

Grundlegende Untersuchungen zur Abbinde-reaktion von  
Zinkphosphatzement

Dissertation  
zur Erlangung des akademischen Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“

Am Fachbereich Geowissenschaften  
der Johannes Gutenberg – Universität  
in Mainz

Dipl. Min. Oliver Pawlig  
aus Duisburg

Mainz 2001

Jahr der Prüfung: 2001

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Notwendigkeit und Einsatz von Dentalwerkstoffen	1
1.2	Problemstellung	2
1.3	Zielsetzung	3
<b>2</b>	<b>Literaturübersicht</b>	<b>5</b>
2.1	Allgemeines zu Dentalzementen	5
2.2	Zinkphosphatzement	6
2.2.1	Werkstoffeigenschaften von Zinkphosphatzement	8
	Kristallchemie der Phasen im ternären System ZnO-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -H <sub>2</sub> O	11
	Zinkoxid	11
2.3.2	Phosphathydrate	12
2.3.2.1	Zinkphosphat-Tetrahydrat	13
2.3.2.2	Zinkphosphat-Monohydrat	16
2.3.2.3	Dizink Cyclotetraphosphat-Octahydrat	17
2.3.2.4	Weitere Zinkphosphathydrate	18
2.3.2.5	Erweiterung auf das System ZnO-FeO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -H <sub>2</sub> O	18
2.4	Thermodynamik und Kinetik der Abbindereaktion	20
2.4.1	Thermodynamik und Kinetik der Kristallisation	23
<b>3</b>	<b>Methoden</b>	<b>28</b>
3.1	Kernmagnetische Resonanzspektroskopie	28
3.2	Schwingungsspektroskopie	39
3.2.1	Infrarotspektroskopie	40

3.2.2	Raman-Spektroskopie	43
3.2.3	Normalschwingungen des Phosphattetraeders und des Wassermoleküls	45
3.3	Atomabsorptionsspektroskopie	47
3.4	Rietveld-Methode	47
3.5	Thermoanalytik	48
3.5.1	Thermogravimetrie	48
3.5.2	Differenz-Thermoanalyse	49
3.5.3	Dynamische Differenz-Kalorimetrie	49
3.5.4	Wärmefluß-Differenz-Kalorimetrie	49
3.6	Röntgenfluoreszenzanalyse	50
3.7	Rasterkraftmikroskopie	50
3.8	Gasadsorption	51
3.9	Elektronenstrahlverfahren	52
3.10	Laser-Granulometrie	52
<b>4</b>	<b>Chrarakterisierung der Pulver- und Flüssigkeitskomponente kommerzieller Zinkphosphatzemente</b>	<b>54</b>
4.1	Charakterisierung der Pulverkomponente	54
4.2	Charakterisierung der Flüssigkeitskomponente	59
<b>5</b>	<b>Schwingungsspektroskopische Analyse von <math>\alpha</math>-Hopeit und Phosphophyllit</b>	<b>62</b>
<b>6</b>	<b>Strukturelle Charakterisierung in-vivo kristallisierter Zinkphosphatzemente</b>	<b>68</b>
<b>7</b>	<b>Untersuchung der Abbindereaktion von Zinkphosphatzement bei Verwendung reiner Säure</b>	<b>75</b>
7.1	Kalorimetrische und röntgenographische Untersuchungen	75

7.2	Untersuchung der Abbindereaktion mittels Infrarot-Reflexions- 77 spektroskopie (DRIFT)	
7.3	Untersuchung der Abbindereaktion mittels kernmagnetischer Resonanz- spektroskopie	81
7.4	Rasterkraftmikroskopie an Zinkphosphatzement-Oberflächen	84
7.5	Reaktionen bei Anmischen von Zinkoxid und reiner Orthophosphor- säure	85
<b>8</b>	<b>Untersuchung der Abbindereaktion von Zinkphosphatzement bei dung modifizierter Säure</b>	<b>87</b>
8.1	Kalorimetrische und röntgenographische Untersuchungen	87
8.2	Untersuchung der Abbindereaktion mittels Infrarot-Reflexions- spektroskopie (DRIFT)	89
8.3	Untersuchung der Abbindereaktion mittels kernmagnetischer Resonanz- spektroskopie	102
8.4	Rasterkraftmikroskopie an Zinkphosphatzement-Oberflächen	104
8.4	Reaktionen bei Anmischen von Zinkoxid / kommerziellem Zement- pulver und modifizierter Orthophosphorsäure	104
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung und Schlußfolgerung</b>	<b>109</b>
<b>10</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>112</b>
	<b>Anhang</b>	<b>126</b>
Anhang A	Faktorgruppenanalysen und Synthesen von $\alpha$ -Hopeit und Phosphophyllit	126
A1	Grundlagen der Faktorgruppenanalyse: Wichtige Begriffe der Darstellungstheorie	126
A2	Faktorgruppenanalysen von $\alpha$ -Hopeit und Phosphophyllit	129

A3	Synthese von $\alpha$ -Hopeit und Phosphophyllit	133
Anhang B	Ergebnisse der Rietveldverfeinerung	134
Anhang C	DCA-Meßkurven der Versuchszemente	137
Anhang D	Verwendete Geräte und Meßparameter	140



# Einleitung

## 1.1 Notwendigkeit und Einsatz von Dentalwerkstoffen

Erkrankungen der Mundhöhle und ihre operative Behandlung spielen seit den frühesten anthropogenen Zivilisationen eine wichtige Rolle. Archäologische Funde von vorchristlichen Extraktionsinstrumenten in Griechenland sowie etruskischen Brücken aus Gold zeigen, daß die Vollextraktion sowie der partielle Ersatz geschädigter Zähne mittels prothetischer Werkstoffe bereits in der Antike bekannt waren [1,2]. Heutzutage ist die Ursache für die Notwendigkeit dieser Maßnahmen in den meisten Fällen die Karies (Zahnfäule), epidemiologischen Querschnittsuntersuchungen zufolge die mit Abstand häufigste Erkrankung des Menschen. Im Jahr 1994 waren z.B. 98% der europäischen Bevölkerung an Karies erkrankt [3].

Karies läßt sich definieren als ein gestörtes Gleichgewicht zwischen Entkalkungs- und Verkalkungsvorgängen auf der Zahnoberfläche, wobei die treibende Kraft für dieses Ungleichgewicht eine lang andauernde oder häufig wiederholte Produktion von Säuren durch Mikroorganismen in der dentalen Plaque (Zahnbelag) ist. Eine detaillierte Übersicht zur Biochemie und Epidemiologie der Karies geben Bramsted et al. [4].

Je nach Häufigkeit und Intensität der Karies resultieren erhebliche Finanzierungsströme in das Gesundheitswesen, die auch in Ländern mit überdurchschnittlichem Bruttosozialprodukt ein volkswirtschaftliches Problem darstellen können. Die Kariesprävention und -behandlung verursachte so allein in Deutschland 1997 Kosten von ca. 24 Mrd. DM [5]. Im Vergleich liegt dieser Betrag deutlich höher als Ausgaben für andere Krankheiten wie beispielsweise 15 Mrd. DM für die Behandlung von Herz-Kreislauf-Erkrankungen [5].

Die Implantation körpereigener Gewebe ist bei der Reaktionslage von anthropogenem Schmelz und Dentin aussichtslos. Eine Regeneration geschädigten Zahnhartgewebes durch Genbehandlung sowie eine Impfung gegen Karies sind gegenwärtig ebenfalls nicht möglich. Diese Umstände bedingen eine prothetische oder restaurative Therapie, d.h. den Einsatz alloplastischer (körperfremder) Voll- bzw. Teilimplantate in der Mundhöhle. Neben der Zahnschädigung durch Karies sind als weitere Ursachen unfallbedingte Läsionen sowie anlagebedingte Strukturanomalien zu nennen. Die Aufgabe ist kom-



plex, und der oft bestehende Wunsch nach "Wiederherstellung der ursprünglichen Form und Funktion des Zahnes" umschreibt sie daher nur unvollkommen.

Neben den funktionellen Aspekt tritt als Materialanforderung die Biokompatibilität. Ferner besteht die strikte Nachfrage nach ästhetischem Zahnersatz, besonders im sichtbaren Bereich der Schneidezähne. Hochfeste, korrosionsbeständige Nitrid- und Carbidkeramiken kommen daher aufgrund ihrer Färbung als Zahnersatzmaterial nicht in Frage. An Metalle werden ebenfalls aufgrund der besonderen Korrosionsbedingungen im oralen Milieu andere Anforderungen gestellt als in der Technik.

Für den alloplastischen Ersatz von Zahnhartgewebe wird gegenwärtig eine Vielzahl von Materialien angeboten: Vollprothesen aus Metall bzw. Keramik, Prothesenkunststoffe, Kronen und Brücken aus Keramik und Gußlegierungen, Füllungswerkstoffe aus Metall bzw. auf Polymer- und/oder Glasbasis, sowie organische, anorganische oder hybride Dentalzemente/Adhäsivsysteme.

