

Syntetiske og mineralske Kalciumfosfater kemisk og røntgenkrystallografisk belyst.

Af

AKSEL TOVBORG JENSEN.

Om Kalciumfosfater, navnlig Apatit.

Der er i en Aarrække paa Landbohøjskolens kemiske Laboratorium under Professor NIELS BJERRUMS Ledelse foretaget Undersøgelser af Kalciumfosfaternes Opløselighed i Vand og deres Kemi i al Almindelighed (1)¹). Foruden af teoretisk Nysgerrighed var disse Undersøgelser dikteret af Ønsket om at give et Kapitel af Knoglefysiologien og Læren om Fosforsyregødningen lidt fastere Grund under Fødderne.

De fleste af de syntetiske Kalciumfosfater, som blev undersøgt, er fundne i Naturen, saa deres Opløselighed og indbyrdes Omdannelsesmuligheder kan maaske gøre Krav paa mineralogisk Opmærksomhed.

I det følgende gives en Oversigt over samtlige kendte Kalciumfosfater ordnet efter stigende Ca Indhold.

- 1) $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$. Ikke i Naturen, Bestanddel af Superfosfat.
- 2) $\text{CaHPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$. I Naturen som Mineralet Brushit.
- 3) CaHPO_4 . I Naturen som Mineralet Monetit.
- 4) $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3, 3\text{H}_2\text{O}$. Ikke i Naturen, paavist paa Landbohøjskolens kemiske Laboratorium (1)¹).
- 5) $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (2). Ikke i Naturen, kan laves syntetisk ved høj Temperatur.
- 6) $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (2). Syntetisk ved høj Temperatur, desuden i visse sjældne Nyresten (3).

¹) Tallene i Parentes henviser til Litteraturfortegnelsen.

- 7) Tetragonal $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Nyopdaget Mineral Whitlockit (4). Ved at regne paa Pulverdiagrammerne har vi bevist, at Mineralet Whitlockit er forskelligt fra 5) og 6).
- 8) $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. I Naturen velkrystalliseret som Hydroxylapatit, kolloid som Knoglefosfat etc. (5).

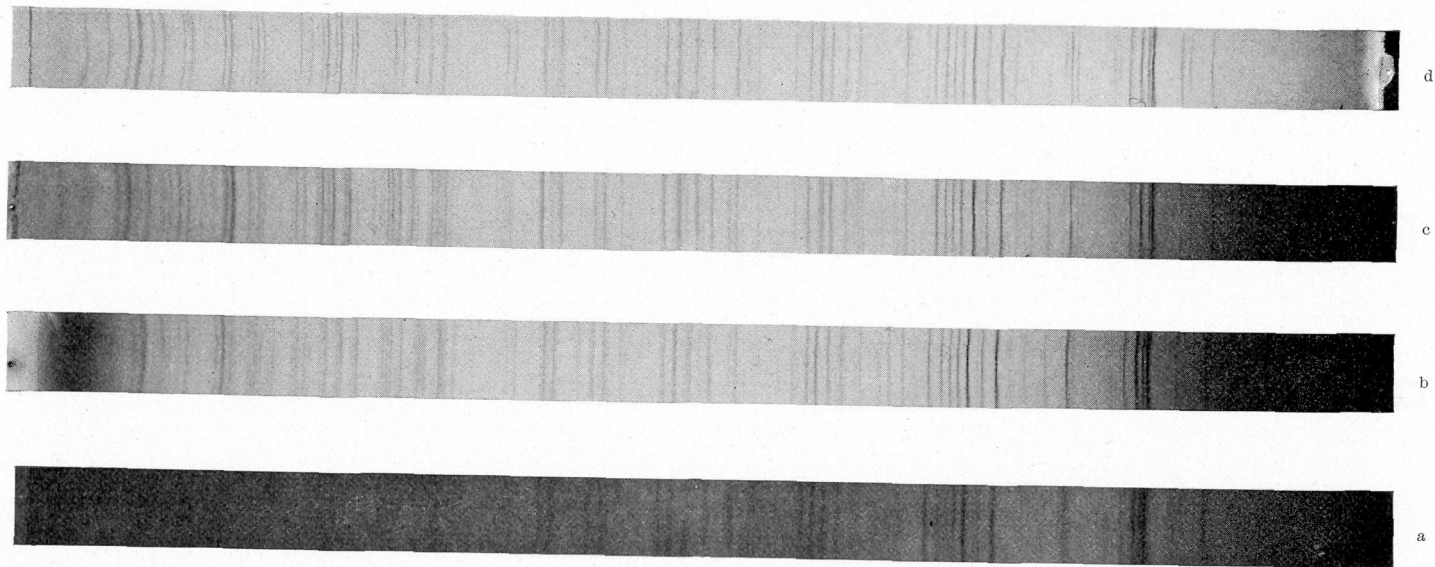
Vi har grundigt undersøgt 1, 2, 3, 4, 6 og 8 og vist, at de alle (med Undtagelse af 8) ved 18—37° har Tendens til med Vand at omdannes til et mere calciumholdigt fast Stof og en fosforsyrerigere Opløsning, en Reaktion af den Slags, man kalder for Disproportioneringer. Alle mindre calciumholdige Calciumfosfater tenderer med andre Ord (i Berøring med Vand ved lav Temperatur) henimod at blive til Hydroxylapatit + fosforsyrerig og calciumfattig Opløsning. Det er derfor ikke underligt, at det er Apatiten, der i Naturen er Calciumfosfatet frem for alle andre, ikke blot i Eruptivbjergarterne, men ogsaa blandt Sedimenterne. Det er en Følge af dens overordentlige termodynamiske Stabilitet.

