

Andreas Ploder, BSc

# **Bildung von Calcium-, Magnesium- und Strontium- haltigen Phosphat-Verbindungen mittels Geldiffusion**

## **MASTERARBEIT**

zur Erlangung des akademischen Grades

Master of Science

Masterstudium Erdwissenschaften - Hydrogeologie/Hydrochemie

eingereicht an der

**Technischen Universität Graz**

Betreuer/In:

Univ.-Prof. Dipl.-Min. Dr.rer.nat. Martin Dietzel

Mitbetreuende(r) Assistent(en):

Ass.Prof. Dipl.-Geol. Dr.phil.-nat. Dorothee Hippler

Institut für Angewandte Geowissenschaften

Graz, Februar 2017



## **EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG**

### ***AFFIDAVIT***

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit identisch.

*I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used anything other than the declared sources/resources, and that I have explicitly indicated all material which has been quoted either literally or contextually from the sources used. The text document uploaded to TUGRAZonline is identical to the present master's thesis.*

Datum / Date

Unterschrift / Signature



## **Danksagung**

Ich möchte mich in erster Linie bei meinen beiden Betreuern Prof. Martin Dietzel und Prof. Dorothee Hippler bedanken, die mich immer wieder durch nützliche Anregungen und Diskussionen angetrieben haben. Weiters sei an dieser Stelle Frau Prof. Edith Stabentheiner von der Karl-Franzens Universität Graz erwähnt, die mir bei der REM-Analyse eine große Hilfe war. Nicht zu vergessen das ganze Laborteam, das immer ein offenes Ohr für Probleme jeglicher Art gehabt hat. Ein großer Dank gebührt auch meiner zukünftigen Ehefrau, die in jeder Situation Verständnis zeigte und immer einen Ruhepol darstellte. Und zum Schluss seien noch meine Familie, Freunde und Studienkollegen erwähnt, die immer hilfreich und geduldig an meiner Seite blieben und eine große Unterstützung waren.

## Kurzfassung

Phosphate sind in der Industrie als Knochenzemente, Düngemittel oder Zugaben in der Zahnmedizin von großer Bedeutung. Da viele Organismen Phosphat-Verbindungen in ihrem Körper bilden, wird in diese Richtung gezielt geforscht, um beispielsweise Knochenersatzmaterial herzustellen. Unter den vielen Möglichkeiten Phosphat-Verbindungen zu synthetisieren wurde in dieser Arbeit versucht mittels Geldiffusion verschiedene Phosphatphasen zu synthetisieren und zu charakterisieren. Hierzu wurden zunächst Hydropolymergele und acht Stammlösungen (Calcium-, Magnesium-, Strontium-,  $\frac{1}{2}$  Calcium-Magnesium-,  $\frac{1}{2}$  Calcium-Strontium-,  $\frac{3}{4}$  Calcium-Magnesium-,  $\frac{3}{4}$  Calcium-Strontium-Chlorid und Natriumhydrogenphosphat) hergestellt. Die Gele wurden in Kontakt zu den Lösungen mit den gelösten Erdalkalimetallen gebracht und auf der anderen Seite mit der Natriumhydrogenphosphatlösung bedeckt. Die gelösten Ionen diffundierten gegenseitig in das Gel und es bildeten sich im Gel in bestimmten Bereichen Kristallite aus. Diese Festphasen wurden anschließend mittels Röntgendiffraktometrie, Fourier-Transform-Infrarot-spektrometrie, sowie Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert. Die XRD-Analysen ergaben die Bildung von spezifischen Phosphatphasen, insbesondere Brushit. Außerdem konnte durch die Rasterelektronenmikroskopie gezeigt werden, dass die unterschiedlichen Konzentrationen der jeweiligen Erdalkalimetalle erheblichen Einfluss auf die Kristallbildung und die entsprechende Morphologie der Kristalle besitzen. So bildeten die Produkte aus den Gelsynthesen im Beisein von Strontium überwiegend glaskopfförmige Kristallformen aus, wohingegen die Festphasen der Gelsynthesen im Beisein von Magnesium plättchenförmige Kristalle bildeten. Die XRD-Analysen zeigen, dass Strontium die Bildung von Strontiumhaltigen Apatit begünstigt. Bei den Produkten der Experimente mit Calcium und Magnesium im Verhältnis 3:1, scheinen die Magnesium-Ionen nur einen geringen Einfluss auf die Mineralbildung zu haben, da überwiegend Brushit gebildet wurde. Die Arbeit konnte zeigen, dass eine Vielzahl von individuellen Kristallformen gebildet werden kann. Daher wird es in der Zukunft wichtig sein zu untersuchen, welche Art dieser neugebildeten Festphasen für medizinische und industrielle Prozesse geeignete Eigenschaften aufweisen könnte.

## Abstract

Phosphates are of great importance in industry as bone cements, fertilizers or additives in dentistry. Since many organisms form phosphate compounds in their bodies, research is carried out specifically in this direction in order to produce, for example, bone substitute material. Among the many possibilities to synthesize phosphate compounds in this work, special attempts were made to synthesize and characterize different phosphate phases by means of gel diffusion. Therefore, hydropolymer gels and eight stock solutions (calcium, magnesium, strontium,  $\frac{1}{2}$  calcium magnesium,  $\frac{1}{2}$  calcium strontium,  $\frac{3}{4}$  calcium magnesium,  $\frac{3}{4}$  calcium strontium chloride and sodium hydrogenphosphate) were prepared. The gels were brought into contact with the solutions containing the dissolved alkaline earth metals and, on the other side, were covered with the sodium hydrogenphosphate solution. The dissolved ions diffused into in the gel and crystals were formed in certain gel areas. Subsequently, these solid phases were investigated and characterized by means of X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. XRD-analyses revealed the formation of distinct phosphate phases, especially brushite. Furthermore, it was shown by scanning electron microscopy that the different concentrations of the respective alkaline earth metals have a considerable influence on mineral formation and the corresponding morphology of the crystals. For instance, gel syntheses formed predominantly spherical crystal forms in the presence of strontium, whereas the solid phases of the gel syntheses formed platelets in the presence of magnesium. The XRD pattern indicated that strontium favors the formation of strontium-containing apatite. For the products of the experiments with calcium and magnesium at a ratio of 3:1, the magnesium ions appear to have little influence on the mineral formation since predominantly brushite was formed. The present thesis has shown that a large variety of crystal shapes can be formed by gel synthesis of phosphate compounds. In future studies it will be investigated which kind of these phosphate compounds and crystal forms might have best properties for medical and industrial applications.

# Inhalt

1.	Einführung und Motivation .....	1
2.	Calciumorthophosphate .....	2
2.1.	Vorkommen .....	3
2.2.	Mineralphasen .....	4
2.3	Kristallstrukturen .....	9
3.	Phosphatsynthesen .....	12
3.1	Wässrige Lösung unter Zugabe von anorganischen (Mg) und organischen Additiven (Proteine, Aminosäuren).....	12
3.2	Wässrige Lösung im Beisein von polymeren Wachstumsmodifizierern.....	13
3.3	HAP Bildung in Hydrogelen .....	14
4	Methodik .....	15
4.1	Geldiffusionsexperimente.....	15
4.1.1	Herstellung der Lösungen .....	15
4.1.2	Herstellung der Gele.....	16
4.1.3	Versuchsaufbau .....	16
4.2	Analysemethoden - Feststoffe.....	23
4.2.1	Röntgendiffraktometrie (XRD) .....	23
4.2.2	Fourier-Transformation Infrarot Spektrometrie (FTIR) .....	23
4.2.3	Rasterelektronenmikroskopie (REM) .....	23
5	Ergebnisse .....	24
5.1	CaPO <sub>25</sub> _2.1 und 2.2.....	24
5.2	MgPO <sub>25</sub> _2.1 und 2.2 .....	27
5.3	SrPO <sub>25</sub> _2.1 und 2.2.....	30
5.4	½ CaMgPO <sub>25</sub> _2.1 und 2.2 .....	32
5.5	½ CaSrPO <sub>25</sub> _2.1 und 2.2.....	34

5.6	$\frac{3}{4}$ CaMgPO <sub>2</sub> _2.1 und 2.2.....	37
5.7	$\frac{3}{4}$ CaSrPO <sub>2</sub> _2.1 und 2.2.....	39
8.	Diskussion .....	41
9.	Schlussfolgerung .....	47
	Literaturverzeichnis .....	49

# 1. Einführung und Motivation

Diese Arbeit beschäftigt sich mit Calcium/Magnesium/Strontium Phosphat-Verbindungen, wie Hydroxyapatit ( $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ ). Diese Verbindungen erlangen in der Industrie immer größere Bedeutung. Sie finden Anwendung in Düngemitteln, Zahnpasten oder in der Medizin als Knochenersatz oder Beschichtungsmaterial (Dorozhkin, 2016). Aus diesem Grund wurden im Zuge dieser Arbeit Phosphat-Verbindungen auf einfachem und reproduzierbarem Weg mittels Geldiffusion gebildet. Die Erdalkalimetalle Magnesium und Strontium sind dabei von besonderem Interesse, da sie in der Biomedizin von großer Bedeutung sind (Kannan et al., 2010). Marie et al. (1993) zeigten, dass geringe Zugaben an Strontium die Knochenbildung stimulieren können, ohne die Knochenresorption zu verändern. Hat der Körper zu wenig Magnesium zur Verfügung, kann dies zu Osteoporose führen (Rude et al., 2003). Die durch die gekoppelte Ionendiffusion in der vorliegenden Arbeit entstandenen Festphasen waren makroskopisch erkennbar und wurden über Röntgendiffraktometrie (XRD), Fourier Transformations-Infrarotspektrometrie (FT-IR) sowie Rasterelektronenmikroskop (REM)-Analysen charakterisiert. Die Ergebnisse sind in Hinblick auf ihre unterschiedlichen Bildungsbedingungen und Kristallformen diskutiert.

## 2. Calciumorthophosphate

Unterschiedlich zusammengesetzte Calciumorthophosphate werden seit dem 19. Jahrhundert Apatite genannt und bestehen per Definition aus drei Hauptelementen: Calcium, Phosphor und Sauerstoff. Außerdem gibt es eine Vielzahl von Calciumphosphaten, welche sich durch den Typ des Phosphat-Anions unterscheiden: ortho- ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), meta- ( $\text{PO}_3^-$ ), pyro- ( $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ), oder poly-Phosphat ( $(\text{PO}_3)_n^{n-}$ ) (Dorozhkin, 2016).

Die Struktur von Calciumorthophosphat ist durch die Atomanordnung vorgegeben. Hierbei sind die Kationen um die Orthophosphat ( $\text{PO}_4$ ) Gruppen angeordnet (Dorozhkin, 2016). Alle Orthophosphate sind leicht löslich in Säuren und schlecht löslich in basischen Lösungen. Chemisch reine „ $\text{CaPO}_4$ “ Kristalle (Apatit) sind meist farblos und transparent. Natürlich vorkommende „ $\text{CaPO}_4$ “ Mineralphasen sind allerdings aufgrund von Verunreinigungen (Fe, Mn und Selten Erde Elemente) meist farbig (Cantelar et al., 2001; Ribeiro et al., 2005). Apatitendglieder kommen praktisch nie in reiner Form vor. Sie beinhalten meist Substitutionen durch andere Elemente. Calciumionen können teilweise z.B. durch Sr, Ba, Mg, Mn, Fe; Orthophosphat-Ionen durch  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ , und  $\text{VO}_4^{3-}$  ersetzt werden (Trueman, 1966).

Magnesium und Strontium gehören ebenso wie Calcium zu den Erdalkalimetallen und können Calcium in der Phosphatverbindung substituieren. Wichtig dabei ist, dass diese drei Elemente unterschiedliche Ionenradien haben. Der Ionenradius von Magnesium ist kleiner als jener von Calcium, wohingegen der Ionenradius des Strontiumions größer ist. Das Magnesium hat dabei den Einfluss, dass der Einbau von Magnesiumionen in Calciumphosphate, bei Knochen die Regeneration durch biologische Aktivität anregen soll (Yang et al., 2011). Es wird auch angenommen, dass durch Magnesium in den Verbindungen das Verhalten von synthetischen Materialien ähnlicher dem Knochenmaterial sein soll (Marchi et al., 2007). Strontium dagegen soll die Bildung von Calciumphosphaten verzögern und die Kristallgröße verkleinern (Oliveira et al., 2007).

## 2.1. Vorkommen

Natürliche Calciumorthophosphate können in unterschiedlichen natürlichen Umfeldern gebildet werden.

- 1) Magmatisch oder metamorphe Gesteine: meist in der Form von Apatit bzw. Fluorapatit
- 2) Sedimentäre Bildung in der Form von Carbonatfluorapatit (oder Frankolith)
- 3) Biogene Bildung: Biogene Calciumorthophosphate kommen als natürliche (Zähne, Knochen, Geweihe und einige Schalen) als auch pathologische (Zahnstein und Harnstein) Mineralbildungen vor (Wopenka & Pasteris, 2005; O'Neill, 2007).

Liegt der  $P_2O_5$  Gehalt eines Gesteins über 15 Gew. % können diese als Lagerstätte genutzt werden. Handelt es sich bei einem solchen Gestein außerdem um eine sedimentäre Bildung, wird das Gestein als Phosphorit bezeichnet. Die größten natürlichen Phosphatvorkommen befinden sich in Russland, Brasilien und Sambia (Tyrrell, 1938; Lapin & Lyagushkin, 2014), sowie als marine Bildung in Marokko, Russland, Kasachstan, USA, China und Australien, (Baturin, 2012).

Der überwiegende Teil von natürlichem Calciumorthophosphat wird dazu verwendet elementares Phosphor, Phosphorsäuren, verschiedene Phosphor-beinhaltende Chemikalien und vor allem Dünger für die Industrie herzustellen (Rossete et al., 2008; Dorozhkin, 1996; Dorozhkin, 1997; Dorozhkin, 1998). Der größte Teil des Knochenmaterials besteht aus Hydroxyapatit. Calciumphosphat Keramiken werden in der Medizin aufgrund ihrer hohen Biokompatibilität genutzt. Auch Calciumphosphat Zemente finden in der Medizin Anwendung. Dabei haben Nano-Calciumphosphate einen großen Einfluss auf die Zemente durch ihre hohe Sinterfähigkeit, die erhöhte Verdichtung und ihre gute Bioaktivität. Des Weiteren wird Calciumphosphat als Beschichtung für biomedizinische Metalle genutzt, um das Knochenwachstum und die Knochenfixierung zu beschleunigen (Cai & Tang, 2008).

## 2.2. Mineralphasen

Im ternären System  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$  gibt es 12 bekannte Calciumorthophosphate, mit einem Ca/P Verhältnis zwischen 0.5 und 2.0 (Clark, 1931; Martin & Brown, 1997; Brown, 1992). Die wichtigsten Parameter für die Entstehung von Phosphat-Verbindungen sind das molare Ca/P Verhältnis, die Basizität/Azidität und die Löslichkeit. Diese Parameter korrelieren sehr stark mit dem pH-Wert der Lösung. Bei niedrigem Ca/P Verhältnis bewegt man sich im sauren Bereich und die Calciumorthophosphate sind wasserlöslicher (Dorozhkin, 2016). Die für diese Arbeit relevanten Calciumorthophosphate sind in Tabelle 1 (verändert nach (Dorozhkin, 2016)) aufgeführt.

Tabelle 1: Übersicht der relevanten Calciumorthophosphate-Verbindungen.

Name	Abkürzungen	Chemische Formel	pH-Wert Stabilitätsfeld bei wässrigen Lösungen bei 25°C	Ca/P Verhältnis
Amorphes Calciumphosphat	ACP	$\text{Ca}_x\text{H}_y(\text{PO}_4)_z \times n \text{H}_2\text{O}$ $n = 3-4.5; 15-20\%$ $\text{H}_2\text{O}$	5-12 (metastabil)	1.2-2.2
Wasserfreies Dicalciumphosphat, Monetit	DCPA	$\text{CaHPO}_4$	Stabil bei Temperaturen über 100°C	1
Dicalciumphosphat Dihydrat, Brushit	DCDP	$\text{CaHPO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$	2-6	1
Monocalciumphosphat Monohydrat	MCPM	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$	0-2	0.5
Wasserfreies Monocalciumphosphat	MCPA	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	Stabil bei Temperaturen über 100°C	0.5
$\alpha$ -Tricalciumphosphat, Whitlockit	$\alpha$ -TCP	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Kann nicht aus wässrigen Lösungen entstehen	1.5
$\beta$ -Tricalciumphosphat	$\beta$ -TCP	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Kann nicht aus wässrigen Lösungen entstehen	1.5
Oktocalciumphosphat	OCP	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \times 5$ $\text{H}_2\text{O}$	5.5-7	1.33
Hydroxyapatit	HAP	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	9.5-12	1.67
Fluorapatit	FAP	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	7-12	1.67

### **i. Amorphes Calciumphosphat (ACP)**

Amorphes Calciumphosphat (ACP) wird häufig als Vorläuferphase bei der Bildung von Calciumorthophosphaten in wässrigen Lösungen angesehen (Dorozhkin, 2016). Es ist üblicherweise die erste Phase die ausfällt, wenn man übersättigte Lösungen mit Calciumionen und Orthophosphationen mischt (Elliot, 1994). Der Grad der strukturellen Unordnung steigt mit der Konzentration der Calcium- und Orthophosphatlösungen an, sowie auch mit einem hohen pH-Wert und einer niedrigen Kristallisationstemperatur (Dorozhkin, 2016). Die chemische Zusammensetzung von ACP hängt stark vom pH-Wert und der Konzentrationen der Lösungen ab (Dorozhkin, 2016). So gibt es ACP mit einem Ca/P Verhältnis von 1.18 (bei einem pH-Wert der Lösung von 6.6) über 1.53 (pH-Wert der Lösung = 11.7) (Elliot, 1994) und bis zu 2.5 (O'Neill, 2007). Die Anwesenheit von Pyrophosphat-, Karbonat- und/oder Magnesiumionen in der Lösung können die Bildung von ACP während der Kristallisation fördern und die Umbildung zu kristallineren Calciumorthophosphat-Phasen verlangsamen, wohingegen die Anwesenheit von Fluor Ionen den gegenteiligen Effekt verursachen kann (Elliot, 1994).

### **ii. Dicalciumphosphat Dihydrat (DCPD)**

Dicalciumphosphat Dihydrat (DCPD) bzw. Brushit kann aus Lösungen mit gelösten Ionen von  $\text{HPO}_4^{2-}$  und  $\text{Ca}^{2+}$  und einem Ca/P-Verhältnis von  $\sim 1$  zwischen pH 2 und 6,5 gebildet werden (Dorozhkin, 2016). Bei Temperaturen über 80°C bildet sich DCPD zu DCPA um und verliert dabei etwa 11 % an Volumen (McDowell et al., 1971).

### **iii. Wasserfreies Dicalciumphosphat (DCPA)**

Wasserfreies Dicalciumphosphat (DCPA) ist auch als Mineral Monetit bekannt. Es ist die wasserfreie Form von Dicalciumphosphat bzw. Brushit. DCPA kann unter anderem gleich wie DCPD aus Lösungen hergestellt werden, allerdings nur bei Temperaturen über 90°C (Dorozhkin, 2016).

#### iv. Monocalciumphosphat Monohydrat (MCPM)

Monocalciumphosphat Monohydrat (MCPM) ist die „sauerste“ und wasserlöslichste Phosphat-Verbindung. Es fällt bei sehr sauren pH-Werten aus. Bei Temperaturen über 100°C gibt es ein Wassermolekül frei und transformiert zu wasserfreiem Monocalciumphosphat (MCPA), das wiederum bei > 500 °C in  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  übergeht (Tynsuaadu, 1990).

#### v. Wasserfreies Monocalciumphosphat (MCPA)

Wasserfreies Monocalciumphosphat (MCPA) ist die wasserfreie Form von MCPM. Es kristallisiert unter den gleichen Bedingungen wie MCPM, allerdings erst bei Temperaturen über 100°C (Becker, 1989).