Zinkphosphatzement zählt zur Gruppe der Dentalzemente. Es handelt sich um den klassischen "Brücken- und Kronenzement" zur Befestigung plastischer Dentalprothetik auf dem präparierten Zahn. Neben der Befestigung dient der als dünner Film aufgetragene Zement zur Abdichtung des Randspaltes zwischen Restauration und Zahnhartgewebe.

## 1.2 Problemstellung

Bis Anfang 1990 war es selbstverständlich, daß eine Füllung im Seitenzahnbereich mit Amalgam gelegt wurde. Fortschritte in der Empfindlichkeit spurenanalytischer Methoden ermöglichten zu diesem Zeitpunkt, die aus den Füllungen freigesetzten Quecksilbermengen analytisch zu erfassen. Es kam zu einer öffentlichen Diskussion, die teilweise mit spektakulären Fernsehsendungen und Presseberichten geführt wurde. Obwohl bis heute kein sicherer wissenschaftlicher Beleg für ein Gesundheitsrisiko aufgrund von Amalgam existiert [6,7], fühlen sich viele Patienten verunsichert und bevorzugen den Einsatz alternativer Füllungsmaterialien. Ersatzmaterialien auf Polymerbasis wie z.B. Composite, Ormocere, Compomere und Glas-ionomerzemente zeigen unter den komplexen Belastungssituationen in der Mundhöhle ihre spezifischen Vor- und Nachteile. Keines dieser Materialien ist gegenwärtig in der Lage, Amalgam in seinen werkstoffkundlichen Leistungsparametern vollwertig zu ersetzen [8]. Weltweit gibt es daher intensive Forschungen zur Entwicklung eines biokompatiblen Füllungswerkstoffes mit vergleichbarem Eignungsprofil. Die Suche nach neuen Materialien erfolgt dabei weitgehend empirisch.

Gegenwärtig wird in der Industrie die Entwicklung von Dentalwerkstoffen auf Polymerbasis favorisiert, obwohl in klinischen Studien zunehmend von Allergien berichtet wird, die durch reaktive Restmonomere ausgelöst werden [9].

Ein alternativer Ansatz ist die Weiterentwicklung von anorganisch basierten Dentalmaterialien, die sich bereits seit langer Zeit in der klinischen Praxis bewährt haben und ein Verbesserungspotential erwarten lassen. Hierzu ist Zinkphosphatzement zu zählen, da eine lange klinische Erfahrung gezeigt hat, daß neben adäquaten mechanischen Kenngrößen, wie z.B. der Druckfestigkeit, eine bemerkenswerte Biokompatibilität zu den umfangreichen positiven Leistungsmerkmalen zählen [10,11]. Ein Einsatz von Zinkphosphatzement als permanenter Füllungswerkstoff kommt jedoch gegenwärtig nicht in Frage, da die Säurelöslichkeit zu hoch ist [10]. Wiederholt hat es daher Versuche gegeben, eine entsprechende Optimierung durch Modifikation der flüssigen Komponente zu erreichen [12-14]. Diesen Versuchen ist gemeinsam, daß sie rein empirisch vorgenommen wurden, da der Abbindechemismus von Zinkphosphatzement bisher nicht aufgeklärt wurde. Eine detaillierte Kenntnis über den Phasenabbau und -neubau bei der Abbindereaktion von Zinkphosphatzement kann daher als Basis für eine Optimierung der Materialparameter dienen, insbesondere hinsichtlich einer reduzierten Säurelöslichkeit.

### 1.3 Zielstellung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Aufklärung der Abbindereaktion von Zinkphosphatzement.

Eine detaillierte chemische Charakterisierung der Pulver- und Flüssigkeitskomponenten kommerzieller Zinkphosphatzemente ist bisher nicht in der Literatur beschrieben worden und dient zunächst als Grundlage der Experimente.

Darauf aufbauend soll ausgehend vom ternären System  $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$  die Reaktion von Zinkoxid bzw. einer Oxidmischung sowohl mit reiner Orthophosphorsäure als auch bei Zugabe von Aluminium und Zink modifizierter Orthophosphorsäure, der gegenwärtig kommerziellen Flüssigkeitskomponente, untersucht werden.

Mittels strukturanalytischer Methoden soll die Abbindereaktion in-situ und, soweit möglich, zerstörungsfrei verfolgt werden. Hierzu soll die kombinierte Anwendung schwingungsspektroskopischer Methoden (Infrarot, Raman), der kernmagnetischen Resonanzspektroskopie (NMR) am Kern  $^1\text{H}$ ,

der Röntgenpulverdiffraktometrie und der Thermoanalytik dienen. Insbesondere die spektroskopischen Methoden lassen Rückschlüsse auf strukturelle Details sowie die dynamische Entwicklung der Zementmatrix erwarten, da bei Verwendung modifizierter Säure bei der Abbindereaktion röntgenamorphe Phasen entstehen.

Eine weitere Grundlage der Experimente besteht in der vollständigen gruppentheoretischen Analyse der IR und Ramanspektren des kristallinen Reaktionsproduktes ( $\alpha$ -Hopeit), da die IR und Ramanspektren bisher nicht hinreichend bekannt sind. Ein Vergleich mit den Spektren und der gruppentheoretischen Behandlung einer topologisch ähnlichen Struktur (Phosphophyllit) soll dabei zur Absicherung der Ergebnisse dienen.

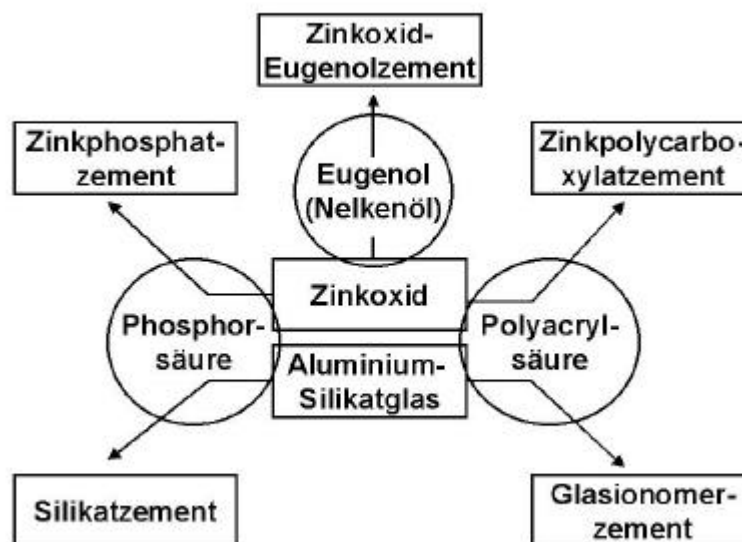
Durch einen Vergleich der Reaktionen mit reiner und modifizierter Orthophosphorsäure soll insbesondere der Einfluß des Aluminiums auf den Phasenabbau und –neubau herausgearbeitet werden.

Ferner sollen mittels zweidimensionaler homonuklearer  $^{31}\text{P}$  Festkörper-NMR sowie der Röntgenpulverdiffraktometrie (Rietveld-Methode) in-vivo gealterte, kristalline Zinkphosphat-Dentalzemente untersucht werden. Ein Vergleich zu synthetischen Hopeiten dient der Aufklärung eventueller Mischkristallbildungen sowie der Kationenverteilungen.

## 2. Literaturübersicht

### 2.1 Allgemeines zu Dentalzementen

Dentalzemente werden in der Kiefer- und Zahnheilkunde als provisorischer oder definitiver Füllungswerkstoff sowie als Befestigungsmittel für alle Arten plastischen Zahnersatzes wie z.B. Kronen, Brücken und Inlays verwendet [15-17]. Die in Abb. 2.1-1 aufgeführten Mischungen wurden bisher als Dentalzement eingesetzt.



**Abb. 2.1-1** Einteilung der Dentalzemente nach ihren Hauptbestandteilen

In der Bauchemie versteht man unter Zement generell feingemahlene, hydraulische Bindemittel, d.h. ein Bindemittel, das mit Wasser an der Luft sowohl als auch unter Wasser abbindet bzw. erhärtet [18]. Dentalzemente sind hingegen treffender als anorganische / organische Bindemittel zu bezeichnen, da die Abbindereaktion nicht rein hydraulisch verläuft. So wird in der Literatur häufig der Begriff "Säure-Base-Zement" verwendet, da ein basisch bis amphoterer Pulver und eine saure wässrige Lösung die Ausgangskomponenten bilden. Erhärtete Dentalzemente bestehen aus unreaktiertem Pulver, das in eine Matrix aus Reaktionsprodukt(en) eingebettet ist. Der Abbindeprozeß der Dentalzemente stellt wie bei den zumeist silikatischen Bauzementen einen exothermen Vorgang dar. Ein wichtiger

Unterschied besteht jedoch darin, daß der gesamte Abbindevorgang der Dentalzemente im sauren Milieu verläuft.