Naar Hydroxylapatit dannes ved Udfældning af vandig Opløsning ved en Temperatur mellem 18° og 100°, faas det i Form af kolloide Partikler, hvorved der i denne Forbindelse blot skal forstaaes Partikler med en Tykkelse af mindre end $0,2\mu = 2000 \text{ \AA}$. At Partiklernes Dimensioner i fældede Hydroxylapatiter er smaa, kan ses deraf, at Linierne i deres Røntgendiagram er unaturligt brede. At det i det hele taget er Hydroxylapatit, man ved disse Laboratoriepræparationer faar udfældet, kan kun konstateres ved at vise, at de under Mikroskopet aldeles amorfe Bundfald giver samme Røntgenpulverdiagram som mineralsk Apatit.

Sintrer man et saadant fældet Præparat ved 1000° i nogle Timer, vokser Partiklerne til fornuftige Dimensioner, Diagrammets Linier bliver skarpe.

Fig. 1 viser Diagrammer af fældet Hydroxylapatit, samme Præparat sintret, og to Diagrammer af klare mineralske Apatiter. Diagrammerne er halve Pulverdiagrammer, taget med Kobolt-Straaling i et Kamera med 60 cm Periferi. Refleksionerne med lav Afbøjningsvinkel (altsaa fra Flader med lave Indices) ses til højre i Diagrammerne.

Det ses, at højre Halvdel er omtrent ens paa alle fire Diagrammer. Dette viser, at vi har det samme Gitter med næsten de samme Dimensioner i alle fire Tilfælde. Venstre Side af Diagrammerne er ret forskellig for Hydroxylapatiterne paa den ene Side og de mineralske



- a) Fældet Hydroxylapatit, Kolloid.
- c) Klar Apatit, Tyrol. Velkrystalliseret Fluorapatit.

Fig. 1.

- b) Samme Præparat, (sintret). Velkrystalliseret.
- d) Klar Apatit, Malmberget, Gellivare. Velkrystalliseret Fluorapatit.

Apatiter paa den anden Side. Dette er kun naturligt, for de mineralske Apatiter er Fluorapatiter og har Akselængder, der iflg. nogle ikke altfor præcise Maalinger er $\frac{1}{2}$ pCt. forskellige fra Hydroxylapatiternes (6).

Bestemmelsen af Akselængder med Røntgenstråler, der kan gøres med stor Nøjagtighed og uden særlig store Anstrengelser, synes knapt at blive brugt helt i det Omfang, den fortjener, indenfor Mineralogien. Den er et godt Hjælpemiddel til Differentialdiagnose af Mineraler, der tilhører samme isomorfe Blandingsrække. Gitterkonstanterne (Akselængderne) ændrer sig ofte flere pCt. fra den ene Ende af en saadan Række til den anden, og de lader sig let bestemme med en Usikkerhed paa højst $\frac{1}{20}$ pCt.; ved særlige Metoder er Usikkerheden endda nede paa $\frac{1}{300}$ — $\frac{1}{500}$ pCt.