#### vi. $\alpha$ -und $\beta$ -Tricalciumphosphat ( $\alpha$ -TCP und $\beta$ -TCP)

$\alpha$ -TCP wird normalerweise durch Erhitzen über 1200°C aus  $\beta$ -TCP hergestellt und ist somit die Hochtemperaturphase von  $\beta$ -TCP (Dorozhkin, 2016). Es wurde herausgefunden, dass  $\alpha$ -TCP stabiler bei niedrigeren Temperaturen von 800-1250°C wird, wenn es mit einem gewissen Grad an Kieselsäure angereichert wird (Dorozhkin, 2016). Dieser Typ wird „Silizium stabilisiertes  $\alpha$ -TCP“ genannt (Sayer et al., 2003; Reid et al., 2005; Reid et al., 2006). Obwohl  $\alpha$ -TCP und  $\beta$ -TCP die gleiche chemische Zusammensetzung haben, unterscheiden sie sich durch ihre Kristallstruktur und Löslichkeit (Dorozhkin, 2016).  $\alpha$ -TCP ist in wässrigen Lösungen reaktionsfreudiger, hat eine höhere spezifische Energie und kann zu CDHA hydratisiert werden (Durucan & Brown, 2000).  $\alpha$ -TCP und  $\beta$ -TCP können nicht aus wässrigen Lösungen gebildet werden. Es handelt sich um eine Hochtemperaturphase von Calciumorthophosphaten, welche nur durch thermische Auflösung, zum Beispiel von CDHA, bei Temperaturen über 800°C oder durch Festkörperinteraktion zwischen saurem  $\text{CaPO}_4$  und einem basischen Material hergestellt werden kann (zum Beispiel CaO) (Dorozhkin, 2016). Abgesehen von den chemischen Möglichkeiten  $\beta$ -TCP herzustellen, besteht die Möglichkeit Ionen-substituiertes  $\beta$ -TCP durch Kalzifizieren von Knochen herzustellen (Santos et al., 2012). Dieser Typ wird in der Regel als „Knochenasche“ bezeichnet (Dorozhkin, 2016).

#### **vii. Oktocalciumphosphat (OCP)**

Oktocalciumphosphat (OCP) wird oft als instabile Übergangsform bei der Präzipitation in wässrigen Lösungen zu thermodynamisch stabileren Calciumorthophosphaten beobachtet (Dorozhkin, 2016). Die trikline Variante von OCP besteht strukturell aus Apatit-Schichten, die durch hydratisierte Schichten voneinander getrennt sind (Elliot, 1994).

#### **viii. Hydroxyapatit (HAP)**

Hydroxyapatit (HAP) ist das zweitstabilste Calciumorthophosphat nach FAP (Dorozhkin, 2016). Eine detaillierte Beschreibung der HA Struktur erfolgte erstmalig 1964 (Kay & Young, 1964). Reiner Hydroxyapatit kommt im biologischen System nicht vor.

#### **ix. Fluorapatit (FAP)**

Fluorapatit (FAP) ist das härteste, stabilste und am wenigsten lösliche Calciumorthophosphat (Dorozhkin, 2016). FAP formt mit HAP „Solid Solutions“, also Mischkristallreihen mit jedem erwünschten F/OH Verhältnis. Diese Zusammensetzungen werden Fluorhydroxyapatit (FHAP) (Nikcevic et al., 2004; Montazeri et al., 2010) oder Hydroxyfluorapatite (HFAP) (Rodríguez-Lorenzo et al., 2003) genannt und mit der chemischen Formel  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$ , wobei  $0 < x < 2$  angegeben. Die Gitterparameter, Kristallstruktur, Löslichkeit und andere Eigenschaften von HFAP und FHAP liegen zwischen den chemisch reinen FAP und HAP (Dorozhkin, 2016).

## 2.3 Kristallstrukturen

### i. Apatit

Fluor- ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ), Chlor- ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ ) und Hydroxyapatit ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ) haben idealerweise die gleiche Grundstruktur. Die Atome sind in der hexagonalen Raumgruppe  $P6_3/m$  angeordnet, wobei sich die drei Phasen im Wesentlichen durch die Position der  $0,0,z$  Anionen unterscheiden (Hughes et al., 1989). In dieser Struktur können die zehn  $\text{Ca}^{2+}$  Ionen kristallographisch verschiedene Symmetrien besetzen:  $4f$  und  $6h$  (Mathew & Takagi, 2001). Ca(I) hat das zentrale Kation in der  $4f$  Position ( $1/3, 2/3, z$ ) und ist verbunden mit 9 Sauerstoffatomen (Abbildung 1). Ca(I), mit  $z$ -Werten zwischen 0 und  $1/2$ , ist mit sechs dieser Sauerstoffatome mit Ebenen im Bereich von einer halben Einheitszelle über und unter dem zentralen Kation verbunden. Mit diesen formt es zwei aufeinander stehende Prismen. Daneben befinden sich drei weitere Sauerstoffatome auf derselben Ebene wie Ca(I). Diese sind durch die Prismenflächen miteinander verbunden (Hughes & Rakovan, 2002).

Im Gegensatz dazu enthält Ca(II) das zentrale Kation in der  $6h$  Position und ist mit 6 Sauerstoffatomen und einem Anion verbunden. In diesem Polyeder kann man die größten strukturellen Einflüsse auf die Substitution der Anionen beobachten (Hughes & Rakovan, 2002). Auf den Ebenen bei  $z = 1/4$  und  $z = 3/4$  formen die Ca(II)-Kationen Dreiecke. Die drei Ca-Atome sind dabei an den Ecken mit dem Anion im Zentrum verbunden (Hughes & Rakovan, 2002).

Fluorid liegt aufgrund des kleinen Ionenradius in der Ebene der Ca-Atome, wohingegen der Hydroxid-Anionen Komplex und Chlorid infolge ihrer Größe entweder über oder unter der Ebene liegen. Solche Fehlstellungen zerstören die  $P6_3/m$ -Symmetrie, da nur eine der zwei Stellen über und unter der Ebene besetzt ist (Hughes & Rakovan, 2002).

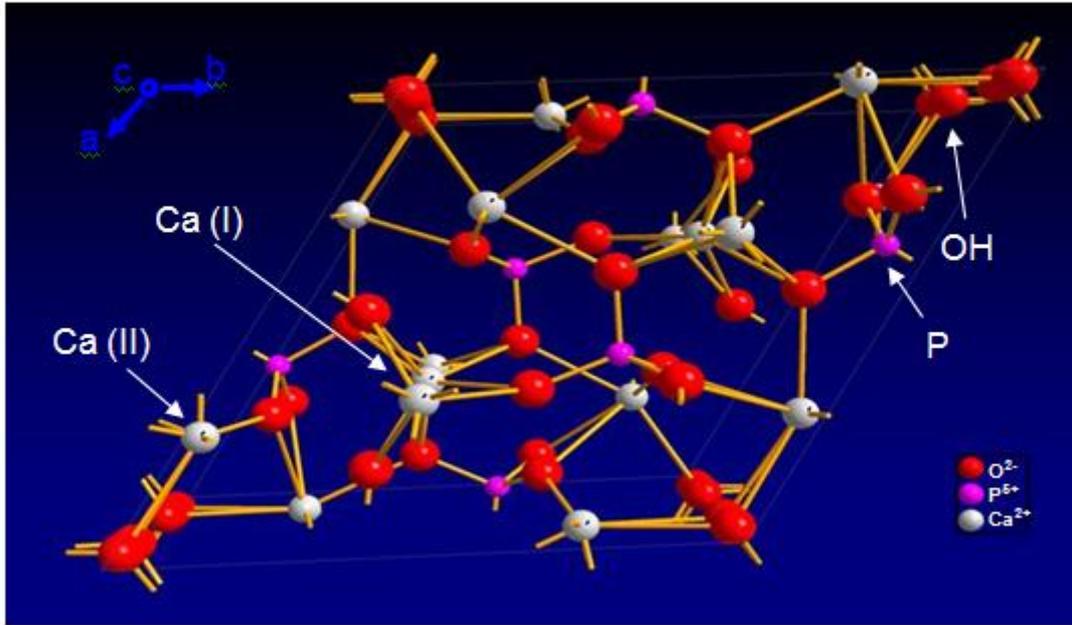


Abbildung 1: Apatitstruktur. Zu sehen sind die Ca(I) Positionen und die Ca(II) Positionen jeweils in Weiß, Rot sind die Positionen der Anionengruppe OH und in Violett die Phosphoratome gekennzeichnet (Nanci & Smith, 2017)

## ii. Bruschit

Die Bruschitstruktur hat die Raumgruppe  $I2/a$  (Beevers, 1958). Es gibt vier Formeleinheiten pro Einheitszelle mit der asymmetrischen Einheit  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Daher ist keines der fünf Wasserstoffatome symmetrisch verbunden (Elliot, 1994). Die Struktur innerhalb der  $\{010\}$ -Ebene besteht aus zwei gewellten Reihen von  $\text{Ca}^{2+}$  (hellblauen Kugeln) und  $\text{HPO}_4^{2-}$  (graue Tetraeder) (Abbildung 2). Oberhalb und unterhalb der  $\{010\}$ -Ebene sind Schichten von Wassermolekülen an die Calciumionen zwischen den Calcium- und Phosphat-haltigen Ebenen gebunden. Durch die schwächere Bindung der Wassermoleküle wird eine Spaltebene zwischen den beiden Wasserschichten senkrecht zur  $\{010\}$  Ebene geschaffen (Giocondi et al., 2010).

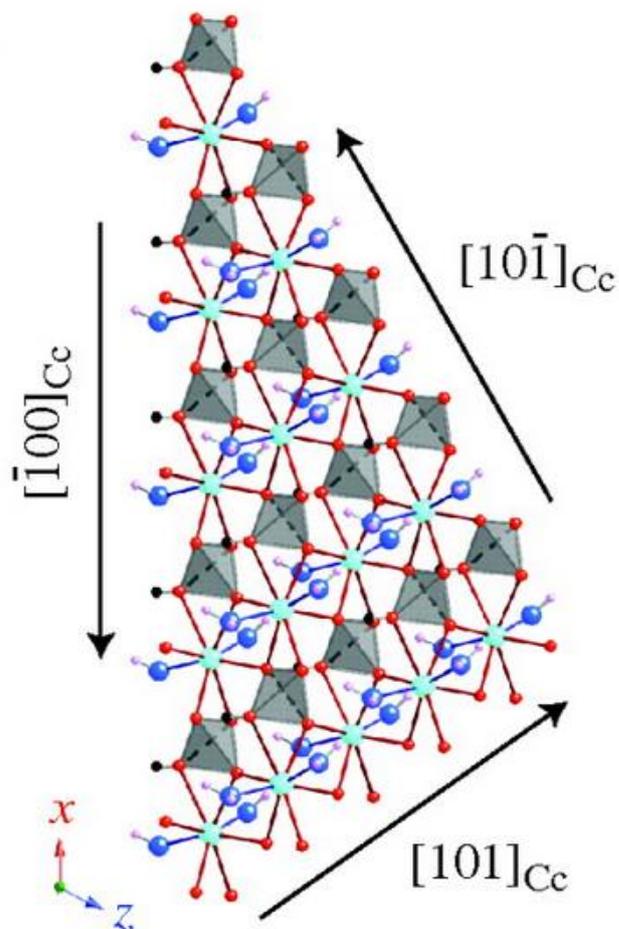


Abbildung 2: kristallographisches Modell von Bruschit (Giocondi, El-Dasher, Nancollas, & Orme, 2010)

### 3. Phosphatsynthesen

Es gibt verschiedene experimentelle Ansätze, um Calciumorthophosphat-Verbindungen synthetisch herzustellen. Zum einen können Orthophosphate aus wässrigen Lösungen (4.1 und 4.2) oder mittels Gelsynthesen (4.3) gebildet werden. Nachfolgend wird zu den jeweiligen Möglichkeiten eine Methode zur Veranschaulichung vorgestellt.

#### 3.1 Wässrige Lösung unter Zugabe von anorganischen (Mg) und organischen Additiven (Proteine, Aminosäuren)

Yang et al. (2010) beschreiben die beschleunigte Nukleation und Bildung von HAP aus übersättigten Calciumphosphatlösungen unter Zugabe des Proteins Amelogenin. Hierbei handelt es sich um ein Protein, das insbesondere bei der Zahngenesse eine wichtige Rolle spielt. Über Amelogenin und ACP wird Hydroxyapatit gebildet, der im Zahnschmelz einen Anteil von bis zu 95% annehmen kann. (Yang et al., 2010).

Yang et al. (2011) konnten zeigen, dass man Hydroxyapatit aus übersättigten, wässrigen Lösungen durch Mixen von Calcium Chlorid ( $\text{CaCl}_2$ ), Kalium Dihydrogenphosphat ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) und Kaliumhydroxid (KOH) Lösungen (im Beisein von Natriumchlorid ( $\text{NaCl}$ ), um die Ionenstärke bei  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  zu halten) bilden kann. Dabei wurde den Reaktionslösungen zum einen Magnesiumchlorid ( $\text{MgCl}_2$ ), als auch in einem weiteren Ansatz verschiedene Aminosäuren (Asparagin, Glycin und Lysin) mit und ohne  $\text{MgCl}_2$  zugefügt. Es konnte gezeigt werden, dass Magnesiumionen die Nukleation von HAP hemmen, indem sie gelähnliche ACP Phasen stabilisieren, aus denen wiederum relativ große HAP Kristalle entstanden. Die Zugabe von Aminosäuren begünstigte hingegen die Nukleation und Transformation von ACP zu HAP (Yang et al., 2011).

## 3.2 Wässrige Lösung im Beisein von polymeren Wachstumsmodifizierern

Polymere können das Wachstum von biomimetischen Calciumphosphat-Verbindungen wirksam beeinflussen (vgl. Mann, 2001). Shkilnyy et al. (2008) untersuchten daher die Bildung von Calciumphosphaten im Beisein eines Polyethylenimin (PEI) Polymers. Hierfür sind eine 4,5 mL Polymer (PEI) enthaltende 0,48 M  $\text{CaCl}_2$  Lösung und eine mit 4,5 mL einer Polymer (PEI) enthaltenden 0,24 M  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  Lösung miteinander gemischt worden. Die Polyaminkonzentrationen (Polyamine sind meist gesättigte, offen kettige oder cyclische organische Verbindungen mit endständigen Aminogruppen) betragen 4, 6, 8, 10 mg/mL. Direkt nach dem Mischen der mit Polymer versetzten Lösungen wurde der pH auf 5, 7, 8, oder 9 mittels einer 1 M KOH Lösung eingestellt und für sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt. Bei den Experimenten bei pH 8 formten sich Nanopartikel mit bis zu 20 Gew.% Polymer. Dieses Polymer war um Hydroxyapatitnanopartikel angeordnet. In den Experimenten bei pH 5 bildeten sich dagegen Brushitkristalle. Bei pH Werten  $> 9$  werden die Polymerketten aufgewickelt und unlöslich (Shkilnyy et al., 2008).

In einem weiteren Ansatz wurden von Shkilnyy et al. (2009) Copolymere eingesetzt. Hierbei handelt es sich um eine Gruppe von Polymeren, die aus zwei oder mehr Monomereinheiten bestehen. Shkilnyy et al. (2009) untersuchten die Auswirkung von poly(ethylene oxide)-basierten diblock Copolymeren. Den zweiten Block stellten dabei poly(L-lysine) (PEO-b-PLK) oder poly(L-glutamate) (PEO-b-PLE) dar. Dazu mixten sie, wie in der vorhergehenden Studie bereits erwähnt, bei pH 5 und 8, 4 mL Polymer enthaltende 0,48 M  $\text{CaCl}_2$  Lösung mit 4 mL einer Polymer enthaltenden 0,24 M  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  Lösung. Die Polymerkonzentrationen betragen 8 bis 12 mg/mL. Als Ergebnis erhielten sie bei pH 8 Hydroxyapatit und bei pH 5 und den PEO-b-PLK Polymeren eine Mischung aus Brushit und Hydroxyapatit. Sie schlossen daraus, dass diese Copolymere den pH-Wert in Mikroregionen anheben und dadurch die Bildung von Hydroxyapatit möglich ist (Shkilnyy et al., 2009).

### 3.3 HAP Bildung in Hydrogelen

Die Bildung von HAP kann auch mittels Gelsynthesen erzielt werden. Shkilnyy et al. (2009) untersuchten die Hydroxyapatit-Bildung in Gelen. Dazu wurden 5 mL einer methanolischen (Lösung in Methanol) Lösung mit 100 bis 600 mg Poly(ethylene glycol) diglycidyl Äther zu einer 10 mL gerührten methanolischen Lösung von linearen Poly(ethylene imine) (PEI) hinzugegeben. Das Methanol wurde mittels Rotationsverdampfung entfernt. Anschließend wurde das Gel mit 1 M HCL und NaOH behandelt, um überflüssige Komponenten zu entfernen. Danach wurde das Gel für einige Tage bei 70°C unter Vakuum getrocknet. Für die Mineralisation wurden 50 mg des Hydrogels bei pH 5 vorneutralisiert und für drei Tage in eine 0,24 M Lösung von  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  gegeben. Das aufgequollene Gel wurde dann für drei Wochen in 0,5L SBF (Simulated Body Fluid: Lösung mit einer Ionenkonzentration ähnlich dem Blutplasma, bei gleichen Bedingungen: pH, Temperatur) gegeben. Das SBF wurde jede Woche erneuert, um die Mineralisation zu erhöhen. Die Ergebnisse zeigen, dass sobald PEI nicht mehr löslich ist, es das Hydroxyapatit und Brushit Wachstum fördern kann. Das PEI Hydrogel fungiert als Keimbildungsstelle auf denen Kristalle wachsen können (Shkilnyy et al., 2009).

## 4 Methodik

### 4.1 Geldiffusionsexperimente

Für diese Arbeit wurde ein experimenteller Ansatz gewählt, der die Herstellung von Hydrogelen mit einbezieht. Außerdem wurden neben den Gelen verschiedene Lösungen hergestellt (vgl. Tabelle 2 und Tabelle 3). Über gekoppelte Ionen-Diffusion in den Gelen können entsprechende Phosphatverbindungen gebildet werden.

#### 4.1.1 Herstellung der Lösungen

Zunächst wurden die für die Experimente benötigten Lösungen hergestellt. Die dafür verwendeten Chemikalien waren: TRIS (Tris(hydroxymethyl)-aminomethan),  $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (Roth, Deutschland,  $\geq 99\%$ ),  $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (Roth, Deutschland,  $\geq 99\%$ ),  $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (Merck, Deutschland) und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (Roth, Deutschland,  $\geq 99\%$ ). Mit diesen Chemikalien wurden vier Stammlösungen (TRIS- $\text{CaCl}_2$  Mischung,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) sowie Mischungen aus den Ca und Mg, sowie Ca und Sr-Lösungen hergestellt. Für diese Mischungen wurden Verhältnisse von 1:1 und 3:1 für Ca:Mg bzw. Ca:Sr gewählt. Es wurden zunächst die verschiedenen Chemikalien eingewogen (Tabellen 2 und 3). Diese sind anschließend mit Wasser soweit aufgefüllt worden, um eine 1 M Lösung für die  $\text{CaCl}_2$  und TRIS Lösungen bzw. 0,5 M Lösungen für  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{SrCl}_2$  zu erhalten. Die  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  Lösung wurde auf eine 0,25 beziehungsweise 0,5 M Lösung verdünnt. Anschließend sind die TRIS und  $\text{CaCl}_2$  Lösungen gemischt worden, um eine 0,5 M Lösung zu erhalten. Bei sämtlichen Lösungen erfolgte die Messung der Temperatur, des pH-Wertes und der Leitfähigkeit (Tabelle 2 und Tabelle 3).