Die heute verfügbaren Dentalzemente sind das Ergebnis einer bereits seit Mitte des 19. Jahrhunderts fortdauernden Entwicklung. Auf der Suche nach verbesserten Füllungswerkstoffen wurden zahlreiche neue Zementtypen entwickelt, so daß bis ca. 1930 die drei Grundtypen Zinkphosphat-, Zinkoxid-Eugenol- und Silikatzement in der Zahnheilkunde etabliert waren. Obwohl relevante Eigenschaften dieser Materialien in den folgenden 40 Jahren erheblich verbessert werden konnten, blieb die chemische Zusammensetzung dabei im Prinzip unverändert. Zinkpolycarboxylat- und Glasionomerzement wurden 1966 bzw. 1969 am Massachusetts Institute of Technology (MIT) in Boston bzw. am Laboratory of the Government Chemist in London entwickelt [19-21]. Weltweit sind heute Glasionomer- und Zinkphosphatzement die am häufigsten verwendeten Dentalzemente [22]. Zinkoxid-Eugenolzement, obwohl nachweisbar der pulpenverträglichste aller Dentalzemente, hat seit der vermehrten Benutzung kunststoffhaltiger Materialien in der Zahnheilkunde an Bedeutung verloren, da deren Polymerisation durch Eugenol inhibiert wird [23]. Silikatzement wird aufgrund starker pulpenschädigender Einflüsse nicht mehr und Zinkpolycarboxylatzement aufgrund ungünstiger rheologischer Eigenschaften nur selten verwendet.

## 2.2 Zinkphosphatzement

Die besondere biologische Stellung von Zink und seinen Verbindungen war empirisch schon im Mittelalter bekannt [24]. So können von keinem anderen Metall Verbindungen so unbedenklich in Nahrungsmittelzusätzen, Rezepturen oder Kosmetika verwendet werden. Lebensnotwendigkeit und Verträglichkeit (lethale Einzeldosen liegen bei 5-10 g) heben das Zink damit von allen anderen Übergangsmetallen ab. Chronische Zink-Toxizität und Zink-Überschuß-Krankheiten sind nicht bekannt. Hingegen sind Leberzirrhose, Sichelzellenanämie, Diabetes, rheumatische Arthritis und Arteriosklerose neben anderen Faktoren eindeutig auf einen Zinkmangel zurückzuführen [25-27]. Ein großes Spektrum an Zinkverbindungen wird zur äußeren Anwendung benutzt. Vor allem Zinkoxid wird aufgrund seiner adstringierenden (blutstillenden), antiseptischen (keimtötenden) und fungiziden (pilztötenden) Eigenschaften häufig angewendet [28].

Dentalwerkstoffe auf Basis von Zinkoxid werden seit Ende des 19. Jahrhunderts in der zahnärztlichen Praxis benutzt. Seinen Ursprung findet Zinkphosphatzement in dem von Sorel ent-

wickelten Zinkchloridzement, der aus Zinkoxid und einer wäßrigen Lösung von Zinkchlorid hergestellt wurde [29]. Löslichkeit und Druckfestigkeit erwiesen sich jedoch bei diesem Material als hoch bzw. nicht ausreichend. Modifikationen der flüssigen Komponente führten schließlich zu Zinkphosphat- [30,31] bzw. Zinkoxid-Eugenolzement [32,33]. Zinkphosphatzement wurde erstmals 1892 von der Firma Hoffmann & Richter in Berlin unter dem Handelsnamen "Harvardzement" angeboten.

Um die chemischen, mechanischen und farblichen Eigenschaften des Pulvers zu beeinflussen, setzt man dem ZnO noch weitere Oxide zu, im wesentlichen MgO. Die früher übliche Zugabe von Kupfersalzen wie Kupfer(II)oxid, Kupfer(II)oxalat und Kupferzitrat, mit der eine bakteriostatische Wirkung erzielt werden sollte, wird heute nicht mehr angewendet da eine Pulverschädigung durch die peptisierende Wirkung von Kupfersalzen mittlerweile als gesichert gilt. Geringe Anteile von CaF<sub>2</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Pulver sollen kariespräventiv wirken. Die flüssige Komponente des Zinkphosphatzementes ist eine ca. 50%ige Orthophosphorsäure, die durch Zugabe von je 3-6 Gew.% Zn und Al modifiziert ist.

Die Reaktion zwischen Orthophosphorsäure und Zinkoxid ist von Komrska und Šatava mittels Röntgenpulverdiffraktometrie erstmals detailliert untersucht worden [34,35]. Den Autoren zufolge wurde bei Verwendung reiner 82.5%iger Säure und reinem Zinkoxid, bei einem Pulver/Flüssigkeits-Verhältnis von 2.0 bei 37°C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit als kristallines Reaktionsprodukt ausschließlich Hopeit erhalten. Die Bildung dieser Phase erfolgte dabei über kristalline Zwischenphasen, die z.T. nebeneinander vorlagen. Als Zwischenphasen traten hierbei primäre und sekundäre Phosphate auf:



Die Verwendung einer Mischung von Zink- und Magnesiumoxid im Masseverhältnis 9:1 begünstigte die Bildung von Hopeit im reinen System. Die Reaktion dieser Oxidmischung mit Orthophosphorsäure, die durch die Zugabe von Aluminium modifiziert wurde, führte hingegen zu einer röntgenamorphen Matrix, die später kristallisierte und röntgenographisch ebenfalls als Hopeit identifiziert werden konnte. Komrska und Šatava nahmen an, daß in Lösung eine Maskierung der Phosphatspezies durch Komplexbildung mit Aluminiumionen vorliegt und daher eine Übersättigung der Lösungsphase

mit Zinkionen auftritt. Die resultierende hohe Keimbildungsrate sollte in diesem Fall zur Ausbildung ausschließlich sehr kleiner Kristallite führen, die zunächst röntgenographisch nicht detektierbar sind. Ferner nahmen die Autoren an, daß Aluminium in das Hopeitgitter eingebaut wird und daher eine langsam verlaufende Kornvergrößerung resultiert. In einer neueren Studie konnte als einziges kristallines Reaktionsprodukt in-vivo getragener Zinkphosphatzemente Hopeit gefunden werden [36].

### 2.2.1 Werkstoffeigenschaften von Zinkphosphatzement

An die Werkstoffeigenschaften von Dentalzementen werden vielfältige Anforderungen gestellt. Aufgrund der Kaudrücke im Seitenzahnbereich, die bei einem Erwachsenen schon bei Normalbelastung 25 bis 36 MPa betragen können [37], sowie der ständigen Gegenwart von Feuchtigkeit werden eine hohe Druckfestigkeit und eine niedrige Löslichkeit verlangt. Die mechanischen Eigenschaften von Zinkphosphatzement sind insgesamt als sehr gut zu bewerten und begründen die breite klinische Verwendung. Die Löslichkeit im oralen Milieu ist jedoch zu hoch, als daß gegenwärtig eine Verwendung als permanenter Füllungswerkstoff im Seitenzahnbereich in Frage kommt. Über die Nahrung bzw. die Plaque zugeführte Säuren üben hier auf die Löslichkeit einen weit größeren Einfluß aus als der Speichel [38]. Löslichkeitsstudien unter Verwendung von Mono- und Hydroxycarbonsäuren zeigen, daß die Auflösung von Zinkphosphatzement ein kombinierter Prozeß aus der chemischen Zersetzung sowohl der Zementmatrix als auch unreaktierter Zinkoxidkörner ist [39,40].

Da Zinkphosphatzement vornehmlich zur Befestigung metallischer Kronen und Brücken dient muß ferner die Weiterleitung thermischer Reize an die Pulpa wirksam unterdrückt werden. Eine niedrige thermische Diffusivität ist hierfür eine unbedingte Voraussetzung. Der Elastizitätsmodul eines Dentalzementes muß zwischen denen des Dentins und des Schmelzes liegen damit eine Pufferwirkung gegenüber mechanischen Spannungen erzielt werden kann. Da einige der genannten Eigenschaften unabdingbare Voraussetzungen für den klinischen Erfolg sind, gibt die aktuelle ISO-Norm neben einer Abbindezeit von 2 bis 8 Minuten und einer maximalen Filmdicke von 25 µm eine Mindestdruckfestigkeit von 70 MPa und eine maximale Säureerosion von 1.0 mm/h vor [41].