Fig. 1 illustrerer dette Forhold. Det er saare let at se Forskel paa Fluor- og Hydroxylapatit-Diagrammerne, og ser man meget nøje efter, kan man paa de højeste Ordener i de to Fluorapatitdiagrammer i hvert Fald paa Originalfilmene se smaa Forskelle, der ved Udmaaling og Omregning vilde kunne tjene til en nøjagtig Differentiering af dem.

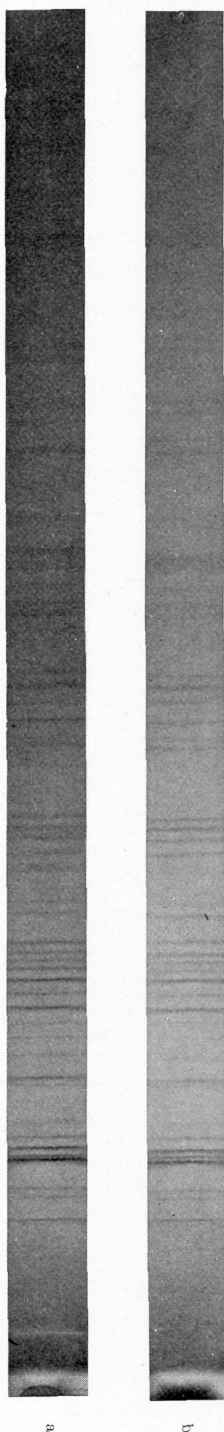
Apatiters Partikelstørrelse.

Det er naturligt, at Apatit, fældet hurtigt og ved lav Temperatur, bestaar af fine Partikler og giver et uldent Pulverdiagram. Der er overordentlig mange Stoffer, der skilles ud af vandige Opløsninger i Partikler af kolloide Dimensioner.

Mindre naturligt er det, at Pulverdiagrammer af uigennemsigtig men storkrystallinsk Apatit ogsaa har uldne Linier. Vi iagttog dette medens vi arbejdede med Partikeldimensionerne af Tandemaille og Knogleapatit og til Sammenligning søgte den Apatit, der giver de skarpest mulige Linier. Vi tog i den Forbindelse et Diagram af den kendte hvidgule Apatit fra Snarum i Norge. Diagrammet var uldent. Et Diagram af en klar Apatit fra Tyrol fra Landbohøjskolens mineralogiske Samling, var derimod af en fortrinlig Skarphed. Senere tog vi et Par Diagrammer af Apatiter fra Universitetets Mineralogiske og Geologiske Museum for at se, hvorledes andre Apatiter opførte sig.

Diagrammerne ses paa Fig. 1 og 2. Det ses, at de uklare Apatiter fra Snarum og fra Kragerø giver uldne Diagrammer, mens de klare Apatiter fra Tyrol og fra Malmberget gav Diagrammer med

Fig. 2. a) Ugennemsnigtig Apatit, Snamn. b) Ugennemsnigtig Apatit, Lykkens Grube, Kragerø.



skarpe Linier, som man maa vente det af Stoffer, der danner veludviklede Krystaller.

Hvad er nu Grunden til, at centimeterstore Krystaller af uklar Apatit, naar de pulveriseres, giver uldne Røntgenrefleksioner, mens klare Apatiter efter Pulverisering giver Diagrammer med skarpe Linier?

Det er ikke ualmindeligt, at Stoffer kan mishandles saadan ved Pulverisering, at deres Pulverdiagram bliver daarligt; men dette kan ikke være Tilfældet her, for da skulde den uklare og den klare Krystal opføre sig ens.

Jo bedre ens Diagrammer er, og jo højere Dispersion (c: jo større Kamera og jo mere langbølget Straaling), man arbejder med, jo oftere vil man have Lejlighed til at iagttage dette Fænomen. Det er imidlertid ikke de haarde og sprøde Krystaller, hvortil maa regnes Apatit, der viser Fænomenet, men derimod de bløde og sejge. Vi har paa Landbohøjskolens kemiske Laboratorium haft Lejlighed til at se Fænomenet hos saa forskellige Stoffer som Guld, Urinsyre, Stensalt og β -Karotin.