### 4.1.2 Herstellung der Gele

Um das Gel herzustellen, wurde zunächst Wasser mit Hilfe eines Temperaturfühlers in einem Becherglas auf 70 °C erhitzt. Dies geschah unter ständigem Rühren, um die Temperatur im ganzen Glas gleichmäßig zu halten. Währenddessen wurden bei kleinen 15 ml Röhrchen die Spitzen entfernt und anschließend mit einer Abdeckung wieder verschlossen. Danach sind in einem kleinem Becher Betain (N-(3-Sulfopropyl)-N-methacroyl-oxyethyl- N,N-dimethylammonium betaine, Merck, Deutschland, C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>5</sub>S) eingewogen (3.35252 g) und anschließend mit 7.2 ml Wasser aufgefüllt worden. Daraufhin wurde ein Vernetzter (TMBEMPA, UNI Potsdam 1.0284 g) eingewogen und in den Becher mit Betain und Wasser dazu gegeben. Abschließend ist mit Wägepapier Kaliumperoxodisulfat (KPDS, Roth, Deutschland, ≥99%) (24 mg) eingewogen worden und das gewogene KPDS ebenfalls in den Becher gegeben (mehr KPDS bedeutet kürzere Ketten, wenig KPDS bedeutet größere Porosität des Gels). Diese Mischung wurde gut geschüttelt, um die Flüssigkeit zu homogenisieren. Die genauen Werte der verschiedenen hergestellten Gele sind in Tabelle 4 und Tabelle 5 ersichtlich. Nach der Homogenisierung ist die Mischung in das verschlossene Röhrchen überführt und für 30 Minuten in ein Wasserbad mit 70 °C gegeben worden. Nach Ablauf dieser 30 Minuten war das Gel ausgehärtet.

### 4.1.3 Versuchsaufbau

Nach Ablauf der 30 Minuten sind die Gele aus dem Wasserbad entnommen und kurz abgespült worden. Dabei wurde die Abdeckung vom Röhrchen entfernt. Anschließend wurde das 15 ml Röhrchen mit dem Gel in ein 50 ml Röhrchen überführt (Abbildung 3), in dem sich bereits eine Lösung (entweder: Ca, Sr, Mg,  $\frac{1}{2}$  CaMg,  $\frac{1}{2}$  CaSr,  $\frac{3}{4}$  CaMg,  $\frac{3}{4}$  CaSr jeweils 0.5 M, Vergleich Tabelle 2 und Tabelle 3) befand (entspricht Lösung 2 in Abbildung 3), gegeben. Zur Veranschaulichung dient eine Skizze, die in Abbildung 3 ersichtlich ist.

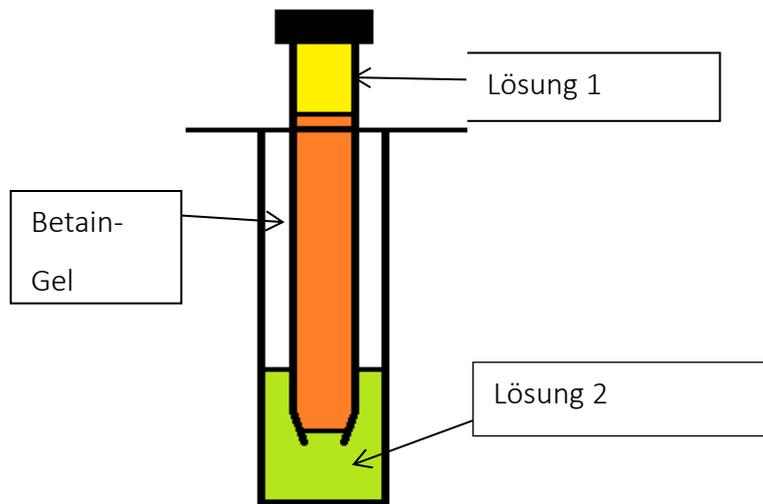


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Gelversuche

Lösung 1:  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$

Lösung 2: Erdalkalimetalle-Lösungen

Das 15 ml Röhrchen wurde mit einer 0.5 bzw. 0.25 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  Lösung (Lösung 1 in Abbildung 3) randvoll gefüllt und mit Parafilm luftdicht verschlossen. Die Ionen der  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  Lösung diffundieren dabei von oben durch das Gel, während die Ionen der zweiten Lösung von unten durch das Gel nach oben diffundieren. Das Resultat der gekoppelten Ionen-Diffusion im Gel sind neugebildete Minerale in der Mitte des Gels (Abbildung 4a). Die Versuchsansätze sind für 104 Tage bzw. die Proben  $\frac{1}{2}$  CaSrPO<sub>25\_2.2</sub>,  $\frac{3}{4}$  CaMgPO<sub>25\_2.1</sub>,  $\frac{3}{4}$  CaMgPO<sub>25\_2.2</sub>,  $\frac{3}{4}$  CaSrPO<sub>25\_2.1</sub>,  $\frac{3}{4}$  CaSrPO<sub>25\_2.2</sub> für 75 Tage in einem Trockenschrank bei 25°C gelagert worden. Bereits nach wenigen Tagen konnte eine Kristallbildung in der Mitte des Gels beobachtet werden (Abbildung 4b).

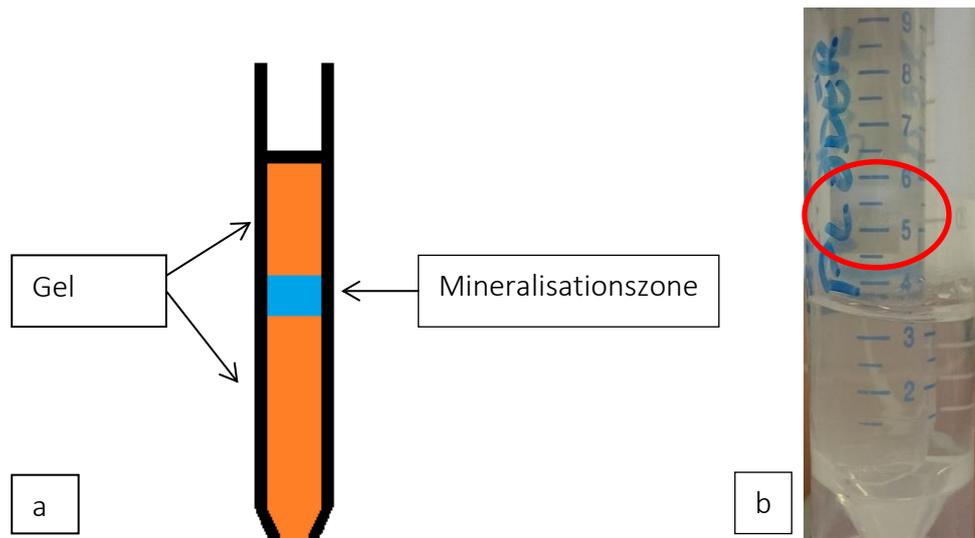


Abbildung 4:  
 a) Schematische Darstellung der Mineralisationszone,  
 b) Foto der Mineralisationszone (weiße Kristalle in rotem Kreis) nach 22 Tagen Reaktionszeit

Die Gele mit den neugebildeten Festphasen wurden nach Beendigung des Experiments den Röhrcchen entnommen und für die Festphasenanalytik weiterbearbeitet. Hierfür ist der „mineralisierte“ Teil mit einem Skalpell separiert und anschließend teilweise aufgemahlen und getrocknet worden. Für die REM-Analyse wurden einzelne Kristalle von der Oberfläche des zurückgebliebenen Gels vorbereitet (Abbildung 5).

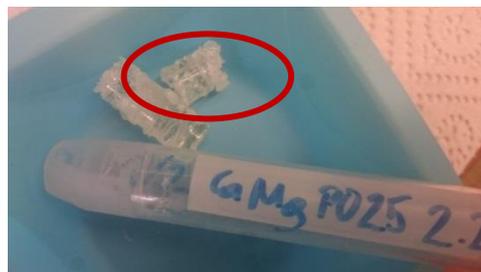


Abbildung 5: Separation des Gels mit den neugebildeten Festphasen

Tabelle 2: Parameter zur Herstellung der Lösungen für die Gel-Versuche.

14.12.2015								
Molarität auf 200 ml	Chemikalien	Einwaage (g)		pH- Wert	Leit- fähigkeit (ms/cm)	Temperatur (°C)		
		Soll	Ist					
1	CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	29.404	29.4039		6.451	135.4	22.7	
0.5	MgCl <sub>2</sub> ·6 H <sub>2</sub> O	20.330	20.3301		6.234	73.3	21.3	
0.5	SrCl <sub>2</sub> ·6 H <sub>2</sub> O	26.662	26.6617		6.710	77.6	19.0	
0.5	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	14.196	14.1968		8.970	45.8	28.6	
1	TRIS	24.228	24.2289		11.016	0.1935	19.5	
1:1 Mischung TRIS + CaCl <sub>2</sub>				400 ml	10.165	67.3	22.6	
	Molarität							
	TRIS/CaCl <sub>2</sub>	ml	MgCl <sub>2</sub>	ml	SrCl <sub>2</sub>	ml	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	Gele
	0.5	400	0	0	0	0	0.25	2
	0	0	0.5	200	0	0	0.25	2
	0	0	0	0	0.5	200	0.25	2
auf 50 ml	0.25	25	0.25	25	0	0	0.25	2
	0.25	25	0	0	0.25	25	0.25	2
	0.375	37.5	0.125	12.5	0	0	0.25	2
	0.375	37.5	0	0	0.125	12.5	0.25	2

Tabelle 3: Parameter zur Herstellung der Lösungen für die Gel-Versuche

10.02.2016								
Molarität auf 200 ml	Chemikalien	Einwaage (g)		pH- Wert	Leit- fähigkeit (ms/cm)	Temperatur (°C)		
		Soll	Ist					
1	CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	29.404	29.406		6.523	136.2		22.7
0.5	MgCl <sub>2</sub> ·6 H <sub>2</sub> O	20.330	20.334		7.401	68.5		21.3
0.5	SrCl <sub>2</sub> ·6 H <sub>2</sub> O	26.662	26.662		6.460	73.5		19.0
0.25	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·2 H <sub>2</sub> O	7.0980	7.0990		9.290	26.5		28.6
0.58	TRIS	14.228	14.228		11.120	0.1972		19.5
<b>1:1 Mischung TRIS + CaCl<sub>2</sub></b>				400 ml	10.299	68.6		22.6
	<b>Molarität</b>							
	<b>TRIS/CaCl<sub>2</sub></b>	<b>ml</b>	<b>MgCl<sub>2</sub></b>	<b>ml</b>	<b>SrCl<sub>2</sub></b>	<b>ml</b>	<b>Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub></b>	<b>Gele</b>
	<b>0.5</b>	400	<b>0</b>	0	<b>0</b>	0	<b>0.25</b>	2
	<b>0</b>	0	<b>0.5</b>	200	<b>0</b>	0	<b>0.25</b>	2
	<b>0</b>	0	<b>0</b>	0	<b>0.5</b>	200	<b>0.25</b>	2
auf 50 ml	<b>0.25</b>	25	<b>0.25</b>	25	<b>0</b>	0	<b>0.25</b>	2
	<b>0.25</b>	25	<b>0</b>	0	<b>0.25</b>	25	<b>0.25</b>	2
	<b>0.375</b>	37.5	<b>0.125</b>	12.5	<b>0</b>	0	<b>0.25</b>	2
	<b>0.375</b>	37.5	<b>0</b>	0	<b>0.125</b>	12.5	<b>0.25</b>	2

Tabelle 4: Eingewogene Werte für Betain, Vernetzer, KPDS und Wasser zur Herstellung für die Gele vom 15.12.2015.

15.12.2015				
Probe	Einwaage Betain in g	Einwaage Vernetzer in g	Einwaage KPDS in mg	H <sub>2</sub> O in ml
CaPO25_2.1	3.3527	1.0281	23.3	7.2
CaPO25_2.2	3.3528	1.0285	28.1	7.2
MgPO25_2.1	3.3523	1.0286	25.1	7.2
MgPO25_2.2	3.3525	1.0283	23.7	7.2
SrPO25_2.1	3.3528	1.0282	24.2	7.2
SrPO25_2.2	3.3520	1.0288	23.6	7.2
$\frac{1}{2}$ CaMgPO25_2.1	3.3526	1.0286	24.2	7.2
$\frac{1}{2}$ CaMgPO25_2.2	3.3528	1.0280	24.8	7.2
$\frac{1}{2}$ CaSrPO25_2.1	3.3520	1.0288	24.9	7.2
$\frac{1}{2}$ CaSrPO25_2.2	3.3520	1.0281	23.8	7.2
$\frac{3}{4}$ CaMgPO25_2.1	3.3520	1.0283	24.7	7.2
$\frac{3}{4}$ CaMgPO25_2.2	3.3521	1.0286	24.9	7.2
$\frac{3}{4}$ CaSrPO25_2.1	3.3519	1.0280	23.7	7.2
$\frac{3}{4}$ CaSrPO25_2.2	3.3530	1.0282	24.9	7.2

Tabelle 5: Eingewogene Werte für Betain, Vernetzer, KPDS und Wasser zur Herstellung für die Gele vom 11.02.2016.

11.02.2016				
Probe	Einwaage Betain in g	Einwaage Vernetzer in g	Einwaage KPDS in mg	H <sub>2</sub> O in ml
CaPO25_2.1	3.3527	1.0280	25.8	7.2
CaPO25_2.2	3.3524	1.0285	24.7	7.2
MgPO25_2.1	3.3520	1.0286	24.7	7.2
MgPO25_2.2	3.3524	1.0290	23.9	7.2
SrPO25_2.1	3.3526	1.0289	24.0	7.2
SrPO25_2.2	3.3530	1.0284	24.9	7.2
$\frac{1}{2}$ CaMgPO25_2.1	3.3524	1.0283	24.7	7.2
$\frac{1}{2}$ CaMgPO25_2.2	3.3530	1.0280	24.6	7.2
$\frac{1}{2}$ CaSrPO25_2.1	3.3529	1.0280	24.2	7.2
$\frac{1}{2}$ CaSrPO25_2.2	3.3523	1.0282	24.1	7.2
$\frac{3}{4}$ CaMgPO25_2.1	3.3520	1.0280	24.9	7.2
$\frac{3}{4}$ CaMgPO25_2.2	3.3530	1.0282	24.7	7.2
$\frac{3}{4}$ CaSrPO25_2.1	3.3529	1.0280	24.3	7.2
$\frac{3}{4}$ CaSrPO25_2.2	3.3532	1.0289	24.4	7.2
Ab 1/2 CaSrPO25_2.2 wurden die Gele am 11.3.2016 hergestellt				

## **4.2 Analysemethoden - Feststoffe**

### **4.2.1 Röntgendiffraktometrie (XRD)**

Die XRD-Analysen wurden am Institut für Angewandte Geowissenschaften an der TU Graz durchgeführt. Für die XRD Analysen wurde ein Panalytical X'Pert Pro Diffraktometer das mit einem X'Celerator Detektor und einer Co-Röhre (40mA, 40kV) ausgestattet war, verwendet. Gemessen wurde bei einem  $2\theta$  Winkel zwischen  $4^\circ$  bis  $85^\circ$ . Für die XRD-Analysen wurden die Proben zunächst aufgemahlen und in Probenträger gegeben. Die gemessenen Proben wurden mit der Software HighscorePlus qualitativ ausgewertet.

### **4.2.2 Fourier-Transformation Infrarot Spektrometrie (FTIR)**

Zusätzlich wurden Analysen am Perkin Elmer FTIR Spectrometer 100 mittels ATR-Methode am Institut für Angewandte Geowissenschaften der TU Graz in den Bereichen zwischen 650 bis  $4000\text{ cm}^{-1}$  mit einer räumlichen Auflösung von ca.  $2\text{ cm}^{-1}$  und jeweils 16 Scans pro Probe durchgeführt.

### **4.2.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM)**

Am Institut für Pflanzenwissenschaften der Karl-Franzens-Universität Graz wurden an einem Rasterelektronenmikroskop (Philips XL30 ESEM) hochauflösende Aufnahmen der einzelnen Festphasen aus den Experimenten gemacht. Die Proben wurden hierzu mit Gold besputtert und anschließend unter Hochvakuum bei 20 kV Beschleunigungsspannung mit einem Arbeitsabstand von 10 mm gemessen. Die Detektion erfolgte mit einem ET-SE Detektor (Everhart-Thornley-Detektor).

## 5 Ergebnisse

### 5.1 CaPO25\_2.1 und 2.2

Die gebildeten Mineralphasen des Versuchs CaPO25\_2.1 sind charakterisiert durch unterschiedlich große Kristalle. Die großen, feinblättrigen Kristallplättchen (Abbildung 6a) sind im Größenbereich von 10-20  $\mu\text{m}$ . Gut zu erkennen ist dabei, dass die einzelnen Plättchen separat vorkommen und scharfe Grenzen zueinander aufweisen (Abbildung 6a). Diese erinnern an Briefumschläge und sind vermutlich die Initialphase für die weitere Phase, welche als kleine, kurzprismatische Kristalle im Größenbereich von 1-5  $\mu\text{m}$  erkennbar sind und als Kristallansammlungen bzw. Aggregate vorkommen. Diese Aggregate sind teilweise kreisförmig angeordnet und zwischen 10-20  $\mu\text{m}$  groß (Abbildung 6b).

Das Diffraktogramm der Gesamtprobe (Abbildung 7a) ähnelt dem Diffraktogramm von Brushit. Allerdings sind einige breitere Peaks zu erkennen, welche auf eher amorphe Strukturen schließen lassen. Das FTIR Spektrum (Abbildung 7b) zeigt ausgeprägte Phosphatbanden bei 964, sowie 1037 und 1138  $\text{cm}^{-1}$ , die man der Valenzschwingung des Phosphatmoleküls zuordnen kann. Die Bande bei 873  $\text{cm}^{-1}$  lässt sich einer Hydrogenphosphatbande zuordnen (Berzina-Cimdina & Borodajenko, 2012). Weiters kann man charakteristische Banden im Bereich von 3000-3500  $\text{cm}^{-1}$  erkennen, die man adsorbiertem Wasser zuordnen kann. Diese Beobachtung trifft auf alle Festphasen zu.

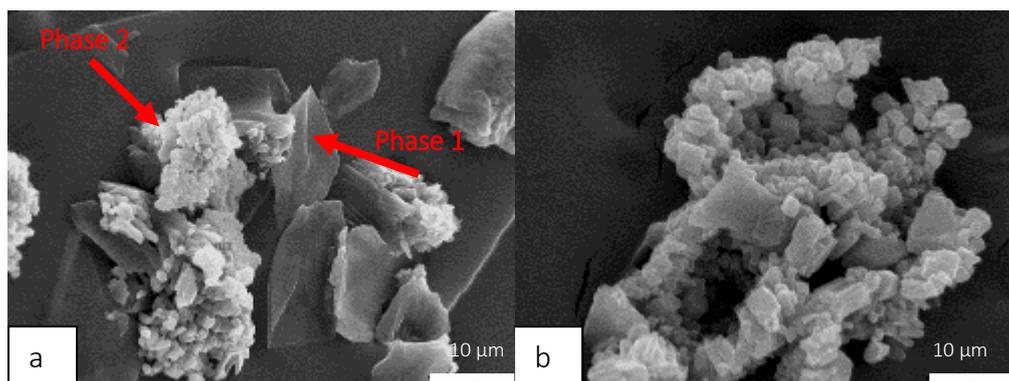


Abbildung 6: SE-Aufnahmen der neugebildeten Festphasen der Probe CaPO25\_2.1  
a) Zwei verschiedene Kristallphasen in Kontakt mit dem Gel. Phase 1 scheint aus dem Gel zu nukleieren, während Phase 2 als plättige bis prismatische Nano- und Mikrokristalle unregelmässige Kristallansammlungen bildet  
b) Detailaufnahme einer hohlkuglig angeordneten Kristallansammlung. Diese bestehen ebenfalls aus plättig bis prismatischen Nano- und Mikrokristalle

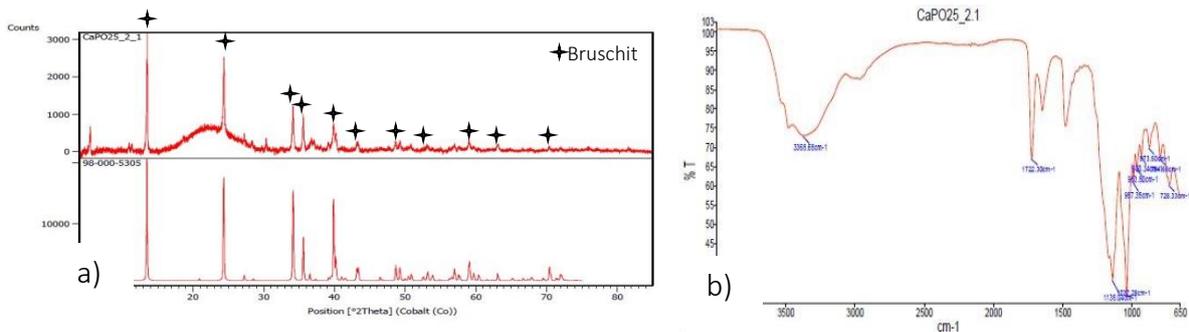


Abbildung 7: a): Diffraktogramm der Probe CaPO25\_2.1 (oben) mit einem Referenzdiffraktogramm für Bruschit (98-000-5305) aus der Datenbank als Vergleich. Übereinstimmende Peaks sind mit Plusymbol gekennzeichnet  
b)

FTIR Spektrum der Probe zeigt die charakteristischen Banden für die Phosphatgruppe und adsorbiertes Wasser (3000-3500 cm<sup>-1</sup>)

In den Feststoffen von dem Experiment CaPO25\_2.2 sind viele unterschiedliche Formen von Festphasen zu beobachten. Wie in Abbildung 8a ersichtlich, kommen glaskopfförmige bzw. sphärolitische Formen vor, ähnlich jenen, die Shkilnyy et al. (2009) synthetisieren konnten. Diese sind im Größenbereich zwischen 5 und 130 µm. Einen Kontrast dazu bilden große Plättchen (Abbildung 8b), die scharfe Kanten haben und gut definiert sind. Diese sind zwischen 250-600 µm groß. Weiters kann man in dieser Probe nadelige Kristalle erkennen (Abbildung 8c). Die Gesamtgröße dieser Kristallform beträgt zwischen 800-900 µm. Die nadeligen Kristalle selbst sind wenige µm groß (roter Kreis in Abbildung 8c). In Abbildung 8d sind kleine Aggregate, die aus kleinen Plättchen aufgebaut sind, zu erkennen (Abbildung 8d). Diese sind scheinbar wahllos angeordnet und werden zwischen 10 und 50 µm groß. Die einzelnen Plättchen sind dabei im Größenbereich zwischen 2 und 20 µm groß. Diese sind vergleichbar mit jenen der Probe CaPO25\_2.1.