Neben den Grundanforderungen an die mechanischen Eigenschaften besteht die Bedingung der Biokompatibilität, d.h. der biologischen Verträglichkeit bzw. Abwesenheit sämtlicher Materialeigenschaften, durch welche biologische Systeme, Gewebe, Organe oder deren Träger lokal oder systemisch geschädigt oder beeinträchtigt werden können [42]. Systemische Wirkungen, die

z.B. wiederholt für Amalgame diskutiert wurden, sind bei Verwendung von Zink-phosphatzement bisher nicht bekannt. Die lokalen Wirkungen werden durch noch unreaktierte Orthophosphorsäure während der Abbindephase verursacht. Mittels Rasterkraftmikroskopie konnte in mehreren unabhängigen Untersuchungen gezeigt werden, daß die beim Präparieren der Kavität erzeugte Schmier-schicht aus denaturiertem Kollagen von der Säure aufgelöst wird, und der Zahnschmelz sowie das Dentin angeätzt werden. Daneben werden teilweise Dentintubuli und intertubuläre Kollagenfasern freigelegt [43-45]. Auf diese Weise wird auf der Dentinoberfläche ein retentives Gefüge erzeugt, das eine mechanische Verankerung des Zementfilmes ermöglicht. Aufgrund der sehr guten rheologischen Eigenschaften von Zinkphosphatzement wird dies in der Regel ausgenutzt [46]. Die säureinduzierte Öffnung der Dentintubuli ermöglicht generell die Diffusion der Säure zum Zahnerv. Shimada und Mitarbeiter konnten zudem mittels konfokaler Lasermikroskopie zeigen, daß mit einer durchschnittlichen Demineralisationstiefe von ca. 2  $\mu\text{m}$  zu rechnen ist [47]. Eine pulpanahe Anwendung von Zinkphosphatzement wird daher in der Regel vermieden. Neben der Diffusionsmöglichkeit durch das Zahnhartgewebe ist auch die Diffusion durch den Zementfilm ein Risikofaktor. Eine wirksame Abdichtung gegen Bakterien der Mundhöhle, deren mittlerer Durchmesser bei 0.6 bis 1  $\mu\text{m}$  liegt, ist daher eine weitere wichtige Materialeigenschaft. In vergleichenden Penetrationstests weist Zinkphosphatzement sehr günstige Eigenschaften auf [48]. Ein Randspalt zwischen Zahnhartgewebe und Dentalzement sollte möglichst nicht vorhanden sein, um eine direkte Penetration zu verhindern. Auch unter diesem Aspekt erwies sich die Verwendung von Zinkphosphatzement gegenüber anderen Zementen als vorteilhaft, was auf die äußerst geringe Abbinde-schrumpfung von unter 1.5 % zurückgeführt wurde [49].

Zur Beurteilung der lokalen toxischen, kanzerogenen, mutagenen und sensibilisierenden Eigenschaften, deren pauschaler Ausschluß aufgrund von in-vitro Versuchen schwierig ist, wurden zahlreiche in-vivo Studien, vornehmlich im Tierexperiment, durchgeführt [50-52].

Im Vergleich mit Konkurrenzprodukten wird die Biokompatibilität von Zinkphosphatzement in der Literatur kontrovers diskutiert. Die in den letzten Jahren eingeführten standardisierten in-vitro Zelltests, die als sehr verläßlich angesehen werden, zeigen für alle Dentalzemente eine schwache Zytotoxizität an, die jedoch nach dem Abbinden schnell abklingt [53]. Im standardisierten Fibroblastentest ist Zinkphosphatzement im direkten Vergleich zu Glasionomerezement weniger bis maximal gleich toxisch [54]. Es besteht jedoch die generelle Schwierigkeit der Übertragung der aus in-vitro Studien erhaltenen Resultate in die klinische Praxis [55]. So wird für Zinkphosphatzement unter in-vivo-



Bedingungen gegenwärtig eine vorteilhafte, über Jahr-zehnte anhaltende antimikrobielle Aktivität angenommen [56].

**Tab. 2.2.1-1** Werkstoffeigenschaften von Dentalzementen und Zahnhartgewebe. Sofern nicht anders angegeben wurden die Werte der Biomaterials Properties Database (University of Michigan 1997) entnommen. ZPZ: Zinkphosphatzement, ZPCZ: Zinkpolycarboxylatzement, ZOEZ: Zinkoxid-Eugenol-zement, GIZ: Glasionomerzement.

Werkstoffeigenschaft	ZPZ	ZPCZ	ZOEZ	GIZ	Schmelz	Dentin
Druckfestigkeit [MPa]	161, 164 <sup>62</sup>	79.8, 120 <sup>62</sup>	64.3, 40 <sup>62</sup>	173, 180 <sup>62</sup>	384	297
Zugfestigkeit [MPa]	9.5, 10 <sup>62</sup>	10.8, 12 <sup>62</sup>	4.16, 4 <sup>63</sup>	12 <sup>63</sup>	10.3	105.5
Scherfestigkeit [MPa]	8.3, 8 <sup>63</sup>	15.1	4.16, 4 <sup>63</sup>	12 <sup>63</sup>	10.3	105.5
E – Modul [GPa]	22.4, 20.58 <sup>62</sup>	4.95, 4.4	2.14	6.3	130	14.7
Poisson – Konstante	0.35	-	-	-	0.33	0.31
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	2.59	2.19	2.05	2.16	2.97	2.14
Vickers – Härte	46	-	-	51	408	60
Löslichkeit (w%, in Wasser, 24 h, 37°C)	0.025	0.04	0.06	0.023	-	-
Thermische Leitfähigkeit [W/mK]	2.5	1.0 <sup>62</sup>	1.4	1.5	2.23	1.36
Wärmekapazität [J/gK]	0.510	-	0.577	1.142	0.753	1.297
Thermische Diffusivität [mm <sup>2</sup> /s]	0.290	0.332	0.471	0.266	0.469	0.258
Linearer thermischer Ausdehnungskoeff. [10 <sup>-6</sup> /K]	5 <sup>62</sup>	7 <sup>62</sup>	35	13 <sup>62</sup>	8 <sup>62</sup>	12 <sup>62</sup>
Viskosität (nach Anmischen) [cp]	43.2	109.8	99.6	-	-	-
Haftzugfestigkeit auf Vollgußkrone [MPa]	1.11 – 2.83 <sup>64</sup>	3-4	-	0.76-3.15 <sup>64</sup>	-	-
Filmdicke [µm]	10- 30	15-30	25	25	-	-

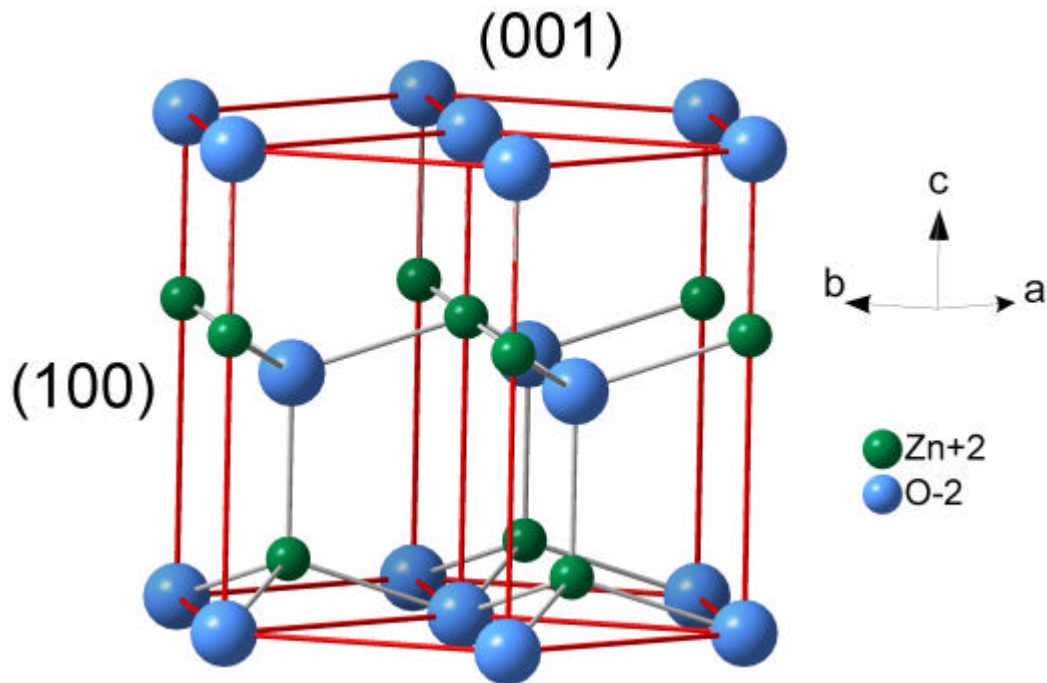
Insgesamt spiegeln sich die positiven Materialeigenschaften sowie die sehr gute Biokompatibilität in den Ergebnissen klinischer Langzeitstudien wider. Für ein- und mehrgliedrige Brücken, die mit Zinkphosphatzement befestigt wurden, ermittelten Creugers et al. eine Überlebenswahrscheinlichkeit von  $74.0 \pm 2.1$  % nach 15 Jahren [57]. Konsistent mit diesem Resultat ist eine Langzeitstudie, die ebenfalls für mit Zinkphosphat- und Glasionomierzement befestigte Brücken eine Überlebenswahrscheinlichkeit von 80-85 % (5 Jahre) bzw. 71-81 % (10 Jahre) angibt [58]. In dieser Studie wurde ferner im direkten Vergleich zu Zinkphosphatzement eine stärkere postoperative Sensitivität nach Applikation von Glasionomierzement festgestellt. Für mit Zinkphosphatzement befestigte Goldkronen ist der klinische Erfolg vergleichbar gut. Valderhaug et al. ermittelten in einer umfangreichen Studie die Überlebenschancen einer vitalen Pulpa zu 98 % (5 Jahre), 92 % (10 Jahre), 87 % (20 Jahre) und 83 % (25 Jahre) [59]. Auch für neue erfolgsversprechende Metalle in der Zahnmedizin, wie z.B. Titan, zeichnen sich bereits große Erfolgchancen für Zinkphosphatzement als Befestigungsmaterial für z.B. Stiftaufbauten ab [60,61]. Vergleichend sind die wichtigsten Werkstoffeigenschaften der heute verfügbaren Dentalzemente und des anthropogenen Zahnhartgewebes in Tabelle 2.2.1-1 dargestellt.