Grunden til Refleksionernes Uldenhed maa altsaa være til Stede i Mineralet, inden det pulveriseres; vi skal derfor se lidt paa Betingelserne for, at en Røntgenrefleksion er skarp. Vi nøjes med at betragte det ganske løseligt og i første Tilnærmelse. Teorien i dens fulde matematiske Strenghed er ikke tilfredsstillende gennemarbejdet endnu.

Som bekendt fremkommer Tilbagekastningen af Røntgenstraaling fra en Krystal ved, at de plane Bølger, der ifølge Huygens Princip udgaar fra successive Atomplaner, kun forstærker hinanden til en Bølge af mærkbar Størrelse, naar Atomplanerne danner en ganske bestemt Vinkel θ med den indfaldende Straale (?). Se Figur 3. Matematisk udtrykkes Betingelsen i Braggs Lov

$$2d \sin \theta = m\lambda.$$

$2d \sin \theta$ er den Vejforskel Bølger har, der udgaar fra to paa hinanden følgende Atomplaner. Denne Vejforskel skal være lig med et helt Antal Bølgelængder, for at Bølgerne fra successive Atomplaner skal være helt nøjagtig i Takt med hinanden.

Grunden til, at Refleksionen er skarp, at dens Intensitet er ringe i Forhold til Maximalintensiteten, blot θ ændres ganske lidt fra den Værdi, der tilfredsstiller Braggs Lov, beror paa følgende: Ændrer vi θ en lille Smule, vil de forskellige parallelle Planers Bølger være

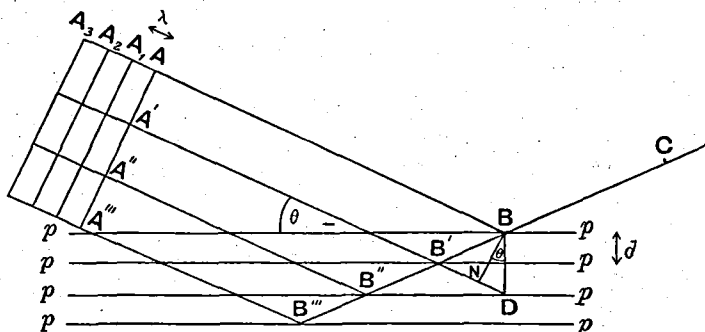


Fig. 3. Røntgenstraalings Tilbagekastning fra et Sæt parallelle Planer (efter BRAGG).

lidt ude af Takt, jo mere, jo længere de paagældende Planer ligger fra hinanden. Blot man ændrer θ med nogle Bueminutter, vil de Bølger, der udgaar fra Planer, som ligger nogle hundrede Enhedsdistancer fra hinanden, være en halv Bølgelængde ude af Trit, og vil følgelig ganske præcis slukke hinanden. Hovedparten af Bølgerne fra de mange Tusinde parallelle Planer, der deltager i Refleksionen, kan altsaa nu parres sammen to og to saaledes, at de fuldstændig slukker hinanden. Den resulterende Bølge bliver altsaa yderlig svag ved denne Refleksionsvinkel $\theta + d\theta$. Vi kan derfor indse, at Refleksens Form bliver omtrent som vist paa Fig. 4 Kurve a. Anderledes hvis vi ikke har mange Tusinde, men kun et mindre Antal Atomplaner i det reflekterende Gitter. Saa skal man dreje Krystallen temmelig langt fra θ , før Udslukningen tager Fart. Vi faar et fladere og bredere Refleksionsforløb, som ogsaa er antydnet paa Fig. 4 Kurve b. Af Bredden, eller rettere sagt »Halveringsbredden« af en Røntgenrefleksion kan Tykkelsen af den reflekterende Krystal beregnes (8, 9). Bredden af Linier maales paa Film med et Mikrofotometer.

Maaleomraadet, der dækkes af Metoden, omfatter Partikler med

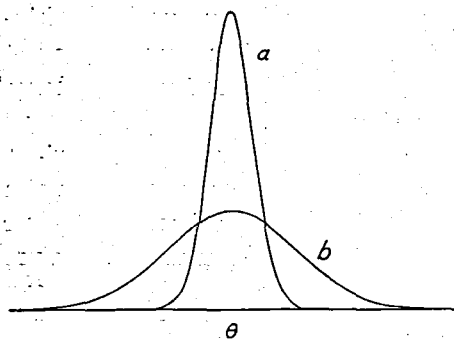


Fig. 4. Intensitetsforløbet indenfor en Straale tilbagekastet Røntgenlys. a) fra en Krystal bestaaende af mange Atomplaner. b) fra en Krystal bestaaende af faa Atomplaner.

