HNO_3) Brushit mit der Summenformel $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hergestellt werden (Probe 3). Auch hier ist die Reaktionsgleichung aufzustellen und die Menge des Salzes auszurechnen, die für die Herstellung von 2 g DCPD notwendig sind. Das Auflösen erfolgt auch hier in deionisiertem Wasser, wobei jeweils 100 ml an Maßlösung hergestellt werden sollen.

Probe 1: 100 ml der Ca^{2+} Lösung werden auf einem Magnetrührer leicht gerührt. 100 ml der PO_4^{3-} Lösung werden mit 4 ml 32% NH_4OH versetzt und in einem Zug in die Ca^{2+} Lösung überführt. Diese Lösung wird weiterhin gerührt.

Probe 2: 100 ml der Ca^{2+} Lösung werden auf einem Magnetrührer leicht gerührt. 75 ml der PO_4^{3-} Lösung werden mit 25 ml der CO_3^{2-} Lösung und 4 ml 32% NH_4OH versetzt und in einem Zug in die Ca^{2+} Lösung überführt. Diese Lösung wird weiterhin gerührt.

Probe 3: 100 ml der Ca^{2+} Lösung werden auf einem Magnetrührer leicht gerührt. 100 ml der PO_4^{3-} Lösung werden mit 2 ml 1 M HNO_3 versetzt und in einem Zug in die Ca^{2+} Lösung. Diese Lösung wird weiterhin gerührt.

Nach der Reifungszeit wird mittels Vakuumfiltration der Feststoffanteil aus den Dispersionen abgetrennt und das Filterpapier zum Trocknen gelagert. Zur Analyse werden die Proben der Vorgängergruppe vom Filterpapier entfernt, gemörsert und in entsprechende Behältnisse gefüllt.

2.2 Analyse der Calciumphosphatpulver

Nach Einweisung in die Handhabung des Infrarotspektrometers sollen die hergestellten Pulver untersucht werden. Dazu werden die Spektren der Proben aufgenommen. Zusätzlich sollen 3 bereitgestellte Pulver vermessen werden.

3 Auswertung

3.1. Berechnung der Einwaagen

Die einzuwiegenden Massen an Calciumnitrat-tetrahydrat, Diammoniumhydrogenphosphat und Ammoniumcarbonat sind vor Beginn des Praktikums zu berechnen und zu notieren (mit Formel).

3.2. Pulverpräparation

Die notwendigen Schritte zur Herstellung der Pulver sollen kurz protokolliert werden. Hierbei ist auf wichtige Parameter wie pH-Wert, Zeiten usw. zu achten. Die Phänomenologie der Ausfällung ist zu beschreiben.

3.3. Pulvercharakterisierung

Die zur Verfügung gestellten Daten sollen sinnvoll in einem $T(k)$ -Diagramm dargestellt werden. Mithilfe von Bandenzuordnungstabellen soll nun auf die vorliegende CaP-Phase geschlossen werden und die Peaks im Spektrum identifiziert werden. Es soll vor allem nach Schwingungen der PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2O , OH^- und CO_3^{2-} Gruppen gesucht werden. Qualitative Unterschiede der Spektren sollen den Herstellungsarten zugeordnet werden. Gründe für das Fehlen bestimmter Peaks und das Vorhandensein zusätzlicher Peaks sind zu benennen. Es ist außerdem auf Substitutionen im HA Kristall einzugehen. Des Weiteren soll auf die möglichen Ursachen einer Peakverbreiterung eingegangen und Rückschlüsse auf die hergestellten Proben gezogen werden.

Zur Identifizierung der 3 unbekanntenen Proben ist folgende Literatur heranzuziehen:

S. Koutsopoulos. Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: A review study on the analytical methods. Journal of Biomedical Materials Research 2002, 62, 600 – 612.

Tabelle 3: Bandenzuordnungstabelle für Calciumphosphate.

cm^{-1}	Hydroxylapatit	cm^{-1}	Bruschit
3572	OH ν	3535	OH ν durch adsorbiertes H_2O
3800 – 3000	adsorbiertes H_2O	3479	OH ν durch adsorbiertes H_2O
1630	H_2O δ	3272	OH ν durch adsorbiertes H_2O
1465	CO_3^{2-} ν in A-Typ HA	3160	OH ν durch adsorbiertes H_2O
1430	CO_3^{2-} ν in B-Typ HA	1645	H_2O δ
1415	CO_3^{2-} ν	1201	P-OH δ
1087	PO_4 ν_{as}	1125	PO_3 ν
1046	PO_4 ν_{as}	1051	PO_3 ν
1022	Gitterfehler und HPO_4^{2-} in HA	986	PO_3 ν
962	PO_4 ν_{as}	869	P-OH ν_{s}
868	HPO_4^{2-} ν_{s}	790	
631	OH δ	660	
602	PO_4 δ	576	O-P-O δ
561	PO_4 δ	528	O-P-O δ