## 2.3 Kristallchemie der Phasen des ternären Systems $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$

### 2.3.1 Zinkoxid

Zinkoxid (Zinkit) kristallisiert in der azentrischen Raumgruppe  $P 6_3mc (C_{6v}^4)$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle [65,66]. Nach neueren Einkristallstrukturverfeinerungen gilt für die Gitterkonstanten  $a = b = 3.2489(1) \text{ \AA}$  sowie  $c = 5.2053(4) \text{ \AA}$  [67]. Nach dem Konzept der Kugelpackungen kann das im Wurtzitgitter kristallisierende ZnO als eine hexagonal dichteste Kugelpackung von Sauerstoffatomen beschrieben werden, bei der 50% der tetraedrischen Lücken von Zinkatomen besetzt sind. Die übrigen Tetraeder- sowie sämtliche Oktaederlücken sind unbesetzt (Abb. 2.3.1-1). Das c/a-Achsenverhältnis weicht vom idealen Wert einer hexagonal dichtesten Kugelpackung geringfügig ab und beträgt 1.602. Sämtliche Sauerstoff- und Zinkatome, die sich gegenseitig tetraedrisch koordinieren, besetzen eine spezielle Punktlage mit Symmetrie  $3m (C_{3v})$ . Drei kurze Zn-O-Bindungen ( $1.9745(5) \text{ \AA}$ ) werden innerhalb der Schicht geknüpft, eine längere Zn-O-Bindung ( $1.986(2) \text{ \AA}$ ) verbindet die Schichten parallel [001]. Sehr gute Spaltbarkeit liegt nach (001) und

(100) vor. Entgegen früheren Annahmen einer kovalent-ionischen Mischbindung zwischen Zink und Sauerstoff [68] haben neuere Untersuchungen der Restelektronendichte Werte von  $< 1e/\text{\AA}^3$  ergeben [67]. Es liegt damit eine Ionenverbindung vor.



**Abb. 2.3.1-1** Kristallstruktur von ZnO; Darstellung der polaren (001) sowie der gemischt-terminierten (100)-Spaltfläche.

### 2.3.2 Phosphathydrate

Die Strukturchemie der kristallinen Phosphate ist ebenso wie die der Silikate außergewöhnlich vielfältig. Wie bei Silikaten existiert die Möglichkeit der chemischen Kondensation der  $\text{PO}_4$ -Tetraeder. Der maximale Verknüpfungsgrad liegt jedoch bei  $\text{Q}^3$ -Einheiten, da Anordnungen in denen drei der vier Sauerstoffatome je zwei  $\text{PO}_4$ -Gruppen angehören bereits elektrisch neutral sind [69]. Die Vielzahl der Phosphatstrukturen wird noch dadurch erheblich vergrößert, daß es von zahlreichen Phosphaten mehrere kristallographisch verschiedene Modifikationen gibt. Die große Variationsfähigkeit der Phosphate kommt u.a. darin zum Ausdruck, daß sie nach den Silikaten die Mineralklasse mit den meisten in der Natur vorkommenden Vertretern bilden [70]. Aufgrund der hydrolytischen Instabilität der P-O-P-Bindung, die insbesondere im sauren bzw. alkalischen Milieu ausgeprägt vorliegt, liegen im Unterschied zu den Silikaten alle natürlich vorkommenden Phosphate als Orthophosphate vor. Baur analysierte in einer umfangreichen Studie die Bindungseigenschaften von 211 Phosphattetra-

edern in 129 kristallinen Phosphaten [71]. Demnach ist in keiner untersuchten kristallinen Phosphatstruktur ein  $\text{PO}_4$ -Tetraeder mit regulärer Symmetrie  $\bar{4}3m$  ( $T_d$ ) vertreten. In 85% aller untersuchten Strukturen nehmen die  $\text{PO}_4$ -Tetraeder die Lagesymmetrie 1 ( $C_1$ ) an und in 8% aller untersuchten Fälle wird die Lagesymmetrie  $m$  ( $C_s$ ) realisiert. Daneben sind in seltenen Fällen die Lagesymmetrien 2 ( $C_2$ ), 3 ( $C_3$ ),  $\bar{4}$  ( $S_4$ ),  $mm2$  ( $C_{2v}$ ),  $222$  ( $D_2$ ) und  $\bar{4}2m$  ( $D_{2d}$ ) verwirklicht. Die experimentell gefundenen O-P-O-Bindungswinkel reichen von 95 bis 125°. Für den  $\text{PO}_4$ -Tetraeder muß beachtet werden, daß eine  $sp^3$ -Hybridisierung vorliegt. Die acht p-Orbitale der Sauerstoffatome überlappen mit den unbesetzten  $3d_{x^2-y^2}$  und  $3d_{z^2}$ -Orbitalen des Phosphoratoms, so daß ein relativ schwacher (p-d) $\pi$ -Bindungsanteil resultiert, der resonanzstabilisiert wird. Daneben besitzt die P-O-Bindung aufgrund der differierenden Elektronegativitäten der beiden Elemente noch einen nicht zu vernachlässigenden Ionenbindungscharakter. Für den P-O-Abstand einer rein kovalenten Einfachbindung erhält man aus der Summe der Kovalenzradien beider Elemente [72] theoretisch  $d_{\text{P-O}} = 1.59 \text{ \AA}$ . Berücksichtigt man den ionogenen Charakter entsprechend der von Shomaker und Stevenson entwickelten Korrekturmethode [73], so verringert sich dieser Wert auf  $d_{\text{P-O}} = 1.464 \text{ \AA}$ . Diese Werte grenzen die experimentell gefundenen P-O-Bindungsabstände ein, die mit einem Mittelwert von  $1.537 \text{ \AA}$  von  $1.506$  bis  $1.572 \text{ \AA}$  reichen [71]. Eine Übersicht zur Kristallchemie der Phosphate geben Thilo, Van Wazer und Corbridge [74-77].

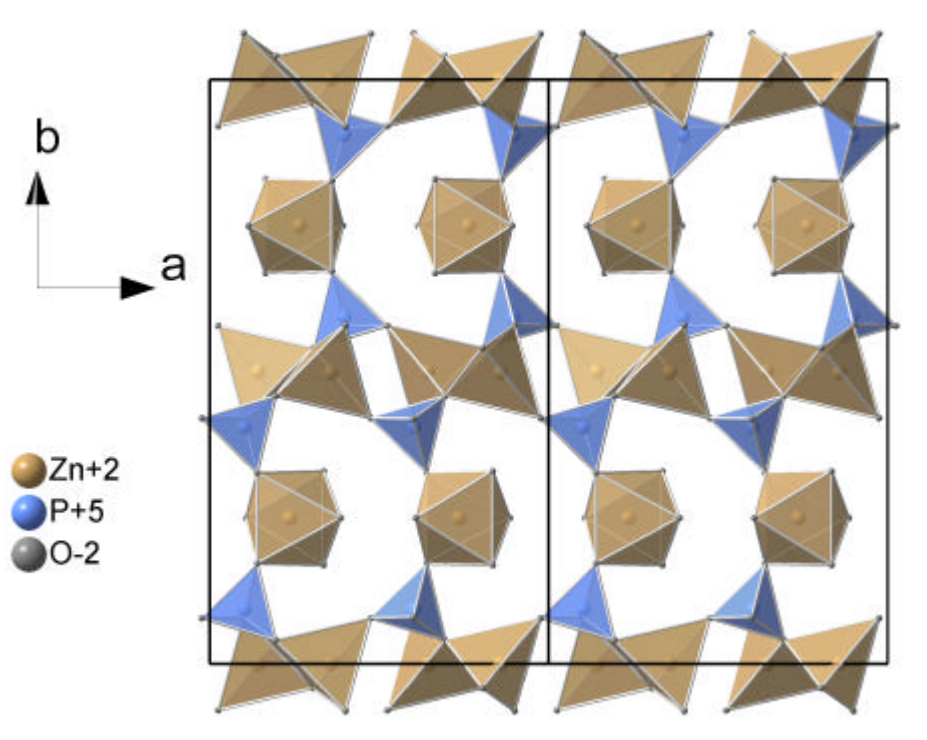
### 2.3.2.1 Zinkphosphat-Tetrahydrat

Zinkphosphat-Tetrahydrat ist ein dimorphes Orthophosphat und tritt als orthorhombischer Hopeit oder trikliner Parahopeit auf. Von Hopeit sind bis zu drei Modifikationen beschrieben worden, die sich lediglich in der Anordnung der Wassertoffatome unterscheiden und daher röntgenographisch nicht unterscheidbar sind. Nachdem aufgrund von infrarotspektroskopischen und thermoanalytischen Messungen die Existenz von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Hopeit bekannt war [78-80], wurde mittels Reaktionskalorimetrie eine  $\gamma$ -Modifikation des Hopeit gefunden [81,82].