en Tykkelse fra ca. 20 Å til ca. 2000 Å, ligger altsaa i sin Helhed under det Maaleomraade, der er tilgængeligt med det sædvanlige optiske Mikroskop. Som Illustration kan nævnes, at Partikeltykkelsen i den før omtalte fældede Hydroxylapatit er ca. 300 Å, og at Partikeltykkelsen i den saakaldte »amorme« Magnesit fra Euböa er ca. 500 Å. Den sidste har A. LANNUNG og jeg undersøgt, fordi GJALD-

BÆK paa vort Laboratorium i sin Tid fandt, at den var lettere opløselig end krystallinsk Magnesit fra Kragerø. Denne Forskel i Partikelstørrelse er Forklaringen paa det paradoksale, at to forskellige Prøver af »samme« Stof har forskellige Egenskaber.

Maalenøjagtigheden ved røntgenografisk Partikelstørrelsesbestemmelse er ikke stor. Hvor Pulveret indeholder Partikler af een Størrelse, kan Usikkerheden næppe anslaaes til under ± 20 pCt. Har man Partikler af mange forskellige Størrelser i en Blanding, er Usikkerheden langt større. Metoden kunde jo være bedre, men vi maa, før vi forkaster den, huske paa, at vi befinder os i et Maaleomraade, hvor vi overhovedet ikke raader over andre Maalemetoder. De viste Film af uigennemsigtige Apatiter er ikke fotometrerede, men efter et Skøn skulde Partiklerne være 7—800 Å tykke.

Man vilde imidlertid ikke være færdig med Problemet, fordi man havde fotometrerede disse Film. Der kan nemlig være andre Aarsager end for ringe Partikelstørrelse til, at Røntgenreflekser bliver brede. For det første bliver Reflekserne brede, hvis Planerne i Gitteret i Stedet for at være rigtig plane er svagt bøjede. Det er den Linieforbredning, der er kendt fra Jern i Stræk og plastisk deformeret Stensalt, samt fra Pulvere, der har været udsat for Tryk og Udtværing. Denne Aarsag er omtalt; den kan vi se bort fra hos et sprødt Stof.

Nogle vilde maaske foreslaa, at Linieforbredningen skyldes Indlejring af fremmede Ioner, Fejlplaceringer og Huller i en Krystal, der iøvrigt er eet kohærent Omraade fra Ende til anden. Dette

Forslag, som vistnok falder enhver ind, der tænker over Problemet, beror paa en Fejlslutning.

Hvis et stort kohærent Gitter behæftes med en Bunke smaa Inkohærener, der er helt tilfældigt anbragt, vil de svække Gitterets Refleksionsevne ved at sprede en Mængde Bølger, der er i Modfase med den resulterende Refleksbølge. Men de vil ikke gøre Refleksen bredere. Forholdet er analogt med et andet: Pudser man et ridset optisk Gitter med Smergellærred, giver det svagere, men stadig skarpe Spektrallinier. Et muligt Alternativ til den fremførte Forklaring paa de uldne Linier har vi dog.

Hvis Krystallen bestaar af Kohærensomraader, der hver for sig er store nok til at give skarpe Røntgenreflekser, altsaa er større end 2000 Å paa hver Led, men som har lidt forskellige Gitterkonstanter, f. Eks. 1/10 pCt. forskellige, faar vi en Linieforbredning af samme Størrelsesorden som den fundne. Hver Slags Kohærensomraader giver sin skarpe Linie paa Pulverdiagrammet, men da de falder lidt ved Siden af hinanden, giver de tilsammen en ulden Linie. Det er foreløbig ikke muligt helt at udelukke denne sidste Mulighed, selv om den første synes at være den sandsynligste. Man maa derfor nøjes med at konstatere, at mens de undersøgte klare Apatiter er virkelige Enkeltkrystaller, \circ : deres Kohærensomraade er udstrakt over hele Krystaller, saa er de uigennemsigtige Apatiter mikrokrySTALLINSKE, \circ : deres Kohærensomraader er mikroskopiske eller submikroskopiske.

Hvad der har frembragt denne Opdeling paa Smaaomraader, kan der gisnes om, men det er vistnok ikke til nogen Nytte, saa længe Opdelingens Karakter ikke er helt opklaret.