Abbildung 9 zeigt das Diffraktogramm und das FT-IR Spektrum der Probe CaPO25\_2.2. Dieses zeigt nicht alle charakteristischen Bruschitpeaks. Die Peaks sind in dieser Probe deutlich breiter als jene der Probe CaPO25\_2.1. Daraus lässt sich ableiten, dass es in dieser Probe ein höherer Anteil amorpher Phasen gibt. Das FTIR Spektrum zeigt wiederum, dass die typischen Phosphatbanden, wie in Probe CaPO25\_2.1, auch in dieser Probe auftreten.

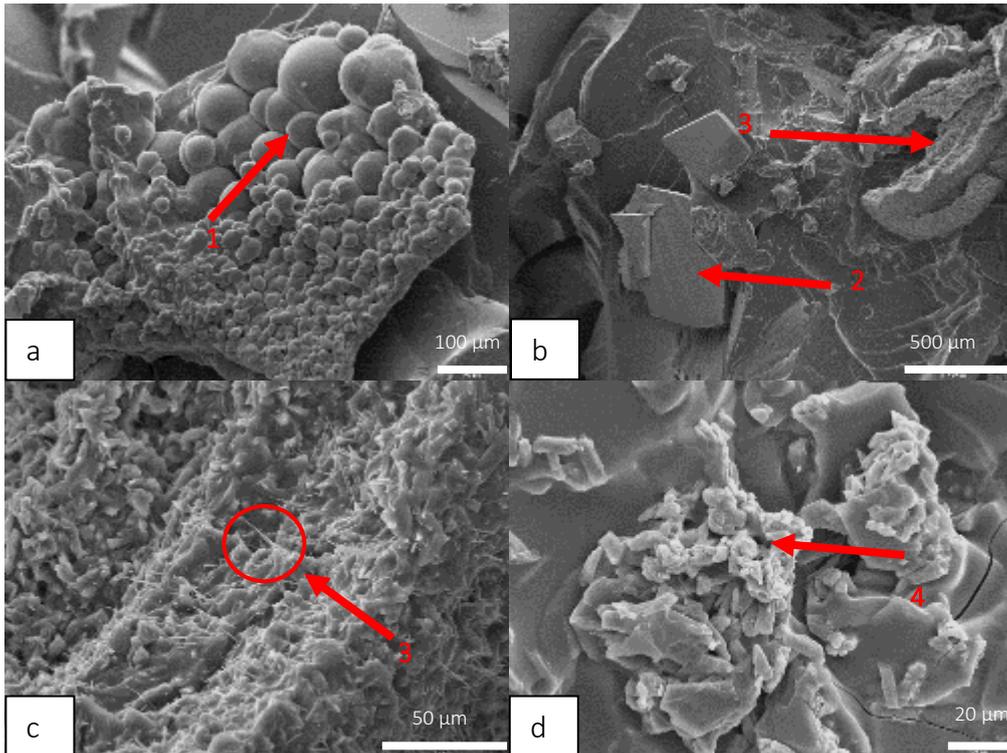


Abbildung 8: Se-Aufnahmen der neugebildeten Festphase der Probe CaPO25\_2.2

- a) Kugelige Kristallformen (1)
- b) Kristallplättchen in Kontakt mit Gel (2),
- c) Detailaufnahme von Bild b mit feinen nadligen Kristallen (3)
- d) Kristallansammlung aus plättig bis prismatischen Nano- und Mikrokristallen (4) in Kontakt mit Gel

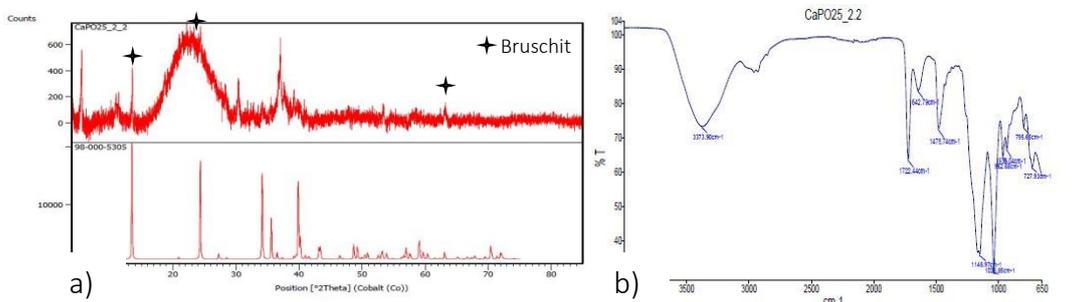


Abbildung 9: a) Diffraktogramm der Probe CaPO25\_2.2 (oben) mit einem Referenzdiffraktogramm für Brushit (98-000-3505) aus der Datenbank als Vergleich. Übereinstimmende Peaks sind mit Plussymbol gekennzeichnet

- b) FTIR-Spektrum der Probe zeigt die charakteristischen Banden für die Phosphatgruppe und adsorbiertes Wasser (3000-3500  $\text{cm}^{-1}$ )

## 5.2 MgPO25\_2.1 und 2.2

In der Probe MgPO25\_2.1 konnten zwei verschiedene Formen von Kristallen festgestellt werden. Die pyramidale Form befindet sich dabei in der Größenordnung von 20 bis 50  $\mu\text{m}$  (Abbildung 10a). Diese sind vermutlich eine Vorläuferphase zu den vieleckigen Kristallen, bei denen eine tröpfchenartige Oberflächenstruktur beobachtet werden konnte (Abbildung 10b). Die Kantenlängen dieser Kristalle sind im Bereich zwischen 5 und 40  $\mu\text{m}$ . Diese vieleckigen Kristalle treten auch in Vergesellschaftungen auf, die bis zu 300  $\mu\text{m}$  groß sind.

Einige der Peaks im Diffraktogramm deuten auf das Mineral Newberyt hin (Abbildung 11a). Dabei handelt es sich um ein Magnesiumphosphat. Das FTIR Spektrum zeigt dagegen wieder die typischen Phosphatbanden (Abbildung 11b).

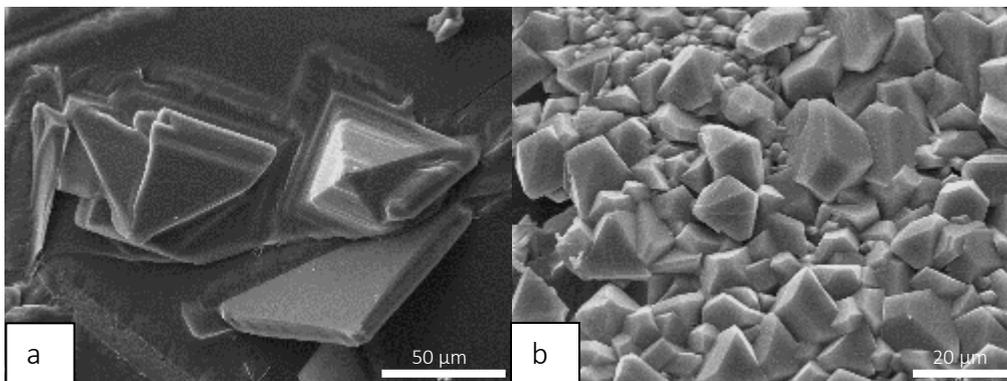


Abbildung 10: SE Aufnahmen der neugebildeten Festphase der Probe MgPO25\_2.1  
a) Pyramidale Kristallform aus dem Gel mineralisiert  
b) deltoide Kristallformen mit tröpfchenartiger Oberflächenstruktur

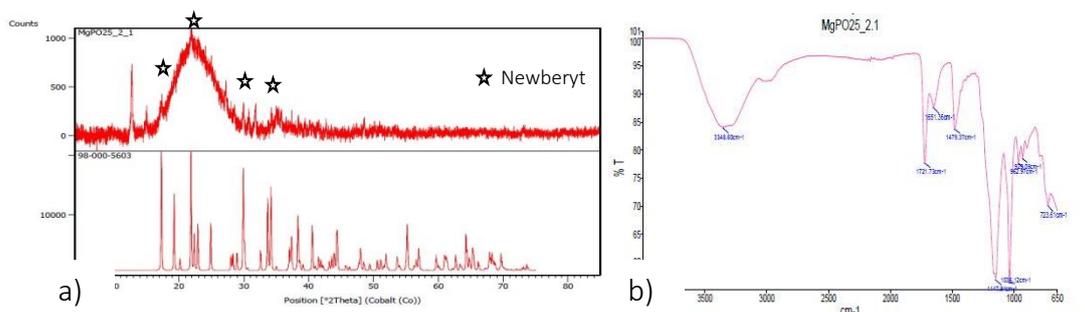


Abbildung 11: a) Diffraktogramm der Probe MgPO25\_2.1 (oben) mit einem Referenzdiffraktogramm für Newberyt (98-000-5603) aus der Datenbank als Vergleich. Übereinstimmende Peaks sind mit einem Stern gekennzeichnet  
b) FTIR-Spektrum der Probe zeigt die charakteristischen Banden für die Phosphatgruppe und adsorbiertes Wasser ( $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ )

Bei der Probe MgPO25\_2.2 konnten ebenfalls zwei verschiedene Kristallformen beobachtet werden. Zum einen plättig, kurzprismatische Kristalle, die rund in Vergesellschaftungen angeordnet sind und zwischen 10 bis 40  $\mu\text{m}$  groß sind (Abbildung 12a und Abbildung 12b) und Kristallaggregate, die stark an Federbälle erinnern (Abbildung 12c und Abbildung 12d). Die einzelnen Kristalle dieser Federballformen sind bis zu 6  $\mu\text{m}$  groß. In der rund angeordneten Vergesellschaftung sind diese Gebilde zwischen 10 bis 40  $\mu\text{m}$  groß. Die „Federbälle“ sind zwischen 5 und 25  $\mu\text{m}$  hoch und 5 bis 15  $\mu\text{m}$  breit. Die „Deckel“ sind aus Nanokristallen aufgebaut und dürften dabei einen amorphen Vorläufer darstellen.

Abbildung 13 zeigt das Röntgendiffraktogramm der Probe MgPO25\_2.2 und das FTIR-Spektrum. Einzelne Peaks konnten den Mineralphasen Bruschat und Newberyit zugeordnet werden. Allerdings sind breitere Peaks zu erkennen. Das lässt auf eher amorphe Strukturen schließen. Die FTIR Analyse ergibt die bereits gefundenen Phosphatbanden.

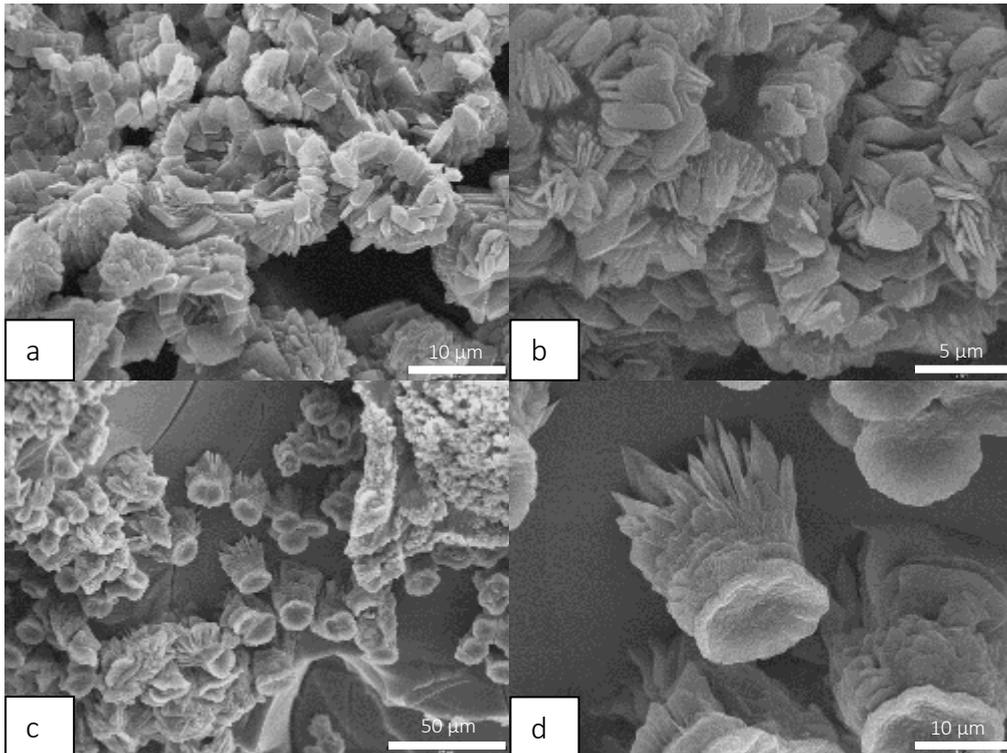


Abbildung 12: SE Aufnahmen der neugebildeten Festphase der Probe MgPO25\_2.2  
 a) Überblick der ringförmig angeordneten kurzprismatischen Kristalle  
 b) Detailaufnahme der ringförmigen Kristalle  
 c) Überblick der Kristallaggregate der „Federation“ Strukturen,  
 d) Detailaufnahme eines „Federation“

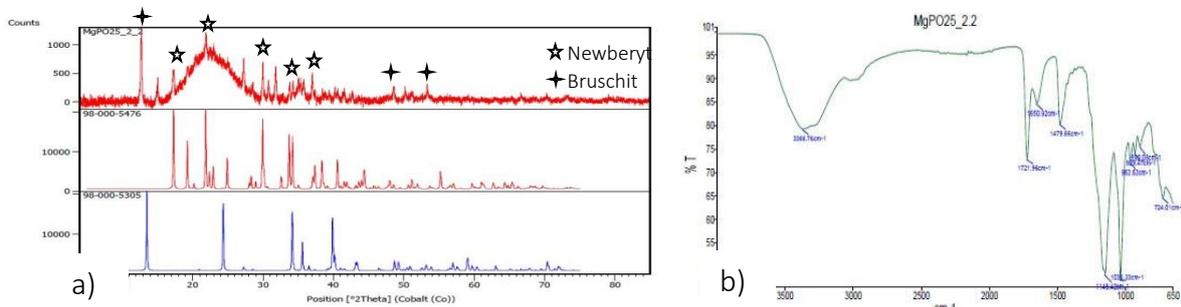


Abbildung 13: a) Diffraktogramm der Probe MgPO25\_2.2 (oben) mit 2 Referenzdiffraktogrammen für Brushit (98-000-5305, mit einem Plus gekennzeichnet) und Newberyit (98-000-5476, mit einem Stern gekennzeichnet)  
 b) FTIR-Spektrum der Probe zeigt die charakteristischen Banden für die Phosphatgruppe und adsorbiertes Wasser (3000-3500  $\text{cm}^{-1}$ )

### 5.3 SrPO25\_2.1 und 2.2

In den Experimenten der SrPO-Reihe kann man, wie in Abbildung 14a und b ersichtlich, eine große Anzahl an sphärolitischen Kristallaggregaten erkennen. Diese sind sehr dicht und radialstrahlig angeordnet und zwischen 90 bis 150  $\mu\text{m}$  groß. Sie bestehen aus vielen einzelnen stängeligen Kristallen, die sich in Kugelform zusammenschließen und die sphärolitischen Kristallaggregate bilden (Abbildung 14b). Die XRD-Analyse für die Probe SrPO25\_2.1 in Abbildung 15 zeigt, dass die Probe einem Strontiumapatit ähnelt. Übereinstimmungen konnten außerdem mit Bruschit gefunden werden. Auch bei dieser Probe sind die Phosphatbanden beim FTIR Spektrum gut zu erkennen.

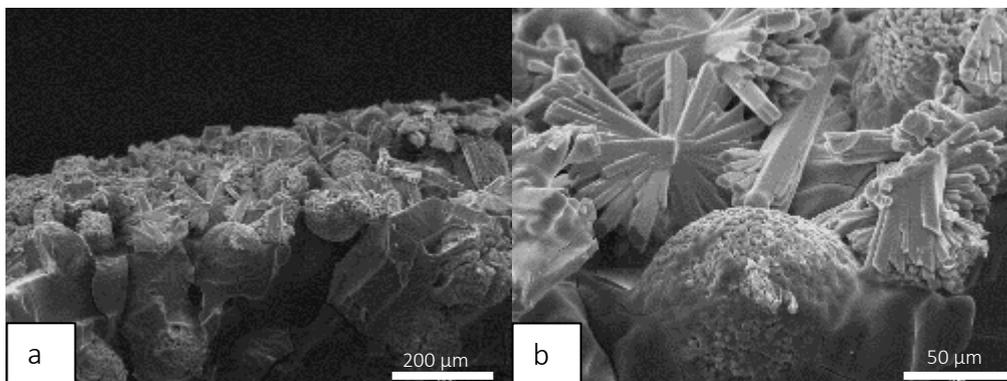


Abbildung 14: SE Aufnahmen der neugebildeten Festphase der Probe SrPO25\_2.1  
a) Überblick der sphärolitischen Kristallaggregate  
b) Detailaufnahme der Sphärolithe mit radial angeordneten Kristallen

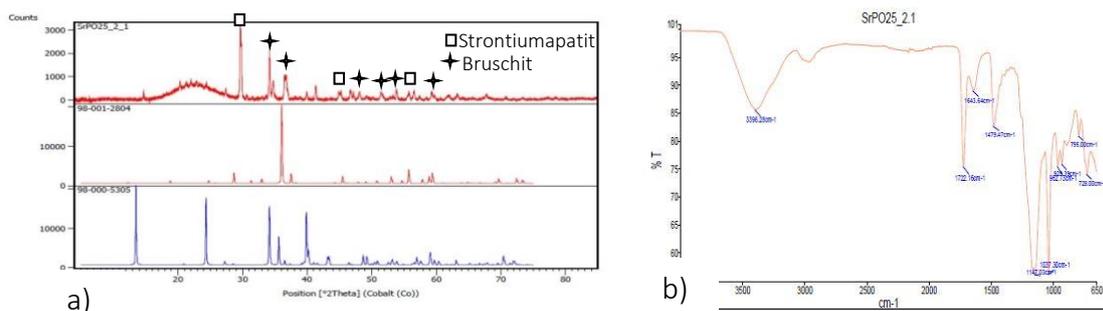


Abbildung 15: a) Diffraktogramm der Probe SrPO25\_2.1 (oben) mit 2 Referenzdiffraktogrammen: Bruschit (98-000-5305, mit einem Plusssymbol) und Strontiumapatit (98-001-2804, mit einem Quadrat gekennzeichnet)  
b) FTIR-Spektrum der Probe zeigt die charakteristischen Banden für die Phosphatgruppe und adsorbiertes Wasser ( $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ )

In der Probe SrPO25\_2.2 kann man wie in Abbildung 16a ersichtlich, große sphärolitischen Kristallaggregate im Bereich von 250-500  $\mu\text{m}$  erkennen. Bei diesen Sphärolithen sind die stängeligen Kristalle sehr eng angeordnet. In diesen Sphärolithen kann man fast keine mineralfreien Zwischenräume beobachten. Im Gegensatz dazu treten außerdem rosettenförmige Kristallaggregate auf. Diese rosettenförmige Kristallaggregate bestehen aus feinen Kristallplättchen und weisen einen Durchmesser von ca 80-100  $\mu\text{m}$  auf (Abbildung 16b).