Die Kristallstruktur bzw. das Gerüst der Nichtwasserstoffatome von Hopeit wurde unabhängig von Hill und Jones [83] sowie von Whitaker [84] gelöst. Hopeit kristallisiert in der zentrischen Raumgruppe  $\text{Pnma}$  ( $D_{2h}^{16}$ ), mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle und den Gitterkonstanten  $a = 10.597(3)$ ,  $b = 18.318(8)$  und  $c = 5.031(1) \text{ \AA}$ . In der Struktur sind aus  $\text{Zn}(\text{O}_P)_4$ -Tetraedern aufge-

baute, parallel zu  $[001]$  verlaufende Zweiereinfachketten über gemeinsame Ecken mit  $\text{PO}_4$ -Tetraedern zu Schichten parallel  $(010)$  verknüpft. Eine Schicht parallel  $(010)$

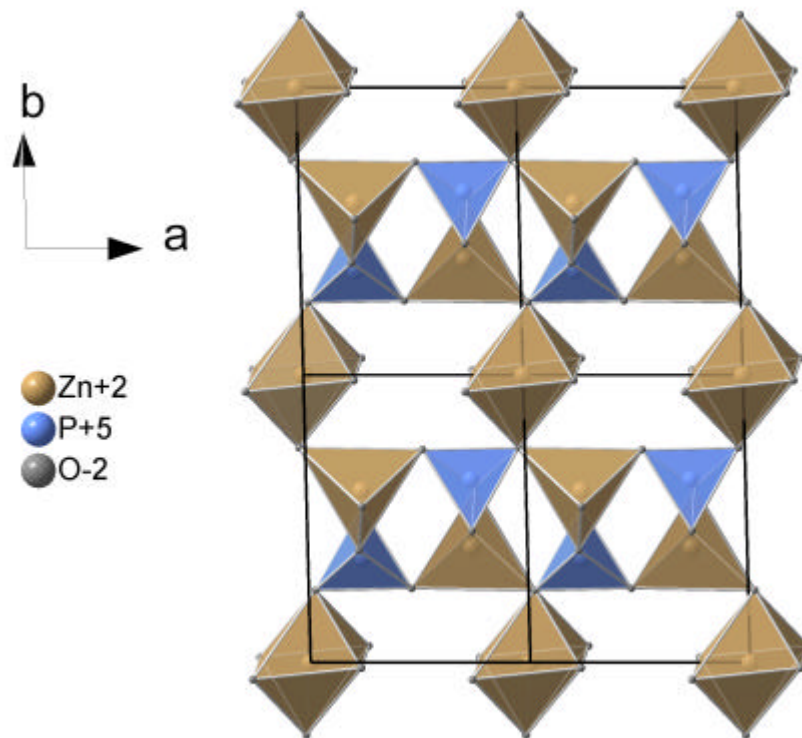
wird ebenso von  $\text{Zn}(\text{O}_\text{P})_2(\text{O}_\text{W})_4$ -Oktaedern gebildet. Die Brückensauerstoffe zur Tetraeder-schicht sind dabei in einer cis-Konfiguration angeordnet (Abb. 2.3.2.1-1). Ein Drittel der Zink-atome wird oktaedrisch koordiniert und besetzt wie die O1- und O2-Sauerstoffatome eine spezielle Punktlage mit Symmetrie  $m$  ( $C_s$ ). Die tetraedrisch koordinierten Zinkatome, die Phosphoratome sowie die O3-O7-Sauerstoffe besetzen die allgemeine Punktlage. In der Hopeitstruktur liegen drei kristallographisch verschiedene Wassermoleküle vor, wovon zwei die spezielle und das dritte die allgemeine Punktlage besetzen. Für die Positionen der Wasserstoffatome besteht bisher lediglich ein Vorschlag der auf Differenz-Fouriersynthesen basiert.



**Abb. 2.3.2.1-1** Kristallstruktur von Hopeit; Projektion auf (001).

Aufgrund seiner Bedeutung für die technische Zinkphosphatierung, die im Korrosionsschutz angewendet wird, ist Hopeit wiederholt im Hinblick auf mögliche Mischkristallbildungen untersucht worden. So konnten die Metallionen  $\text{Cu}^{2+}$  [85],  $\text{Mn}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$  [86] in das Hopeitgitter eingebaut werden. Mittels Elektronenspinresonanz [87] konnte am Beispiel des  $\text{Cu}^{2+}$  gezeigt werden, daß ausschließlich eine Koordination in Form von  $\text{Cu}(\text{O}_\text{P})_2(\text{O}_\text{W})_4$ -Oktaedern vorliegt. Kombinierte Untersuchungen mittels EXAFS und MAS-NMR bestätigten diese Koordination auch für  $\text{Mn}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$  [88-90].

Parahopeit kristallisiert in der zentrischen Raumgruppe  $P\bar{1}$  ( $C_i^1$ ) mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle und den Gitterkonstanten  $a = 5.768(5)$ ,  $b = 7.550(5)$ ,  $c = 5.276(5)$  Å,  $\alpha = 93.4^\circ$ ,  $\beta = 91.2^\circ$  und  $\gamma = 91.4^\circ$  [91]. In der Struktur sind  $Zn(O_P)_4$ -Tetraeder mit vier verschiedenen  $PO_4$ -Tetraedern und diese wiederum mit jeweils vier verschiedenen  $Zn(O_P)_4$ -Tetraedern über gemeinsame Ecken zu Schichten parallel (010) verknüpft. Zwischen den entlang [010] gestapelten Schichten befinden sich  $Zn(O_P)_2(O_W)_4$ -Oktaeder mit transständigen  $O_P$ -Liganden. Die  $O_P$ -Liganden der  $Zn(O_P)_2(O_W)_4$ -Oktaeder verbinden die Tetraederschichten in Richtung [010] (Abb. 2.3.2.1-2).

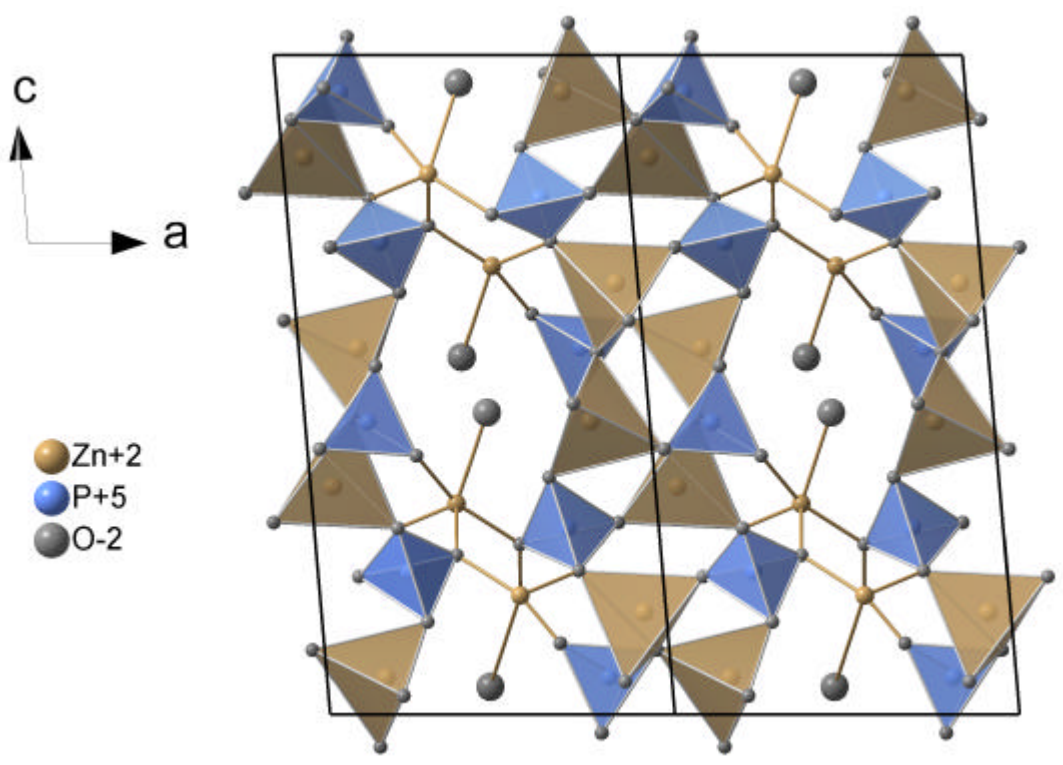


**Abb. 2.3.2.1-2** Kristallstruktur von Parahopeit; Projektion auf (001).

Hopeit und Parahopeit besitzen eine isomere Anordnung der  $Zn(O_P)_2(O_W)_4$ -Oktaeder. Entsprechend der aufgeführten Verknüpfung besitzt der  $Zn(O_P)_2(O_W)_4$ -Oktaeder im Parahopeit Inversionssymmetrie. Die  $PO_4$ - und  $Zn(O_P)_4$ -Tetraeder sowie die drei kristallographisch verschiedenen Wassermoleküle besetzen allgemeine Lagen mit Symmetrie 1 ( $C_1$ ). Eine Besonderheit besteht darin, daß im Parahopeit ein Sauerstoffatom drei verschiedenen Koordinationspolyedern, einem  $PO_4$ - und einem  $Zn(O_P)_4$ -Tetraeder sowie einem  $Zn(O_P)_2(O_W)_4$ -Oktaeder, angehört.