Jeg skal endelig til Slut gøre opmærksom

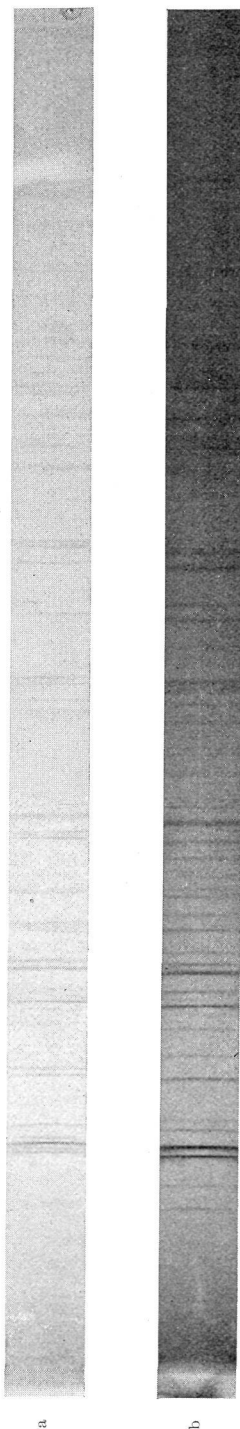


Fig. 5. a) Apatit, Espedalen, Risør, Norge. b) Syntetisk Klorapatit.

paa, at en saadan Opdeling af uklare Enkeltkrystaller formentlig ikke sjældent overses ved røntgenkrystallografisk Arbejde. I Reglen arbejder man nemlig med Kameraer af en tre Gange mindre Diameter, og der kommer Fænomenet ikke ordentlig frem. Desuden vælger man jo som oftest til røntgenkrystallografisk Undersøgelse de kønneste og klareste Eksemplarer, ikke de mest uklare og utiltalende.

Fig. 5a viser endelig et Diagram af Apatiten fra Risør i Norge. Ved første Øjekast ligner Diagrammet ikke meget de andre Apatiters. Aarsagen hertil er aabenbart, at denne Apatit er en Klorapatit, som det ses ved at sammenligne dens Diagram med Diagrammet af en syntetisk Klorapatit paa Fig. 5b, fremstillet af Komponenterne ved Sintring i 20 Timer v. 1100°. De to Diagrammers Lighed viser, at Risør-Apatiten er en Klorapatit. Smaa Forskelle i Linieafstandene viser dog, at Risør-Apatiten ikke er en ren Klorapatit.

Summary.

Synthetic and Mineral Calcium phosphates in the Light of Chemistry and X-Ray Crystallography.

By

AKSEL TOVBORG JENSEN.

The 8 known calcium phosphates are tabulated and briefly discussed following investigations by N. BJERRUM with the author and other collaborators. The non-identity of the mineral Whitlockite $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ with synthetic $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ and $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ is shown. The preponderance of hydroxylapatite over other calcium phosphate minerals is due to its greater thermodynamic stability. It is shown that mineral apatites which form very opaque single crystals give blurred powder diagrams, while translucent apatites give diagrams of perfect sharpness. The possible causes of broadening of powder diagram lines are reviewed. Opaque crystals of apatite do not form a coherent lattice. Only minute fractions of such "single crystals" are coherent.

LITTERATUR

- 1 N. BJERRUM et al. Skand. Naturforskersmøde, Helsingfors 1936. Beretning S. 344.
- 2 G. TRÖMEL og H. MÖLLER: Z. anorg. allg. Chemie. 206 (1932) 227.
- 3 A. TOVBORG JENSEN og J. THYGESEN: Z. Urologie. 32 (1938) 659.
- 4 CLIFFORD FRONDEL: Am. Min. 26 (1941) 145.
- 5 Strukturberichte d. Z. Krist.
- 6 J. THEWLIS, G. E. GLOCK, M. W. MURRAY. Trans. Farad. Soc. 35 (1939) 358.
- 7 W. L. BRAGG: The Crystalline State. London 1933. Kap. 2.
- 8 — ib. S. 188—91.
- 9 A. TOVBORG JENSEN: Kgl. Dsk. Vid. Selsk. Mat. fys. Medd. 20 (1943) Nr. 8.

Færdig fra Trykkeriet 15. Januar 1945.