Bei dieser Probe ergibt die XRD Analyse ein ähnliches Ergebnis wie für die Probe SrPO25\_2.1. Allerdings wurde in Abbildung 17 neben dem Bruschit auf weitere Proben als Vergleich verzichtet, da keine weiteren Phosphatphasen passende Übereinstimmung gezeigt haben. Das FTIR Spektrum für diese Probe zeigt dagegen wieder die charakteristischen Phosphatbanden.

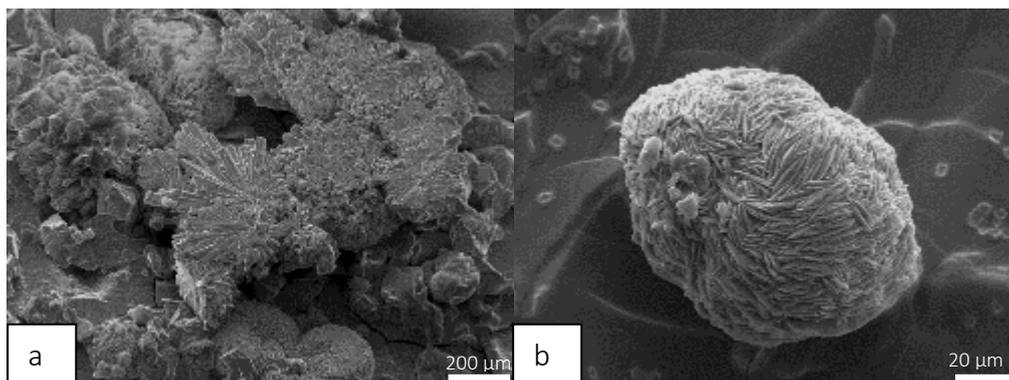


Abbildung 16: SE Aufnahmen der neugebildeten Festphase der Probe SrPO25\_2.2  
a) Übersichtbild der Sphärolithe  
b) rosettenförmige Kristallaggregate aus feinen Kristallplättchen

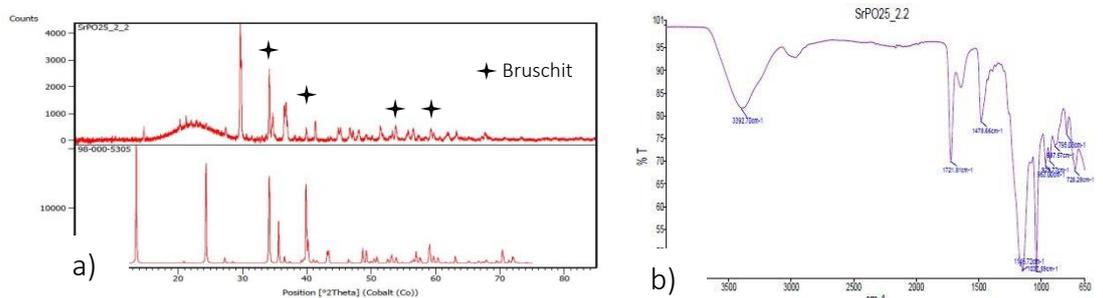


Abbildung 17: a) Diffraktogramm der Probe SrPO25\_2.2 (oben) mit Referenzdiffraktogramme Bruschit (98-000-5305)  
b) FTIR-Spektrum der Probe zeigt die charakteristischen Banden für die Phosphatgruppe und adsorbiertes Wasser (3000-3500  $\text{cm}^{-1}$ )

## 5.4 $\frac{1}{2}$ CaMgPO<sub>25</sub>\_2.1 und 2.2

Bei den Kristallen der Probe  $\frac{1}{2}$  CaMgPO<sub>25</sub>\_2.1 (Abbildung 18a) sind Plättchen zu erkennen, die meist halbkreisförmig angeordnet sind. Die einzelnen Plättchen sind dabei zwischen 3-15  $\mu\text{m}$  groß. Die halbkreisförmigen Kristallaggregate sind bis zu 50  $\mu\text{m}$  groß. Die Einzelkristalle der großen Vergesellschaftung (roter Pfeil in Abbildung 18b) sind im Einzelnen zwischen 3 bis 20  $\mu\text{m}$  groß. Als Vergesellschaftung sind diese deltoideischen Formen zwischen 50 und 100  $\mu\text{m}$  groß. Für diese Probe wurden bei der XRD Analyse die größten Übereinstimmungen für Bruschit und Newberyt (Abbildung 19) gefunden, wobei eine größere Übereinstimmung mit Bruschit gegeben ist. Auch zeigt das FTIR wieder die Phosphatbanden.

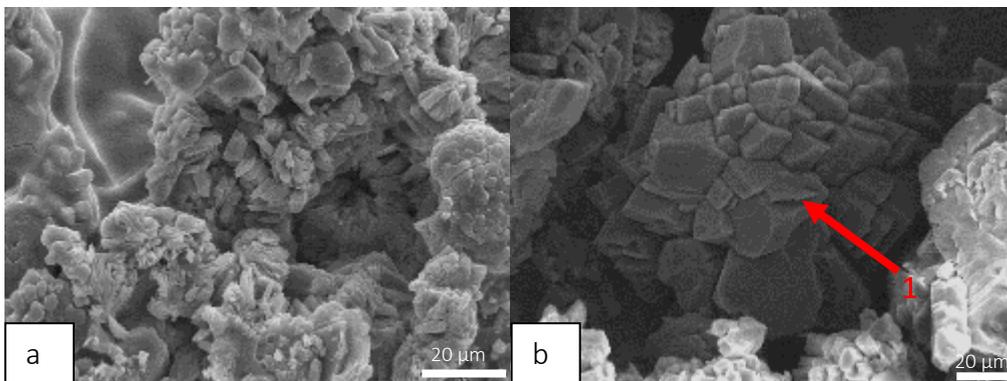


Abbildung 18: SE Aufnahmen der neugebildeten Festphase der Probe  $\frac{1}{2}$  CaMgPO<sub>25</sub>\_2.1  
 a) prismatische Kristalle, halbkreisförmig angeordnet  
 b) deltoideische Formen, die ein kompaktes Aggregat bilden (1)

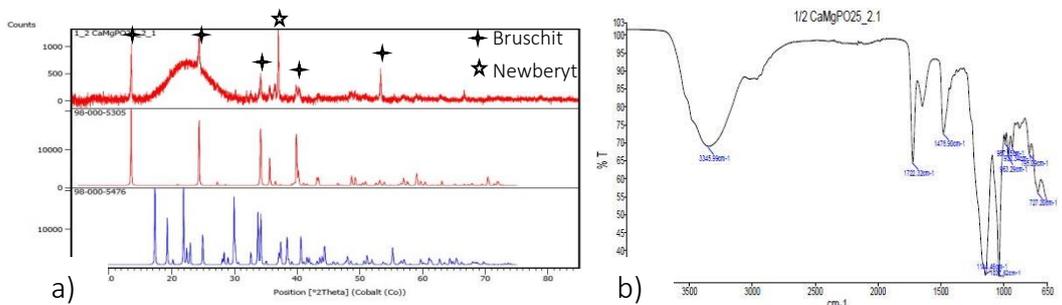


Abbildung 19: a) Diffraktogramm der Probe  $\frac{1}{2}$  CaMgPO<sub>25</sub>\_2.1 (oben) mit Referenzdiffraktogramme Bruschit (98-000-5305, als Plusssymbol) und Newberyt (98-000-5476)  
 b) FTIR-Spektrum der Probe zeigt die charakteristischen Banden für die Phosphatgruppe und adsorbiertes Wasser (3000-3500  $\text{cm}^{-1}$ )

In der Probe  $\frac{1}{2}$  CaMgPO<sub>25\_2.2</sub> kann man zum einen große Plättchen (Abbildung 20a) und zum anderen kleine Kristallaggregate (Abbildung 20b) beobachten. Die großen Plättchen sind charakterisiert durch scharfe Kanten bei einer Größe bis zu 900  $\mu\text{m}$ . Daneben gibt es auch kleinere Plättchen. Die Aggregate sind zwischen 5 und 10  $\mu\text{m}$  groß und bestehen nicht aus Plättchen, sondern aus einer prismatischen Kristallform. Die Probe  $\frac{1}{2}$  CaMgPO<sub>25\_2.2</sub> zeigt im XRD (Abbildung 21) leichte Unterschiede zur Probe  $\frac{1}{2}$  CaMgPO<sub>25\_2.1</sub>. In der Probe  $\frac{1}{2}$  CaMgPO<sub>25\_2.2</sub> fehlt zum einen der Bruschitpeak bei 25° (2Theta) und die Übereinstimmung mit Newberyit ist erheblich höher. Auch in dieser Probe zeigt das FTIR Spektrum wieder die typischen Phosphatbanden.

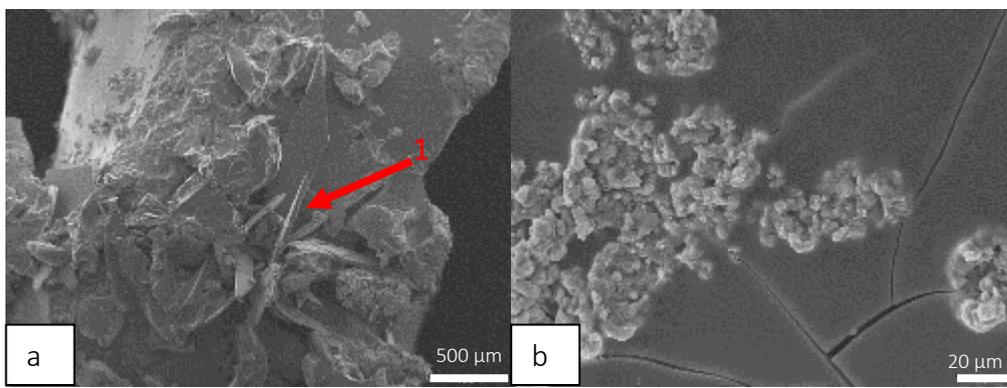


Abbildung 20: SE Aufnahme der neugebildeten Festphase der Probe  $\frac{1}{2}$  CaMgPO<sub>25\_2.2</sub>  
a) große Kristallblättchen (1), die aus dem Gel mineralisiert sind  
b) kleine prismatische Kristalle, die Aggregate formen

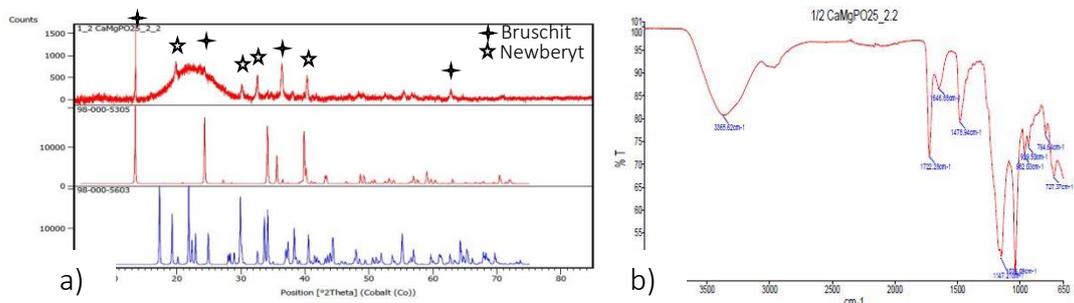


Abbildung 21: a) Diffraktogramm der Probe  $\frac{1}{2}$  CaMgPO<sub>25\_2.2</sub> (oben) mit Referenzdiffraktogramme Bruschit (98-000-5305, mit Plussymbol markiert) und Newberyit (98-000-5603, mit Stern gekennzeichnet)  
b) FTIR-Spektrum der Probe zeigt die charakteristischen Banden für die Phosphatgruppe und adsorbiertes Wasser (3000-3500  $\text{cm}^{-1}$ )

## 5.5 $\frac{1}{2}$ CaSrPO<sub>25\_2.1</sub> und 2.2

Abbildung 22a zeigt eine Übersicht der Probe  $\frac{1}{2}$  CaSrPO<sub>25\_2.1</sub>. In dieser Probe finden sich eine Vielzahl an Sphärolithen wieder. Diese sind im Größenbereich zwischen 50 bis zu 300  $\mu\text{m}$  anzufinden und sind an der Oberfläche teilweise bedeckt (Abbildung 22d). In Abbildung 22d sind auch angeschnittene Sphärolithe ersichtlich. Außerdem treten radialstrahlig angeordnete Kristallaggregate auf, die zwischen 100 und 400  $\mu\text{m}$  groß sind (Abbildung 22b). Abbildung 22c zeigt eine weitere Mikrokristallform, die auf Sphärolithen am Rand des Gels auftritt.

In Abbildung 23 ist die XRD Analyse der Probe  $\frac{1}{2}$  CaSrPO<sub>25\_2.1</sub> zu sehen. Dabei ist zu erkennen, dass diese Probe neben dem Bruschit auch Phasen von Strontium-Apatit erkennen lässt. Das FTIR Spektrum zeigt wieder die Phosphatbanden.

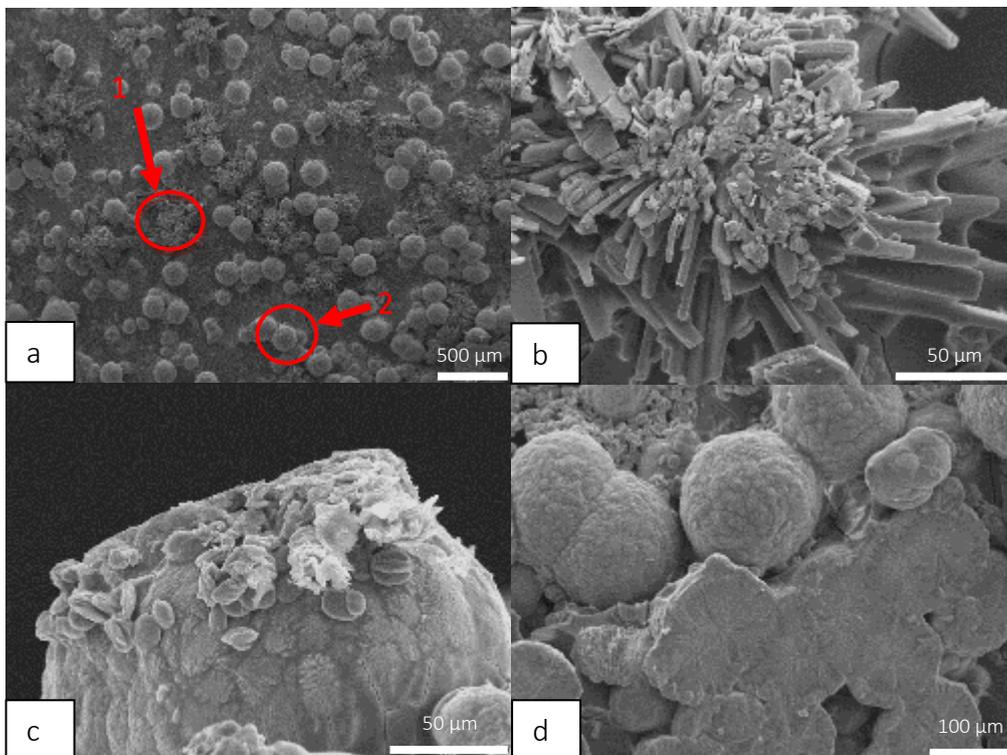


Abbildung 22: SE Aufnahmen der neugebildeten Festphase der Probe  $\frac{1}{2}$  CaSrPO<sub>25\_2.1</sub>  
a) Übersicht der Probe, man kann sowohl die radialstrahligen Aggregate (1), als auch die Sphärolithe (2)  
b) radialstrahlige Aggregate  
c) Sphärolith mit aufgewachsenen Mikrokristallplättchen  
d) Sphärolithe im Querschnitt und als Ganzes

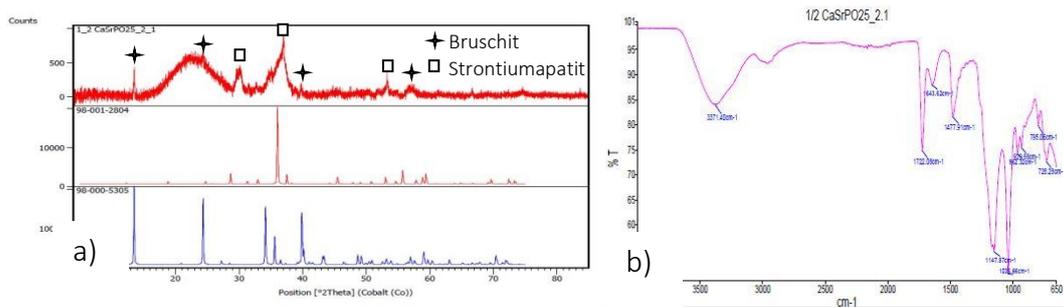


Abbildung 23:a) Diffraktogramm der Probe  $\frac{1}{2}$  CaSrPO<sub>25\_2.1</sub> (oben) mit Referenzdiffraktogramme Brushit (98-000-5305, als Plus gekennzeichnet) und Strontiumapatit (98-001-2804, als Quadrat gekennzeichnet)

b) FTIR-Spektrum der Probe zeigt die charakteristischen Banden für die Phosphatgruppe und adsorbiertes Wasser (3000-3500  $\text{cm}^{-1}$ )

In der Probe  $\frac{1}{2}$  CaSrPO<sub>25\_2.2</sub> kann man sowohl Plättchen (Abbildung 24b) als auch sphärolitische Kristallansammlungen (Abbildung 24a) erkennen. Die Plättchen treten dabei in Vergesellschaftungen auf, die bis zu 50  $\mu\text{m}$  groß sind. Die einzelnen Plättchen sind etwa 1-20  $\mu\text{m}$  groß. Die Sphärolithe sind circa 50  $\mu\text{m}$  groß und setzen sich aus Stangen zusammen. Die XRD Analyse für die Probe  $\frac{1}{2}$  CaSrPO<sub>25\_2.2</sub> (Abbildung 25) zeigt, dass die Probe schlecht kristallin ausgebildet wurde. Die Peaks lassen jedoch vermuten, dass eine Brushit und eine Strontium(chlor)apatit Phase gebildet wurden. Dieses Ergebnis wird durch die vorhandenen Phosphatbanden im FTIR Spektrum unterstützt.