### 2.3.2.2 Zinkphosphat-Monohydrat

Nach Riou et al. [92] kristallisiert Zinkphosphat-Monohydrat,  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , in der zentrischen Raumgruppe  $P 2_1/c (C_{2h}^5)$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und den Gitterkonstanten  $a = 8.696(6)$ ,  $b = 4.891(2)$  und  $c = 16.695(9)$  Å sowie  $\beta = 94.94(3)^\circ$ . In der Struktur des Orthophosphats ist ein Drittel der Zinkatome von Sauerstoffatomen als  $\text{Zn}(\text{O}_\text{P})_4(\text{O}_\text{W})$ -Polyeder in einer annähernd tetragonal-pyramidalen Anordnung koordiniert. Jeweils vier  $\text{Zn}(\text{O}_\text{P})_4$ -Tetraeder sind über gemeinsame  $\text{O}_\text{P}$ -Ecken zu  $\text{Zn}_4(\text{O}_\text{P})_{12}$ -Ringen verknüpft, die ihrerseits durch  $\text{PO}_4$ -Tetraeder zu Schichten parallel (100) verbunden sind (Abb. 2.3.2.2-1).



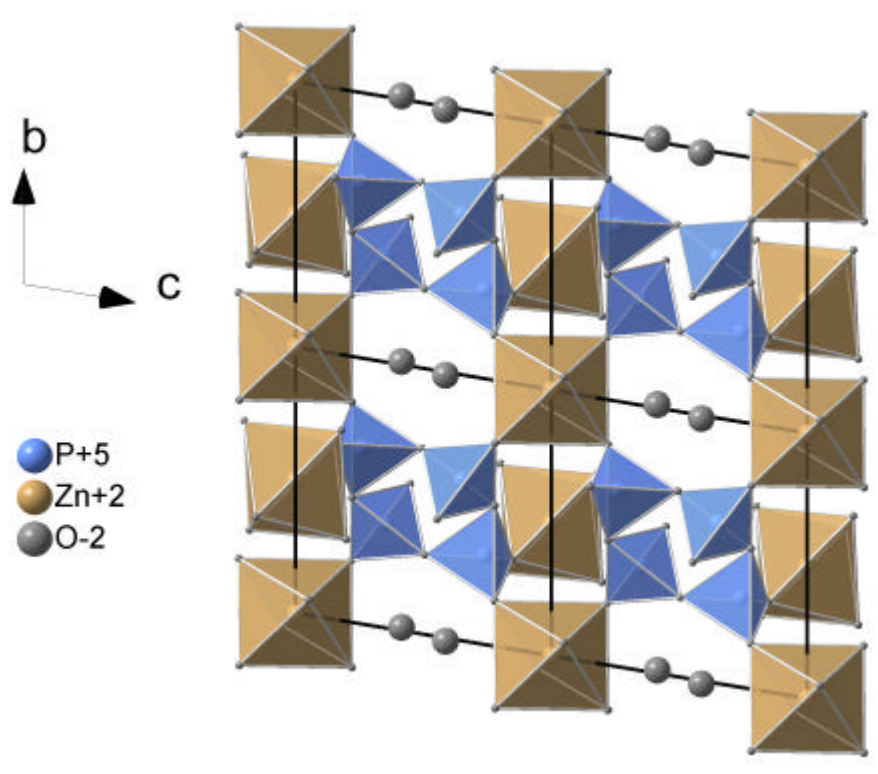
**Abb. 2.3.2.2-1** Kristallstruktur von Zinkphosphat-Monohydrat; Projektion auf (010).

Die tetragonalen  $\text{Zn}(\text{O}_\text{P})_4(\text{O}_\text{W})$ -Pyramiden sind untereinander über gemeinsame  $\text{O}_\text{P}$ -Ecken zu parallel [010] verlaufenden Zweiereinfachketten kondensiert. Die aus  $\text{Zn}(\text{O}_\text{P})_4$ - und  $\text{PO}_4$ -Tetraedern aufgebauten Schichten sind über gemeinsame  $\text{O}_\text{P}$ -Ecken mit den Zweiereinfachketten entlang [100] verknüpft. Alle Atome der Struktur besetzen die allgemeine Lage. Ein Drittel der Zinkatome ist oktaedrisch koordiniert. Für die  $\text{Zn}(\text{O}_\text{P})_4$ - sowie die  $\text{PO}_4$ -Tetraeder existieren zwei verschiedene Positionen. Das Koordinationswasser besetzt eine allgemeine Lage.



### 2.3.2.3 Dizink-Cyclotetraphosphat-Octahydrat

Dizink-Cyclotetraphosphat-Octahydrat ( $\text{Zn}_2\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O} = 2 \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) kristallisiert in der zentrischen Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$  ( $C_i^1$ ) mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle und den Gitterkonstanten  $a = 8.610(5)$ ,  $b = 7.137(5)$ ,  $c = 7.108(5)$  Å,  $\alpha = 96.09(5)^\circ$ ,  $\beta = 105.99(5)^\circ$  und  $\gamma = 100.49(5)^\circ$  [93]. Die Struktur besteht aus Schichten von zwei zentrosymmetrischen, kristallographisch verschiedenen  $\text{Zn}(\text{O}_\text{P})_4(\text{O}_\text{W})_2$ - und  $\text{Zn}(\text{O}_\text{P})_2(\text{O}_\text{W})_4$ -Oktaedern parallel (001), die mit Schichten alternierender, zentrosymmetrischer  $\text{P}_4\text{O}_{12}$ -Ringe und schwach gebundener Wassermoleküle verknüpft sind. Die  $\text{P}_4\text{O}_{12}$ -Ringe sind dabei über terminale Sauerstoffatome mit den Oktaedern verknüpft (Abb. 2.3.2.3-1).



**Abb. 2.3.2.3-1** Kristallstruktur von Dizink-Cyclo-Tetraphosphat-Octahydrat; Projektion auf (100).

Bis auf die Zinkatome, die zwei spezielle inversionssymmetrische Punktlage besetzen, werden von allen übrigen Atomen allgemeine Lagen besetzt. Es existieren zwei verschiedene Positionen für die  $\text{PO}_4$ -Tetraeder und vier kristallographisch verschiedene Wassermoleküle. Das Vor

liegen von nur schwach gebundenem Koordinationswasser ist ein typisches Merkmal für Cyclo-tetraphosphate zweiwertiger Kationen [94,95].