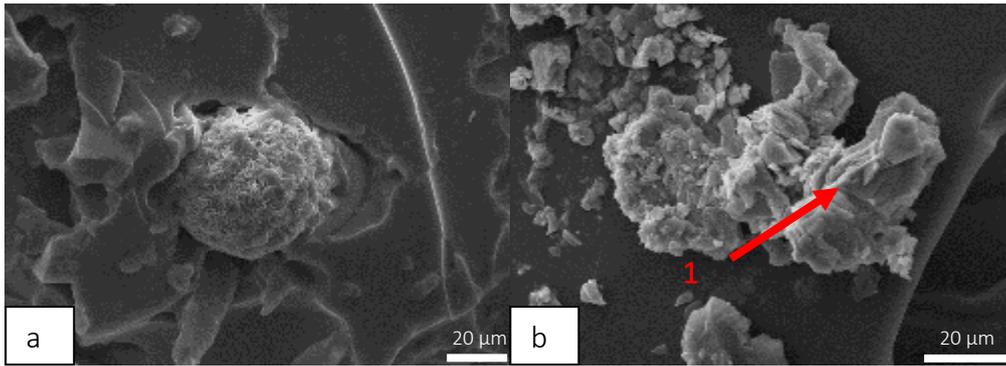


Abbildung 24: SE Aufnahme der neugebildeten Festphase der Probe  $\frac{1}{2}$  CaSrPO<sub>25\_2.2</sub>  
 a) sphärolitische Kristallansammlung in Gel eingebettet  
 b) Plättchenförmige Kristalle(1)

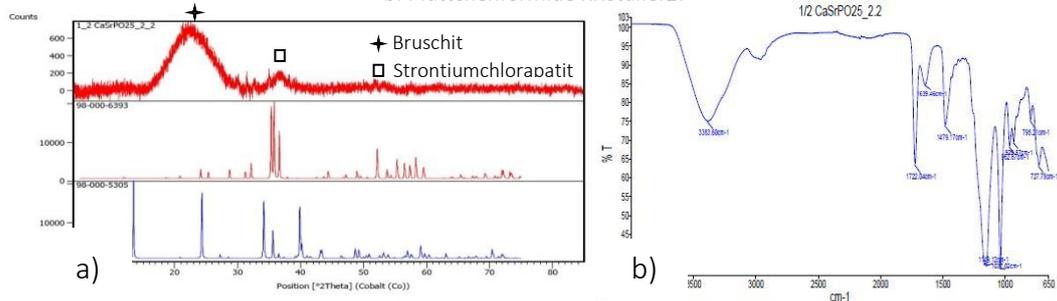


Abbildung 25: a) Diffraktogramm der Probe  $\frac{1}{2}$  CaSrPO<sub>25\_2.2</sub> (oben) mit Referenzdiffraktogramme Brushit (98-000-5305, als Plus gekennzeichnet) und Strontiumchlorapatit (98-000-6393, mit Quadrat markiert)  
 b) FTIR-Spektrum der Probe zeigt die charakteristischen Banden für die Phosphatgruppe und adsorbiertes Wasser (3000-3500  $\text{cm}^{-1}$ )

## 5.6 $\frac{3}{4}$ CaMgPO<sub>2.1</sub> und 2.2

Bei der Probe  $\frac{3}{4}$  CaMgPO<sub>2.1</sub> kann man große, plättartige Kristalle im Bereich zwischen 500 bis 1000  $\mu\text{m}$  beobachten (Abbildung 26a). Sie treten nicht in Vergesellschaftungen auf. Allerdings sind viele dieser Kristallplättchen teilweise sehr klein zerstört (Abbildung 26b).. Die XRD Analyse ergab, dass eine hohe Übereinstimmung mit Brushit gegeben ist und zum Teil sich auch Übereinstimmungen mit Hydroxylapatit zeigen (siehe auch FTIR Spektrum).

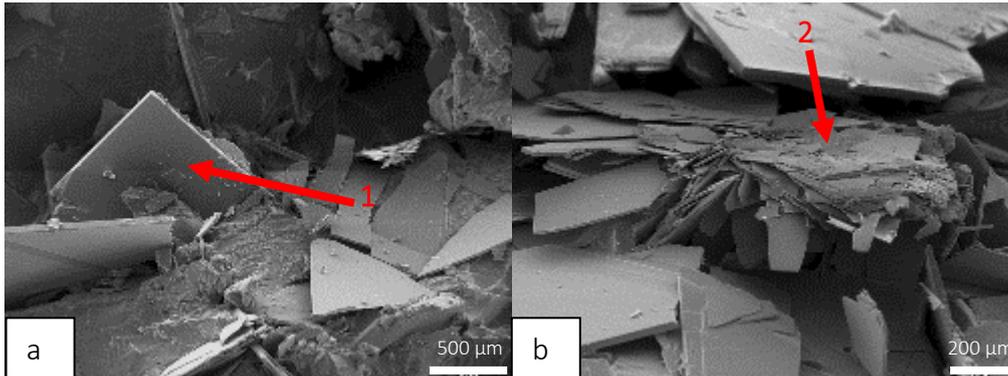


Abbildung 26: SE Aufnahmen des mineralisierten Gels der Probe  $\frac{3}{4}$  CaMgPO<sub>2.1</sub>

a) große Platten (1)

b) teilweise zerstörte Platten (2)

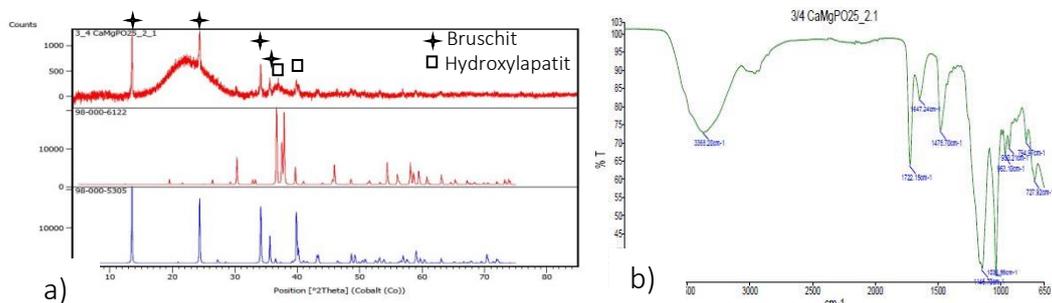


Abbildung 27: a) Diffraktogramm der Probe  $\frac{3}{4}$  CaMgPO<sub>2.1</sub> (oben) mit Referenzdiffraktogramme Brushit (98-000-5305, als Plus gekennzeichnet) und Hydroxylapatit (98-000-6122, mit Quadrat gekennzeichnet)

b) FTIR-Spektrum der Probe zeigt die charakteristischen Banden für die Phosphatgruppe und adsorbiertes Wasser (3000-3500  $\text{cm}^{-1}$ )

In Abbildung 28a kann man erkennen, dass die einzelnen Aggregate der Probe  $\frac{3}{4}$  CaMgPO<sub>25\_2.2</sub> wieder aus kleinen Plättchen aufgebaut sind. Diese Aggregate sind zwischen 10 und 50  $\mu\text{m}$  groß. Die einzelnen Plättchen sind dabei zwischen 3 und 15  $\mu\text{m}$  groß. Auffällig ist bei dieser Probe die häufig kreisförmige bzw. halbkugelige Anordnung der Plättchen (Abbildung 28b). Abbildung 29 zeigt die XRD Analyse für die Probe  $\frac{3}{4}$  CaMgPO<sub>25\_2.2</sub>. Darin ist zu erkennen, dass die Probe eine große Übereinstimmung mit Bruschit zeigt. Allerdings treten auch Phasen von Newberyit auf, die etwa bei 30° (2Theta) oder 37° (2Theta) zu erkennen sein. Das FTIR Spektrum zeigt wieder die typischen Phosphatbanden.

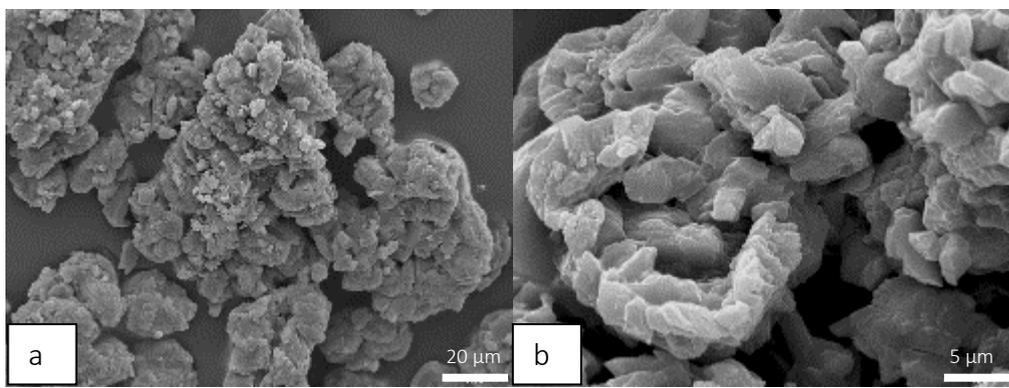


Abbildung 28: SE Aufnahmen der neugebildeten Festphase der Probe  $\frac{3}{4}$  CaMgPO<sub>25\_2.2</sub>  
 a) Vergesellschaftung aus plättchenförmigen Kristallen  
 b) kreisförmige Anordnung der Kristallplättchen

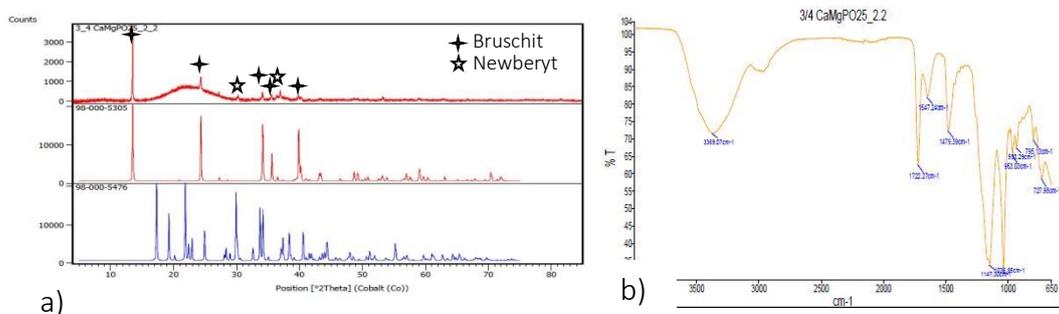


Abbildung 29: a) Diffraktogramm der Probe  $\frac{3}{4}$  CaMgPO<sub>25\_2.2</sub> (oben) mit Referenzdiffraktogramme Bruschit (98-000-5305, mit Plus gekennzeichnet) und Newberyit (98-000-5476, mit Stern gekennzeichnet)  
 b) FTIR-Spektrum der Probe zeigt die charakteristischen Banden für die Phosphatgruppe und adsorbiertes Wasser (3000-3500  $\text{cm}^{-1}$ )

## 5.7 $\frac{3}{4}$ CaSrPO<sub>2.5</sub>\_2.1 und 2.2

In dieser Probe können sowohl radialstrahlige Kristallaggregate, als auch eine weitere Kristallform beobachtet werden (Abbildung 30a). Die radialstrahligen Kristallformen sind zwischen 200 und 400  $\mu\text{m}$  groß. Zusätzlich vertreten sind in dieser Probe Kristallformen, die sehr feinkristallin und feinfaserig sind (Abbildung 30b). Diese glaskopfartigen Kristallformen sind zwischen 20 und 40  $\mu\text{m}$  groß. In Abbildung 31 wird gezeigt, dass die Probe  $\frac{3}{4}$  CaSrPO<sub>2.5</sub>\_2.1 Übereinstimmung erkennen lässt mit Bruschit, sowie Fluorapatit. Dem gegenübergestellt wurde zum Vergleich zur Mg-Phase der Newberyit. Des Weiteren zeigt das FTIR Spektrum wieder die charakteristischen Phosphatbanden.

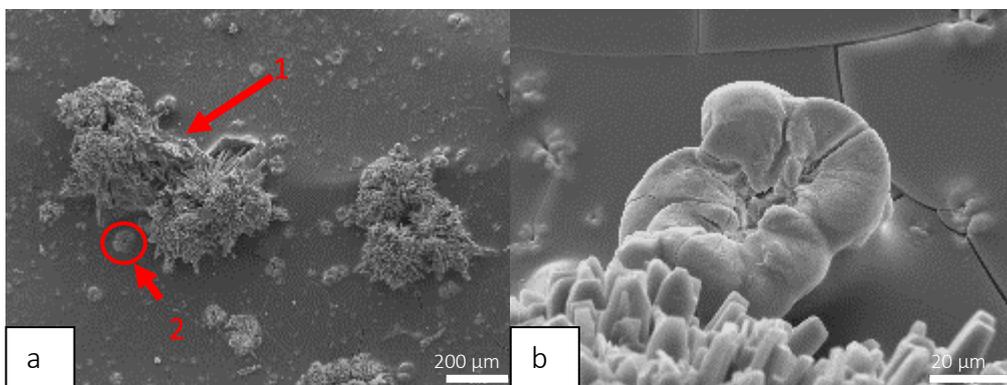


Abbildung 30: SE Aufnahmen der neugebildeten Festphase der Probe  $\frac{3}{4}$  CaSrPO<sub>2.5</sub>\_2.1  
a) Übersichtsbild mit radialstrahligen Kristallformen (1) und glaskopfartigen Kristallformen (2)  
b) Detail einer glaskopfartigen Kristallform

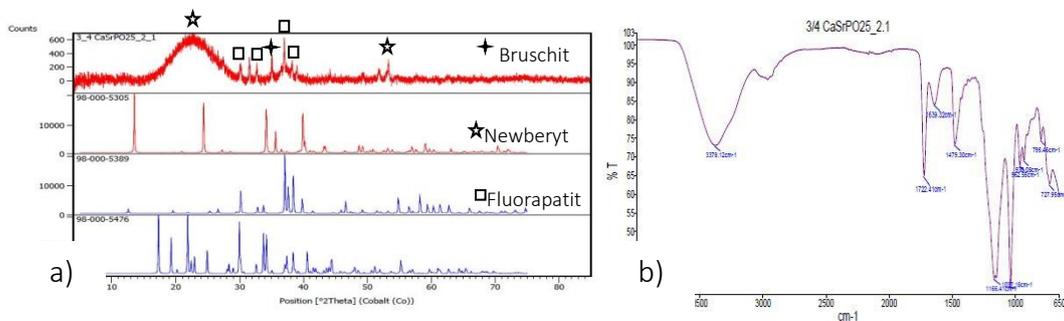


Abbildung 31: a) Diffraktogramm der Probe  $\frac{3}{4}$  CaSrPO<sub>2.5</sub>\_2.1 (oben) mit Referenzdiffraktogramme Bruschit (98-000-5305, mit Plus gekennzeichnet) und Newberyit (98-000-5476, mit Stern gekennzeichnet) und Fluorapatit (98-000-5389, mit Quadrat gekennzeichnet)  
b) FTIR-Spektrum der Probe zeigt die charakteristischen Banden für die Phosphatgruppe und adsorbiertes Wasser (3000-3500  $\text{cm}^{-1}$ )

In der Probe  $\frac{3}{4}$  CaSrPO<sub>2.5</sub>\_2.2 kann man ebenfalls glaskopartige Kristallaggregate im Größenbereich von etwa 50-60  $\mu\text{m}$  erkennen (Abbildung 32a). In der Mitte dieser Kristallaggregate ist außerdem noch eine weitere sehr feinfaserige Phase zu erkennen. Daneben finden sich in der Probe auch Plättchen wieder, die scharfe Grenzen haben (Abbildung 32b). Diese haben eine Größe von ungefähr 500  $\mu\text{m}$ . Abbildung 33a zeigt das Diffraktogramm Probe  $\frac{3}{4}$  CaSrPO<sub>2.5</sub>\_2.2. Dabei ist zu erkennen, dass auch hier wieder eine Apatitphase gebildet sein dürfte. Allerdings zeigt weder die Fluorapatit- noch die reine Apatit-Phase eine große Übereinkunft. Die Phosphatbanden sind aber im FTIR Spektrum wieder klar zu erkennen (Abbildung 33b).

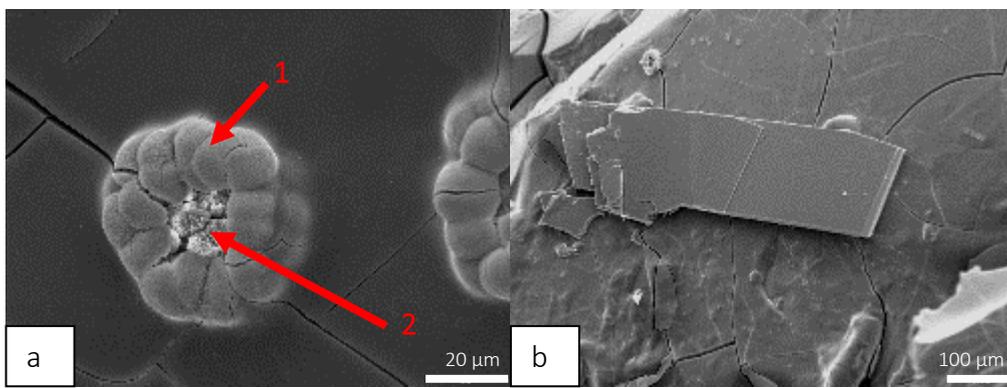


Abbildung 32: SE Aufnahmen der neugebildeten Festphase der Probe  $\frac{3}{4}$  CaSrPO<sub>2.5</sub>\_2.2  
a) glaskopartige Kristallaggregate (1) mit weiterer Phase in der Mitte (2)  
b) großes Blättchen aus dem Gel mineralisiert

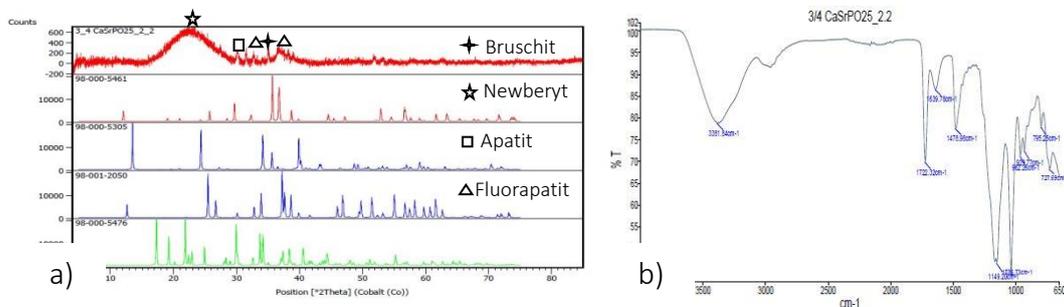


Abbildung 33: a) Diffraktogramm der Probe  $\frac{3}{4}$  CaSrPO<sub>2.5</sub>\_2.1 (oben) mit Referenzdiffraktogramme Bruschat (98-000-5305, mit Plus gekennzeichnet) und Newberyt (98-000-5476, mit Stern gekennzeichnet), Apatit (98-001-2050, mit Quadrat gekennzeichnet) und Fluorapatit (98-000-5476, mit Dreieck gekennzeichnet)  
b) FTIR-Spektrum der Probe zeigt die charakteristischen Banden für die Phosphatgruppe und adsorbiertes Wasser (3000-3500  $\text{cm}^{-1}$ )

## 8. Diskussion

Im Vergleich der einzelnen neugebildeten Festphasen der Gel-Experimente miteinander wird deutlich, dass sich die XRD Analysen deutlich voneinander unterscheiden. Die beiden erhaltenen Festphasen der Experimente mit Calcium (CaPO25\_2.1, CaPO25\_2.2) weisen einen erheblichen Unterschied in der Intensität ihrer Peaks auf. Ein möglicher Grund wäre, dass der Kristallisationsgrad unterschiedlich ist. So ist die Intensität der Peaks in der neugebildeten Festphase in dem Experiment CaPO25\_2.1 um ein vielfaches höher als jene der Probe CaPO25\_2.2 (Abbildung 7, Abbildung 9 und Abbildung 34). Dennoch sind beide Phasen dem Brushit zuzuordnen und nicht Hydroxylapatit. Dies könnte darin begründet sein, dass die Lösungen nicht den pH Bereich aufweisen, der nötig ist, um Hydroxyapatit zu bilden; also die experimentellen Lösungen bei der Festkörper-Bildung im Gel nicht alkalisch genug sind, da bei den Gelen der pH Wert nicht reguliert wurde. Für Hydroxyapatit ist ein pH Wert im alkalischen Bereich von mindestens 9,5 nötig (Vergleich: Tabelle 1). Die diesbezüglichen Bildungsbedingungen von Calciumphosphat-Verbindungen bei unterschiedlichem pH Wert sind bei Drouet (2013) detailliert diskutiert.

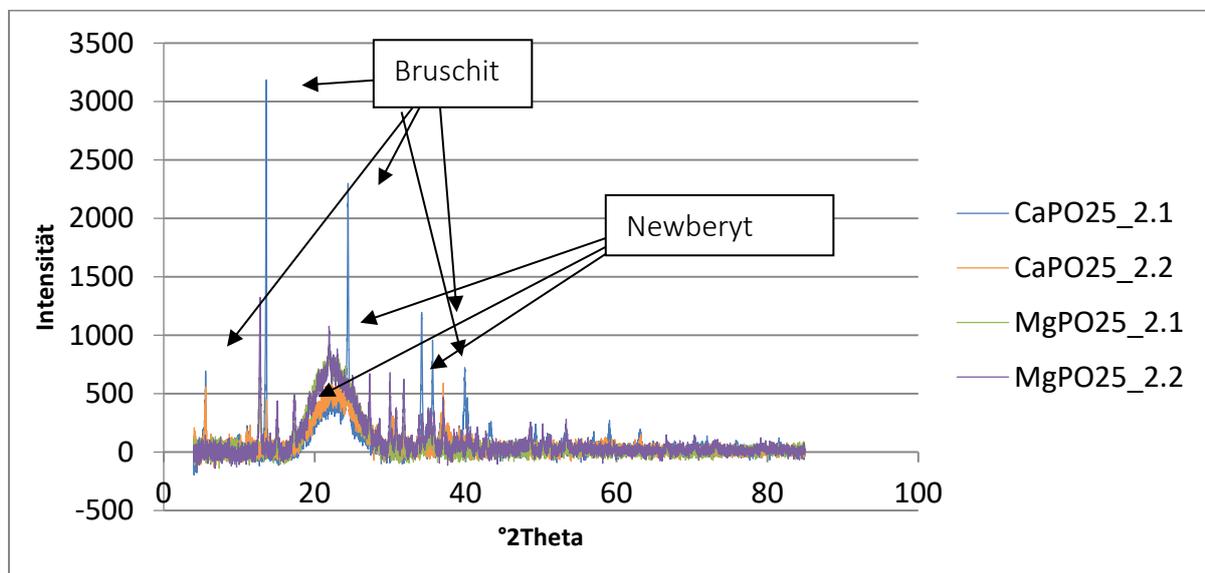


Abbildung 34: Vergleich der XRD-Analysen der gebildeten Festphasen aus den CaPO- und MgPO Gel-Experimenten (Siehe Tabelle 6)

Die Festphasen der Gel-Experimente mit  $\text{MgCl}_2$  als Ausgangslösung ( $\text{MgPO}_{25\_2.1}$  und  $\text{MgPO}_{25\_2.2}$ ) weisen nicht so hohe Peak Intensitäten auf wie die Proben  $\text{CaPO}_{25\_2.1}$  und  $\text{CaPO}_{25\_2.2}$  (Abbildung 34). Dies könnte daran liegen, dass bei Calciumphosphaten bei zu hohen Konzentrationen von  $\text{Mg}^{2+}$  Ionen das Kristallgitter der Calciumphosphate destabilisiert wird und eine amorphe Phase ausgebildet wird (da Silva Rabelo Neto et al., 2015). Diese These wird auch durch die Arbeit von Babaie et al. (2016) gestützt, die amorphe Magnesiumphosphat-Verbindungen experimentell untersuchten und deren Mikrostrukturen ähnlicher Art sind, wie die in der vorliegenden Studie. Außerdem lassen sich die beiden Präzipitate der Experimente mit  $\text{MgCl}_2$  ( $\text{MgPO}_{25\_2.1}$ ,  $\text{MgPO}_{25\_2.2}$ ) nicht eindeutig einer einzelnen Phase aus der Datenbank zuordnen. Des Weiteren ist in den Proben aus den Versuchen  $\text{MgPO}_{25\_2.1}$  und  $\text{MgPO}_{25\_2.2}$  auch ein Bruschitpeak bei etwa  $14^\circ$  (2Theta) zu erkennen. Dieser ist um etwa einen Grad (2Theta) zu kleineren Winkeln verschoben, was durch die kleinere Größe des Magnesium-Ion begründet werden kann (Abbildung 34). Darüber hinaus tritt ein Peak bei  $30^\circ$  (2Theta) auf, der dem Mineral Newberyit zuzuschreiben ist. Bei den Festphasen der Experimente  $\frac{1}{2} \text{CaMgPO}_{25\_2.1}$ ,  $\frac{1}{2} \text{CaMgPO}_{25\_2.2}$ ,  $\frac{3}{4} \text{CaMgPO}_{25\_2.1}$ ,  $\frac{3}{4} \text{CaMgPO}_{25\_2.2}$  kann sowohl eine Bruschitphase als auch eine Newberyitphase nachgewiesen werden.

Bei den XRD-Ergebnissen für die Festphasen der Experimente mit  $\text{SrCl}_2$  ( $\text{SrPO}_{25\_2.1}$ ,  $\text{SrPO}_{25\_2.2}$ ) tritt ein Peak bei  $30^\circ$  (2Theta) ebenfalls auf. In den Festphasen der Proben  $\text{SrPO}_{25\_2.1}$  und  $\text{SrPO}_{25\_2.2}$  gibt es des Weiteren eine Reihe von Peaks in der Region zwischen  $40^\circ$  (2Theta) und  $70^\circ$  (2Theta), die nur in diesen auftreten (Abbildung 35). Diese könnten darauf hinweisen, dass bereits Apatite gebildet werden. Allerdings ist zu erwähnen, dass bei diesen beiden Festphasen keine eindeutige Klassifikation aus der Datenbank der XRD Analyse möglich war.

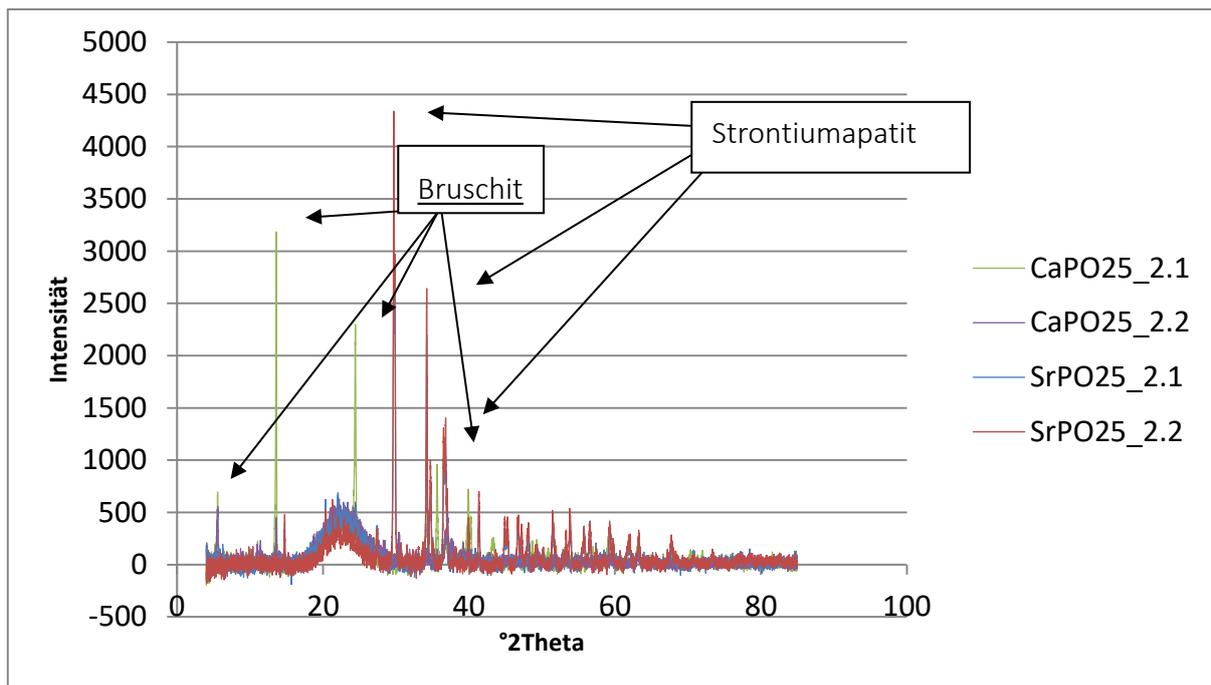


Abbildung 35: Vergleich der XRD-Analysen der gebildeten Festphasen aus den CaPO- und SrPO Gel-Experimenten (siehe Tabelle 6)

Bei den Festphasen der Experimente mit Calcium und Strontium ( $\frac{1}{2}$  CaSrPO<sub>25\_2.1</sub>,  $\frac{1}{2}$  CaSrPO<sub>25\_2.2</sub>,  $\frac{3}{4}$  CaSrPO<sub>25\_2.1</sub>,  $\frac{3}{4}$  CaSrPO<sub>25\_2.2</sub>) fehlt das deutliche Auftreten der Bruschnitphase. Jene Mischungsproben mit Strontium zeigen nahezu amorphe Strukturen. Dies kann daran liegen, dass Strontium das Kristallwachstum beeinflusst und das Wachstum hemmt.

In Tabelle 6 sind die XRD Ergebnisse der Experimente aufgelistet. Darin kann man erkennen, dass bei den Proben mit Ca-Anteil (CaPO<sub>25\_2.1</sub>, CaPO<sub>25\_2.2</sub>,  $\frac{1}{2}$  CaMgPO<sub>25\_2.1</sub>,  $\frac{1}{2}$  CaMgPO<sub>25\_2.2</sub>,  $\frac{3}{4}$  CaMgPO<sub>25\_2.1</sub>,  $\frac{3}{4}$  CaMgPO<sub>25\_2.2</sub>,  $\frac{1}{2}$  CaSrPO<sub>25\_2.1</sub>,  $\frac{1}{2}$  CaSrPO<sub>25\_2.2</sub>,  $\frac{3}{4}$  CaSrPO<sub>25\_2.1</sub>,  $\frac{3}{4}$  CaSrPO<sub>25\_2.2</sub>) immer Bruschnit gebildet wird. Bei den Mg-haltigen Gel-Experimenten (MgPO<sub>25\_2.1</sub>, MgPO<sub>25\_2.2</sub>,  $\frac{1}{2}$  CaMgPO<sub>25\_2.1</sub>,  $\frac{1}{2}$  CaMgPO<sub>25\_2.2</sub>,  $\frac{3}{4}$  CaMgPO<sub>25\_2.1</sub>) werden durchwegs Newberyte gebildet. Einzig die Festphase der Probe  $\frac{3}{4}$  CaMgPO<sub>25\_2.2</sub> zeigt keinen Newberyte. In dieser Probe wird neben Bruschnit noch Hydroxylapatit analysiert. Die Präzipitate der Strontium-Experimente (SrPO<sub>25\_2.1</sub>, SrPO<sub>25\_2.2</sub>,  $\frac{1}{2}$  CaSrPO<sub>25\_2.1</sub>,  $\frac{1}{2}$  CaSrPO<sub>25\_2.2</sub>,  $\frac{3}{4}$  CaSrPO<sub>25\_2.1</sub>,  $\frac{3}{4}$  CaSrPO<sub>25\_2.2</sub>) bilden verschiedene Formen von Apatiten, überwiegend Strontium-haltigen Apatit, aus.

Tabelle 6: Auflistung der Versuchsreihen mit den dazugehörigen gebildeten Festphasen (XRD-Analyse und Auswertung mit der Software HighScore-Plus)

Probe	Gebildete Phasen
CaPO25_2.1	Bruschat
CaPO25_2.2	Bruschat
MgPO25_2.1	Newberyt
MgPO25_2.2	Newberyt
SrPO25_2.1	Strontiumapatit (nicht eindeutig zuordbar)
SrPO25_2.2	Strontiumapatit (nicht eindeutig zuordbar)
$\frac{1}{2}$ CaMgPO25_2.1	Bruschat, Newberyt
$\frac{1}{2}$ CaMgPO25_2.2	Bruschat, Newberyt
$\frac{1}{2}$ CaSrPO25_2.1	Bruschat, Strontiumapatit
$\frac{1}{2}$ CaSrPO25_2.2	Bruschat, Strontiumchlorapatit
$\frac{3}{4}$ CaMgPO25_2.1	Bruschat, Newberyt
$\frac{3}{4}$ CaMgPO25_2.2	Bruschat, Hydroxylapatit
$\frac{3}{4}$ CaSrPO25_2.1	Bruschat, Newberyt, Fluorapatit
$\frac{3}{4}$ CaSrPO25_2.2	Bruschat, Newberyt, Apatit, Fluorapatit

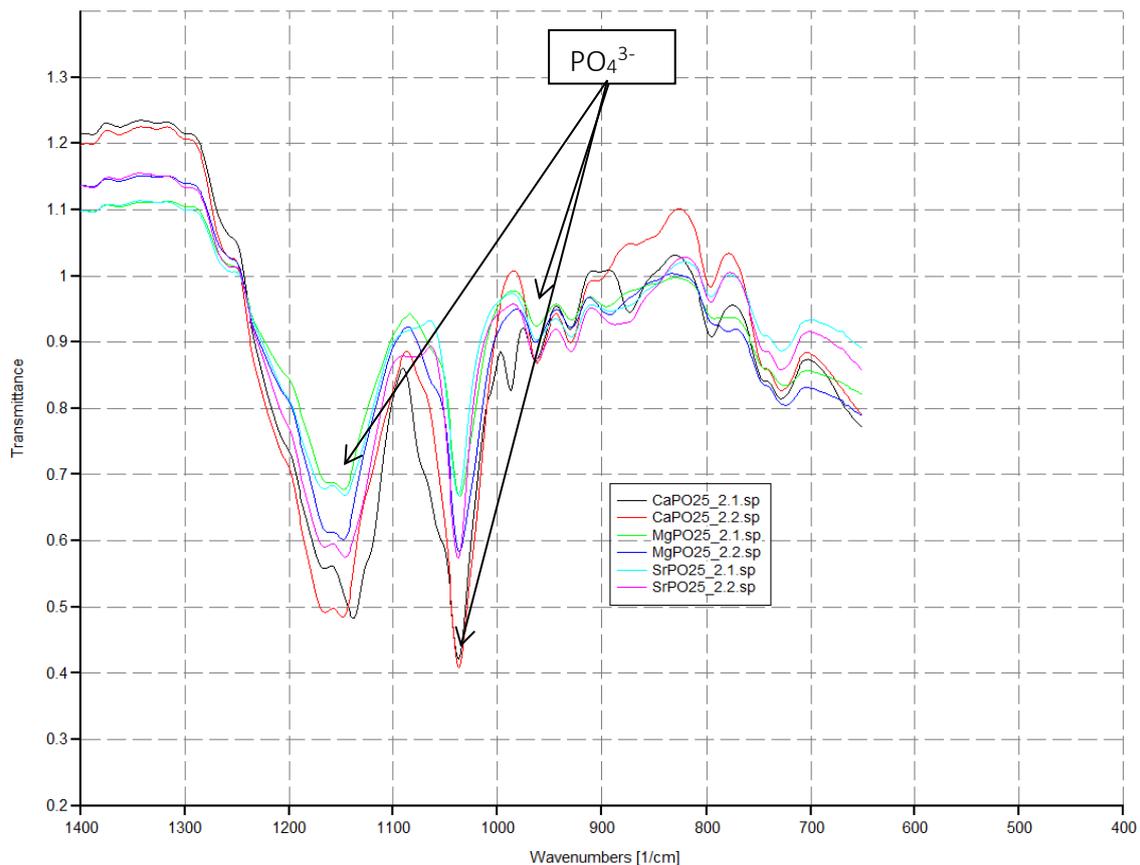


Abbildung 36 Vergleich der FTIR Spektren der Experimente mit den Ca-, Mg- und Sr-Lösungen mit den Banden im Wellenzahlen-Bereich zwischen 650 und 1400  $\text{cm}^{-1}$  (Vergleich Experimente CaPO25\_2.1., CaPO25\_2.2, MgPO25\_2.1, MgPO25\_2.2, SrPO25\_2.1, SrPO25\_2.2 in Tabelle 6)

Das kombinierte FTIR Spektrum für die drei Endglieder bzgl. Calcium, Magnesium und Strontium zeigt (Abbildung 36), dass alle erhaltenen Festphasen die charakteristischen Banden für  $\text{PO}_4^{3-}$  besitzen (siehe auch Kannan et al., 2010). Die Spektren ähneln sich sehr stark. Man kann feststellen, dass alle Proben charakteristische Banden im Bereich von 3000-3500  $\text{cm}^{-1}$  haben, die man adsorbiertem Wasser zuordnen kann.

Die REM Aufnahmen zeigen, dass einzelne Kristalle teilweise eine Größe im Bereich von mehreren 100  $\mu\text{m}$  erreichen. Dies ist wahrscheinlich darin begründet, dass die fortschreitende Mineralisation nicht mehr ausschließlich im Gel stattfindet, da dieses durch die ersten Mineralbildungen zum Teil verdrängt wurde. Das bedeutet, dass im Verlauf der Mineralisation neuer Porenraum entsteht, der für eine neuerliche Bildung von Festphasen im Gel genutzt werden kann. Zusätzlich verstärkt werden kann die Porenraumbildung während

der Mineralisation durch Lösung- und Fällungsreaktionen. Weiters besteht die Möglichkeit, dass diese Kristalle durch den Zusammenschluss von Nanokristallen diese Größe erreichen.

Des Weiteren kann beobachtet werden, dass bei den Festphasen von Experimenten mit Lösungen, welche Strontium enthalten ( $\text{SrPO}_2\text{S}_2$ ,  $\text{SrPO}_2\text{S}_2$ ,  $\frac{1}{2} \text{CaSrPO}_2\text{S}_2$ ,  $\frac{1}{2} \text{CaSrPO}_2\text{S}_2$ ,  $\frac{3}{4} \text{CaSrPO}_2\text{S}_2$ ,  $\frac{3}{4} \text{CaSrPO}_2\text{S}_2$ ), fast ausschließlich glaskopffartige Formen gebildet werden. Ähnliche Beobachtungen machten Duarte Moreira et al. (2014). Bei ihren Experimenten mit der Hochtemperaturphase  $\beta$ -Tricalciumphosphat traten ebenfalls sphärolitische Formen auf. Bei den Produkten der Synthesen aus Ca/Mg-Lösungen hingegen treten neben kleinen Vergesellschaftungen auch große Plättchen auf. Sphärolitische Formen fehlen in den Proben mit Mg ( $\frac{1}{2} \text{CaMgPO}_2\text{S}_2$ ,  $\frac{1}{2} \text{CaMgPO}_2\text{S}_2$ ,  $\frac{3}{4} \text{CaMgPO}_2\text{S}_2$ ,  $\frac{3}{4} \text{CaMgPO}_2\text{S}_2$ ) komplett.

## 9. Schlussfolgerung

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass mittels Geldiffusionstechnik Ca/Sr/Mg-Phosphat-Verbindungen unterschiedlichster Struktur und Kristallinität gebildet werden können. Allerdings ist es nicht gelungen Hydroxyapatit herzustellen. Dies liegt höchstwahrscheinlich daran, dass es nicht genügt, nur bei den Lösungen den pH Wert zu regulieren, sondern dass es auch erforderlich ist, die Gele auf einen deutlich basischen pH Wert einzustellen bzw. die (Poren)Lösungen deutlich in den basischen Bereich einzustellen.

Der Einfluss von Magnesium und Strontium Ionen wird speziell in der Morphologie der gebildeten Phosphat-Festphasen deutlich:

- In Anwesenheit von Strontium Ionen werden überwiegend glaskopffartige Kristalle gebildet. Diese Beobachtungen zeigen auch die Experimente von Duarte Moreira et al. (2014) mit der Hochtemperaturphase  $\beta$ -Tricalciumphosphate. Des Weiteren hemmt Strontium in den Festphasen der Proben  $\frac{1}{2}$  CaSrPO<sub>25\_2.1</sub>  $\frac{1}{2}$  CaSrPO<sub>25\_2.2</sub>,  $\frac{3}{4}$  CaSrPO<sub>25\_2.1</sub>,  $\frac{3}{4}$  CaSrPO<sub>25\_2.2</sub> das Kristallwachstum.
- Die XRD-Analysen zeigen deutlich, dass in den Proben  $\frac{1}{2}$  CaSrPO<sub>25\_2.1</sub>  $\frac{1}{2}$  CaSrPO<sub>25\_2.2</sub>,  $\frac{3}{4}$  CaSrPO<sub>25\_2.1</sub>,  $\frac{3}{4}$  CaSrPO<sub>25\_2.2</sub> die Festphasen näher an Apatit liegen als an Bruschit. Hieraus kann geschlossen werden, dass Strontium die Bildung von Apatiten grundsätzlich begünstigt. In der Datenbank konnten allerdings keine passenden dokumentierten Festphasen gefunden werden.
- Bei den Festphasen der Experimente mit Magnesium ist gut ersichtlich, dass diese überwiegend kleine Kristalle ausbilden.
- Bei den Proben  $\frac{3}{4}$  CaMgPO<sub>25\_2.1</sub>,  $\frac{3}{4}$  CaMgPO<sub>25\_2.2</sub> haben Magnesium Ionen offensichtlich nur einen geringen Einfluss auf die Mineralbildung, da die XRD-Analysen Bruschit als dominante Festphase zeigten. Bei den Mischungen für die Proben  $\frac{1}{2}$  CaMgPO<sub>25\_2.1</sub> und  $\frac{1}{2}$  CaMgPO<sub>25\_2.2</sub> kann klar erkannt werden, dass eine Magnesiumphase in Form von Newberyit ausgebildet wird.

- Besonders hervorzuheben sind die „Federballstrukturen“, die aus kleinen Plättchen aufgebaut sind und bisher in der Literatur noch nicht dokumentiert wurden. Hier wären weitere Untersuchungen interessant, um festzustellen, ob diese Strukturen für spezielle Anwendungen genutzt werden könnten.

## Literaturverzeichnis

- Babaie, E., Lin, B., Goel, V. K., & Bhaduri, S. B. (2016). Evaluation of amorphous magnesium phosphate (AMP) based non-exothermic orthopedic cements. *Biomedical Materials*, 11.
- Baturin, G. (2012). Phosphorites of the Sea of Japan. *Oceanology* 52, S. 666-676.
- Becker, P. (1989). phosphates and phosphoric acid: raw materials technology and economics of the wet process. 2nd edition. *Fertilizer Science and Technology Series*, 6.
- Beevers, C. A. (1958). The Crystal Structure of Dicalcium Phosphate Dihydrate,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Acta Crystallographica*(11), S. 273-277.
- Berzina-Cimdina, L., & Borodajenko, N. (2012). Research of Calcium Phosphates Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. In T. Teophile, *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*.
- Brown, P. W. (1992). Phase Relationships in the Ternary System  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$  at 25°C. *Journal of the American Ceramic Society* 75, S. 17-22.
- Cai, Y., & Tang, R. (2008). Calcium phosphate nanoparticles in biomineralization and biomaterials. *Journal of Materials Chemistry*, 18, S. 3775-3787.
- Cantelar, E., Lifante, G., Calerón, T., Meléndrez, R., Millán, A., Alvarez, M. A., & Barboza-Flores, M. (2001). Optical characterisation of rare earts in natural fluorapatite. *Journal of Alloys and compounds* 323-324, S. 851-854.
- Clark, N. A. (1931). The system  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-CaO-H}_2\text{O}$  and the recrystallization of monocalcium phosphate. *The Journal of Physical Chemistry*, S. 1232-1238.
- da Silva Rabelo Neto, J., Balesteri Knopf, T., Celso Fredel, M., Olate, S., & de Moraes, P. H. (2015). Synthesis and Characterization of Calcium Phosphate Compounds with Strontium and Magnesium Ionic Substitutions. *International Journal of Morphology*, 33, S. 1189-1193.
- Dorozhkin, S. V. (1996). Fundamentals of the Wet-Process Phosphoric Acid Production. 1. Kinetics and Mechanism of the Phosphate Rock Dissolution. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 35, S. 4328-4335.

- Dorozhkin, S. V. (1997). Fundamentals of the Wet-Process Phosphoric Acid Production. 2. Kinetics and Mechanism of  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$  Surface Crystallization and Coating Formation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 36, S. 467-473.
- Dorozhkin, S. V. (1998). Ecological Principles of Wet-Process Phosphoric Acid Technology. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, S. 227-233.
- Dorozhkin, S. V. (2016). Calcium orthophosphates ( $\text{CaPO}_4$ ): Occurrence, properties. *Progress in Biomaterials*, 5, S. 9-70.
- Drouet, C. (2013). Apatite Formation: Why It May Not Work as Planned, and How to Conclusively Identify Apatite Compounds. *BioMed Research International*.
- Duarte Moreira, A. P., Soares Sader, M., Dulce de Almeida Soares, G., & Miguez Rocha Leao, M. H. (2014). Strontium Incorporation on Microspheres of Alginate/ $\beta$ -tricalcium Phosphate as Delivery Matrices. *Materials Research*, S. 967-973.
- Durucan, C., & Brown, P. W. (2000).  $\alpha$ -Tricalcium phosphate hydrolysis to hydroxyapatite at and near physiological temperature. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 11, S. 365-371.
- Elliot, J. (1994). *Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates*. Elsevier.
- Giocondi, J. L., El-Dasher, B. S., Nancollas, G. H., & Orme, C. A. (2010). Molecular mechanisms of crystallization impacting calcium phosphate cements. *Philosophical Transactions of the royal society*, S. 1937-1961.
- Hugehs, J. M., Cameron, M., & Crowley, K. D. (1989). Structural variations in natural F, OH, and Cl apatites. *American Mineralogist*, 74, S. 870-876.
- Hughes, J. M., & Rakovan, J. (2002). The Crystal Structure of Apatite,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH},\text{Cl})$ . *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 48, S. 1-12.
- Kannan, S., Goetz-Neunhoeffler, F., Neubauer, J., Pina, S., Torres, P., & Ferreira, J. (2010). Synthesis and structural characterization of strontium and magnesium-co-substituted  $\beta$ -tricalcium phosphate. *Acta Biomaterialia*, S. 571-576.
- Kay, M. I., & Young, R. (1964). Crystal Structure of Hydroxyapatite. *Nature* 204, S. 1050-1052.

- Lapin, A. V., & Lyagushkin, A. P. (2014). The Kovdor Apatite-Francolite Deposit As a Prospective Source of Phosphate Ore. *Geology of Ore Deposits Vol. 56*, S. 61-80.
- Mann, S. (2001). *Biomineralization: Principles and Concepts in Bioinorganic Materials Chemistry*.
- Marchi, J., Dantas, A., Greil, P., Bressiani, J., Bressiani, A., & Müller, F. (2007). Influence of Mg-substitution on the physicochemical properties of calcium phosphate powders. *Materials Research Bulletin*, 42(6), S. 1040-1050.
- Marie, P., Garba, M., Hott, M., & Miravet, L. (1985). Effect of low doses of stable strontium on bone metabolism in rats. *Mineral and Electrolyte Metabolism*, 11, S. 5-13.
- Martin, R. I., & Brown, P. W. (1997). Phase Equilibria Among Acid Calcium Phosphates. *Journal of the American Ceramic Society* 80, S. 1263-1266.
- Mathew, M., & Takagi, S. (2001). Structures of Biological Minerals in Dental Research. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, Vol. 106(Number 6), S. 1035-1044.
- McDowell, H., Brown, W. F., & Sutter, J. R. (1971). Solubility Study of Calcium Hydrogen Phosphate. Ion-Pair Formation. *Inorganic Chemistry Vol. 10*, S. 1638-1643.
- Montazeri, L., Javadpour, J., Shokrgozar, M. A., Bonakdar, S., & Javadian, S. (2010). Hydrothermal synthesis and characterization of hydroxyapatite and fluorhydroxyapatite nano-sized powders. *Biomedical Materials* 5.
- Nanci, A., & Smith, C. E. (5. März 2017). *odontologi.wikispaces.com*. Von <https://odontologi.wikispaces.com/F%C3%B6rel%C3%A4sningsanteckningar,%C2%A0Odontogenes,+mineralisation,+eruption+och+tandv%C3%A4xling+abgerufen>
- Nikcevic, I., Joanovic, V., Mitric, M., Nedic, Z., Makovec, D., & Uskokovic, D. (2004). Mechanochemical synthesis of nanostructured fluorapatite/fluorhydroxyapatite and carbonated fluorapatite/fluorhydroxyapatite. *Journal of Solid State Chemistry* 177, S. 2565-2574.

- Oliveira, A., Reis, R., & Li, P. (2007). Strontium-substituted apatite coating grown on Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V substrate thorough biomimetic synthesis. *Journal of Biomedical Materials Research*, *S*, 258-265.
- O'Neill, W. (2007). The fallacy of the calcium-phosphorus product. *Kidney International* *72*, *S*, 792-796.
- Reid, J. W., Pietak, A., Sayer, M., Dunfield, D., & Smith, T. J. (2005). Phase formation and evolution in the silicon substituted tricalcium phosphate/apatite system. *Biomaterials* *26*, *S*, 2887-2897.
- Reid, J. W., Tuck, L., Syer, M., Fargo, K., & Hendry, J. A. (2006). Synthesis and characterization of single-phase silicon-substituted  $\alpha$ -tricalcium phosphate. *Biomaterials* *27*, *S*, 2916-2925.
- Ribeiro, H., Guedes, K., Pinheiro, M., Greulich-Weber, S., & Krambrock, K. (2005). About the blue and green colours in natural fluorapatite. *Physica Status Solidi*, *S*, 720-723.
- Rodríguez-Lorenzo, L. M., Hart, J. N., & Gross, K. A. (2003). Influence of fluorine in the synthesis of apatites. Synthesis of solid solutions of hydroxy-fluorapatite. *Biomaterials* *24*, *S*, 3777-3785.
- Rossete, A. L., Carneiro, J. M., Bendassolli, J. A., Tavares, C. R., & Sant'Ana Filho, C. R. (2008). Production of single superphosphate labeled with <sup>34</sup>S. *Scientia Agricola vol. 65*, *S*, 91-94.
- Rude, R. K., Gruber, H. E., Wei, L. Y., Frausto, A., & Mills, B. G. (2003). Magnesium Deficiency: Effect on Bone and Mineral Metabolism in the Mouse. *Calcified Tissue International*, *72*, *S*, 32-41.
- Santos, C. F., Silva, A. P., Lopes, L., Pires, I., & Correia, I. J. (2012). Design and production of sintered  $\beta$ -tricalcium phosphate 3D scaffolds for bone tissue regeneration. *Materials Science and Engineering C* *32*, *S*, 1293-1298.
- Sayer, M., Stratilatov, A. D.; Reid, J.; Calderin, L.; Stott, M. J.; Yin, X.; MacKenzie, M.; Smith, T. J. N.; Hendry, J. A.; Langstaff, S. D. (2003). Structure and composition of silicon-stabilized tricalcium phosphate. *Biomaterials*, *S*, 369-382.

- Shkilnyy, A., Brandt, J., Manton, A., Paris, O., Schlaad, H., & Taubert, A. (2009). Calcium Phosphate with a Channel-like Morphology by Polymer Templating. *Chemistry of Materials*, 21, S. 1572-1578.
- Shkilnyy, A., Friedrich, A.; Tiersch, B.; Schöne, S.; Fechner, M.; Koetz, J.; Schläpfer, C.-W.; Taubert, A. (2008). Poly(ethylene imine)-Controlled Calcium Phosphate Mineralization. *Langmuir*(24), S. 2102-2109.
- Shkilnyy, A., Gräf, R., Hiebl, B., Neffe, A. T., Friedrich, A., Hartmann, J., & Taubert, A. (2009). Unprecedented, Low Cytotoxicity of Spongelike Calcium Phosphate/Poly(ethylene imine) hydrogel Composites. *Macromolecular Bioscience*, 9(2), S. 179-186.
- Trueman, N. (1966). Substitutions for Phosphate Ions in Apatite. *Nature* 210, S. 937-938.
- Tynsuaadu, K. (1990). Influence of silicic acid and glauconite on thermal dehydration of  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . *Journal of thermal analysis*, 36, S. 1785–1793.
- Tyrrell, G. (1938). Apatite, Nepheline, and Rare-Earth Mining in the Kola Peninsula. *Nature* 141, S. 354-355.
- Wopenka, B., & Pasteris, J. D. (2005). A mineralogical perspective on the apatite in bone. *Materials Science and Engineering C* 25, S. 131-143.
- Yang, X., Wang, L., Qin, Y., Sun, Z., Henneman, Z. J., Moradian-Oldak, J., & Nancollas, G. H. (2010). How Amelogenin Orchestrates the Organization of Hierarchical Elongated Microstructures of Apatite. *The Journal of Physical Chemistry B*(114), S. 2293-2300.
- Yang, X., Xie, B., Wang, L., Qin, Y., Henneman, Z. J., & Nancollas, G. H. (2011). Influence of magnesium ions and amino acids on the nucleation and growth of hydroxyapatite. *CrystEngComm*, 13, S. 1153-1158.

Abbildung 1: Apatitstruktur. Zu sehen sind die Ca(I) Positionen und die Ca(II) Positionen jeweils in Weiß, Rot sind die Positionen der Anionengruppe OH und in Violett die Phosphoratome gekennzeichnet (Nanci & Smith, 2017) .....	10
Abbildung 2: kristallographisches Modell von Brushit (Giocondi, El-Dasher, Nancollas, & Orme, 2010).....	11
Abbildung 3: Schematische Darstellung der Gelversuche.....	17
Abbildung 4:.....	18
Abbildung 5: Separation des Gels mit den neugebildeten Festphasen.....	18
Abbildung 6: SE-Aufnahmen der neugebildeten Festphasen der Probe CaPO25_2.1 .....	24
Abbildung 7: a): Diffraktogramm der Probe CaPO25_2.1 (oben) mit einem Referenzdiffraktogramm für Brushit (98-000-5305) aus der Datenbank als Vergleich. Übereinstimmende Peaks sind mit Plussymbol gekennzeichnet.....	25
Abbildung 8: Se-Aufnahmen der neugebildeten Festphase der Probe CaPO25_2.2 .....	26
Abbildung 9: a) Diffraktogramm der Probe CaPO25_2.2 (oben) mit einem Referenzdiffraktogramm für Brushit (98-000-3505) aus der Datenbank als Vergleich. Übereinstimmende Peaks sind mit Plussymbol gekennzeichnet.....	26
Abbildung 10: SE Aufnahmen der neugebildeten Festphase der Probe MgPO25_2.1 .....	27
Abbildung 11: a) Diffraktogramm der Probe MgPO25_2.1 (oben) mit einem Referenzdiffraktogramm für Newberyit (98-000-5603) aus der Datenbank als Vergleich. Übereinstimmende Peaks sind mit einem Stern gekennzeichnet .....	27
Abbildung 12: SE Aufnahmen der neugebildeten Festphase der Probe MgPO25_2.2 .....	29
Abbildung 13: s) Diffraktogramm der Probe MgPO25_2.2 (oben) mit 2 Referenzdiffraktogrammen für Brushit (98-000-5305, mit einem Plus gekennzeichnet) und Newberyit (98-000-5476, mit einem Stern gekennzeichnet) .....	29
Abbildung 14: SE Aufnahmen der neugebildeten Festphase der Probe SrPO25_2.1.....	30
Abbildung 15: a) Diffraktogramm der Probe SrPO25_2.1 (oben) mit 2 Referenzdiffraktogrammen: Brushit (98-000-5305, mit einem Plussymbol) und Strontiumapatit (98-001-2804, mit einem Quadrat gekennzeichnet) .....	30
Abbildung 16: SE Aufnahmen der neugebildeten Festphase der Probe SrPO25_2.2.....	31
Abbildung 17:a) Diffraktogramm der Probe SrPO25_2.2 (oben) mit Referenzdiffraktogramme Brushit (98-000-5305) .....	31
Abbildung 18: SE Aufnahmen der neugebildeten Festphase der Probe $\frac{1}{2}$ CaMgPO25_2.1 .....	32

Abbildung 19: a) Diffraktogramm der Probe $\frac{1}{2}$ CaMgPO <sub>25_2.1</sub> (oben) mit Referenzdiffraktogramme Bruschit (98-000-5305, als Plussymbol) und Newberyit (98-000-5476).....	32
Abbildung 20: SE Aufnahme der neugebildeten Festphase der Probe $\frac{1}{2}$ CaMgPO <sub>25_2.2</sub> .....	33
Abbildung 21:a) Diffraktogramm der Probe $\frac{1}{2}$ CaMgPO <sub>25_2.2</sub> (oben) mit Referenzdiffraktogramme Bruschit (98-000-5305, mit Plussymbol markiert) und Newberyit (98-000-5603, mit Stern gekennzeichnet) .....	33
Abbildung 22: SE Aufnahmen der neugebildeten Festphase der Probe $\frac{1}{2}$ CaSrPO <sub>25_2.1</sub> .....	34
Abbildung 23:a) Diffraktogramm der Probe $\frac{1}{2}$ CaSrPO <sub>25_2.1</sub> (oben) mit Referenzdiffraktogramme Bruschit (98-000-5305, als Plus gekennzeichnet) und Strontiumapatit (98-001-2804, als Quadrat gekennzeichnet).....	35
Abbildung 24:SE Aufnahme der neugebildeten Festphase der Probe $\frac{1}{2}$ CaSrPO <sub>25_2.2</sub> .....	36
Abbildung 25: a) Diffraktogramm der Probe $\frac{1}{2}$ CaSrPO <sub>25_2.2</sub> (oben) mit Referenzdiffraktogramme Bruschit (98-000-5305, als Plus gekennzeichnet) und Strontiumchlorapatit (98-000-6393, mit Quadrat markiert) .....	36
Abbildung 26: SE Aufnahmen des mineralisierten Gels der Probe $\frac{3}{4}$ CaMgPO <sub>25_2.1</sub> .....	37
Abbildung 27: a) Diffraktogramm der Probe $\frac{3}{4}$ CaMgPO <sub>25_2.1</sub> (oben) mit Referenzdiffraktogramme Bruschit (98-000-5305, als Plus gekennzeichnet) und Hydroxalapatit (98-000-6122, mit Quadrat gekennzeichnet) .....	37
Abbildung 28: SE Aufnahmen der neugebildeten Festphase der Probe $\frac{3}{4}$ CaMgPO <sub>25_2.2</sub> .....	38
Abbildung 29: a) Diffraktogramm der Probe $\frac{3}{4}$ CaMgPO <sub>25_2.2</sub> (oben) mit Referenzdiffraktogramme Bruschit (98-000-5305, mit Plus gekennzeichnet) und Newberyit (98-000-5476, mit Stern gekennzeichnet) .....	38
Abbildung 30: SE Aufnahmen der neugebildeten Festphase der Probe $\frac{3}{4}$ CaSrPO <sub>25_2.1</sub> .....	39
Abbildung 31: a) Diffraktogramm der Probe $\frac{3}{4}$ CaSrPO <sub>25_2.1</sub> (oben) mit Referenzdiffraktogramme Bruschit (98-000-5305, mit Plus gekennzeichnet) und Newberyit (98-000-5476, mit Stern gekennzeichnet) und Fluorapatit (98-000-5389, mit Quadrat gekennzeichnet) .....	39
Abbildung 32: SE Aufnahmen der neugebildeten Festphase der Probe $\frac{3}{4}$ CaSrPO <sub>25_2.2</sub> .....	40
Abbildung 33: a) Diffraktogramm der Probe $\frac{3}{4}$ CaSrPO <sub>25_2.1</sub> (oben) mit Referenzdiffraktogramme Bruschit (98-000-5305, mit Plus gekennzeichnet) und Newberyit (98-000-5476, mit Stern gekennzeichnet), Apatit (98-001-2050, mit Quadrat gekennzeichnet) und Fluorapatit (98-000-5476, mit Dreieck gekennzeichnet).....	40

Abbildung 34: Vergleich der XRD-Analysen der gebildeten Festphasen aus den CaPO- und MgPO Gel-Experimenten (Siehe Tabelle 6).....	41
Abbildung 35: Vergleich der XRD-Analysen der gebildeten Festphasen aus den CaPO- und SrPO Gel-Experimenten (siehe Tabelle 6) .....	43
Abbildung 36 Vergleich der FTIR Spektren der Experimente mit den Ca-, Mg- und Sr-Lösungen mit den Banden im Wellenzahlen-Bereich zwischen 650 und 1400 cm <sup>-1</sup> (Vergleich Experimente CaPO25_2.1., CaPO25_2.2, MgPO25_2.1, MgPO25_2.2, SrPO25_2.1, SrPO25_2.2 in Tabelle 6).....	45