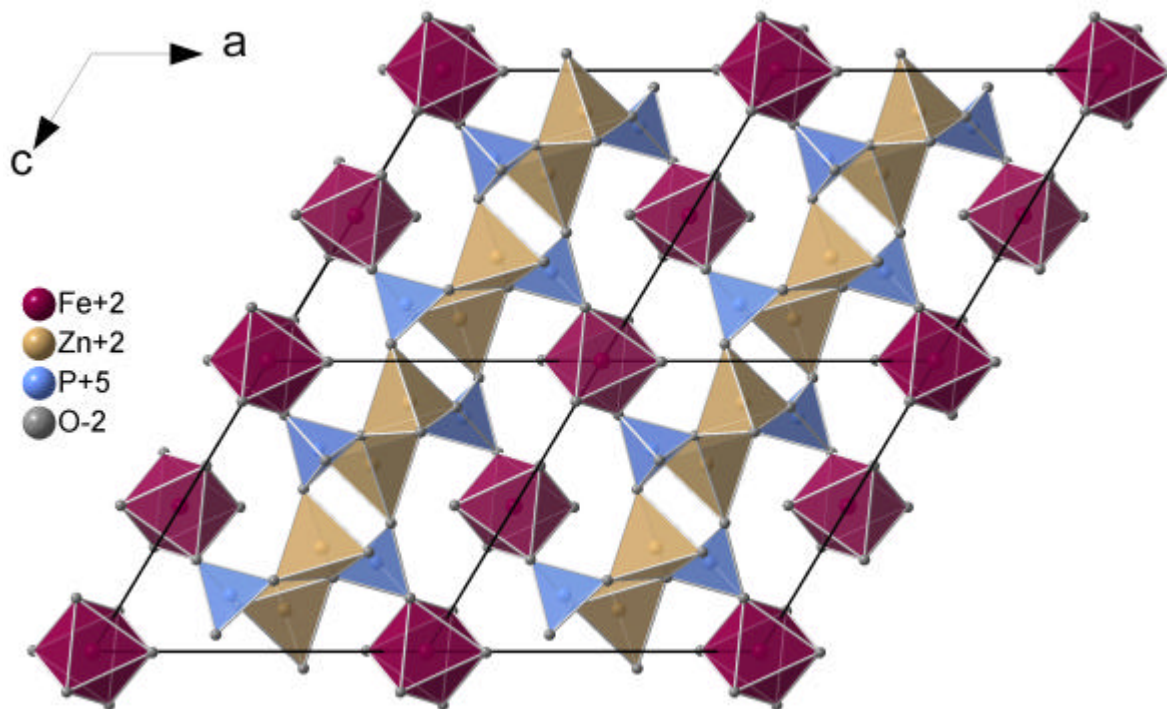
### 2.3.2.4 Weitere Zinkphosphathydrate

Die vollständige Strukturaufklärung einiger für die Diskussion der Abbindereaktion von Zinkphosphatzement relevanter Phasen im ternären System ZnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O ist bisher nicht erfolgt. So ist von Zinkphosphat-Dihydrat, Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, aufgrund von Weissenbergaufnahmen neben der Zellmetrik aus schwingungsspektroskopischen Untersuchungen nur bekannt, daß es sich um ein Orthophosphat handelt. Zinkphosphat-Dihydrat kristallisiert in der zentrischen Raumgruppe P 2<sub>1</sub>/c (C<sub>2h</sub><sup>5</sup>) und acht Formeleinheiten mit den Gitterkonstanten a = 10.451(7), b = 5.036(3) und c = 31.437(15) Å sowie β = 92.46° [96]. Daneben sind mit Zn(HPO<sub>4</sub>) · H<sub>2</sub>O und Zn(HPO<sub>4</sub>) · 3H<sub>2</sub>O zwei saure Orthophosphate von Bedeutung. Nach Weissenbergaufnahmen kristallisiert das Monohydrat in der azentrischen Raumgruppe P6<sub>3</sub> (C<sub>6</sub><sup>6</sup>) mit den Gitterkonstanten a = b = 10.689 und c = 8.708 Å, das Trihydrat hingegen in der zentrischen Raumgruppe P  $\bar{1}$  (C<sub>i</sub><sup>1</sup>) mit den Gitterkonstanten a = 6.429, b = 7.726 und c = 12.285 Å sowie α = 74.1, β = 81.35 und γ = 80.99° [97].

### 2.3.2.5 Erweiterung auf das System ZnO-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O

Eine Erweiterung des Systems ZnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O auf das System ZnO-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O dient dem strukturellen Vergleich zu Zinkphosphathydraten topologisch ähnlichen Strukturen. Dizink-Eisen-Phosphat-Tetrahydrat, Zn<sub>2</sub>Fe(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O (mineralogisch auch Phosphophyllit) weist eine hohe topologische Verwandtschaft zu Hopeit auf. Phosphophyllit kristallisiert in der zentrischen Raumgruppe P 2<sub>1</sub>/c (C<sub>2h</sub><sup>5</sup>) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle und den Gitterkonstanten a = 10.378(3), b = 5.084(1) und c = 10.553(3) Å sowie β = 121.1° [98]. Die Wasserstoffpositionen wurden mittels Neutronenbeugung an einer volldeutერიerten Pulverprobe bestimmt [99]. In der Struktur sind Zn(O<sub>P</sub>)<sub>4</sub>-Tetraeder über gemeinsame Ecken zu parallel [010] verlaufenden Zweiereinfachketten verknüpft, die ihrerseits über gemeinsame Sauerstoffatome mit den PO<sub>4</sub>-Tetraedern eckenverknüpft zu Schichten parallel (100) verbunden sind. Diese Schichten werden über mit den Fe(O<sub>P</sub>)<sub>2</sub>(O<sub>W</sub>)<sub>4</sub>-Oktaedern gemeinsame O<sub>P</sub>-Ecken zu einem dreidimensionalen Bauzusammenhang

verknüpft (Abb. 3.2.5-1). Die Tetraederschichten sind analog den im Hopeit parallel (010) verlaufenden Schichten aus  $\text{ZnO}_p$ - und  $\text{PO}_4$ -Tetraedern aufgebaut. Da jedoch die  $\text{O}_p$ -Liganden der  $\text{Fe}(\text{O}_p)_2(\text{O}_w)_4$ -Oktaeder im Phosphophyllit, ebenso wie die  $\text{O}_p$ -Liganden der  $\text{Zn}(\text{O}_p)_2(\text{O}_w)_4$ -Oktaeder im Parahopeit, transständig angeordnet sind, resultiert eine unterschiedliche Stapelfolge der Tetraederschichten im Hopeit und Phosphophyllit.

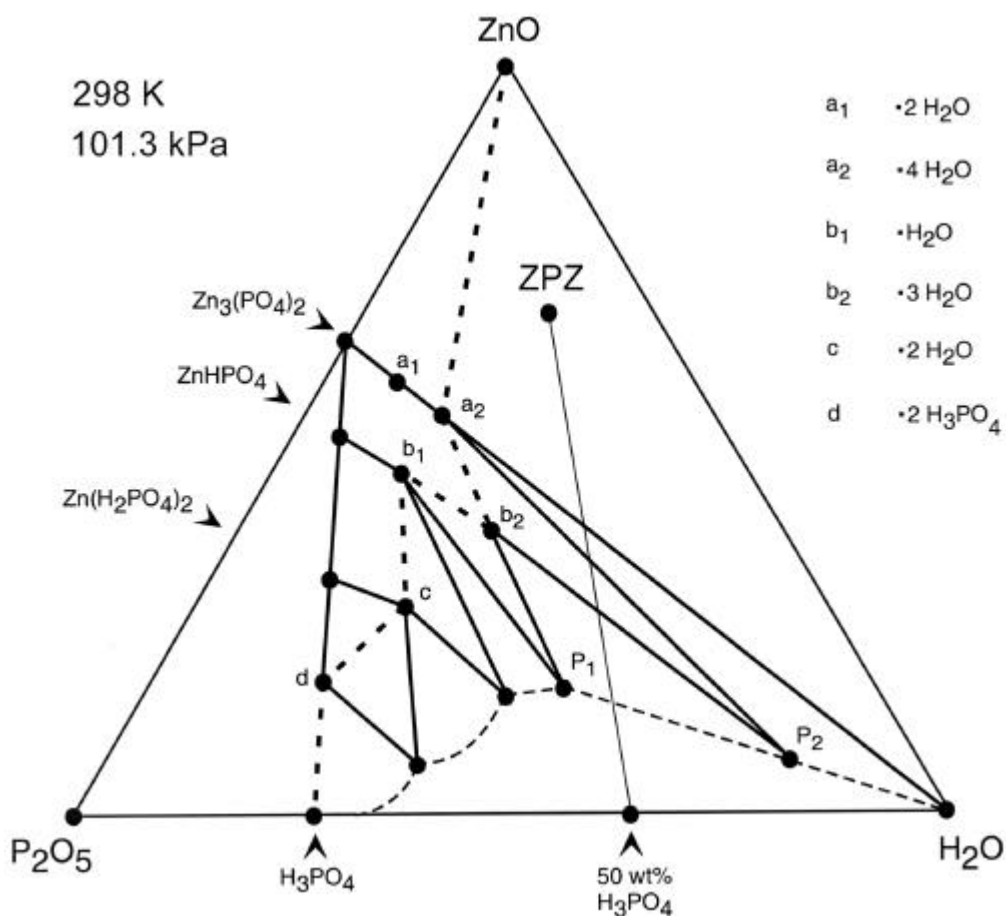


**Abb. 2.3.2.5-1** Kristallstruktur von Phosphophyllit; Projektion auf (010).

Wie in der Struktur des Hopeit befinden sich die Zinkatome, die zwei Drittel der Metallkationen stellen, in tetraedrischer Koordination auf einer allgemeinen Lage. Es existiert ein kristallographischer  $\text{PO}_4$ -Tetraeder, der wie in der Struktur des Hopeit die allgemeine Lage besetzt. Im Unterschied zum Hopeit existieren im Phosphophyllit jedoch zwei kristallographisch verschiedene Wassermoleküle, die zudem ausschließlich die allgemeine Lage besetzen.

## 2.4 Thermodynamik und Kinetik der Abbindereaktion

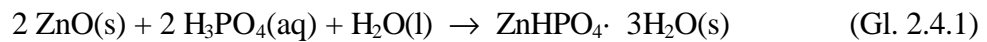
Für die Abbindereaktion von Zinkphosphatzement ist das ternäre System  $\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  maßgebend. Da bisher lediglich verschiedene Teilbereiche des Systems in der Literatur angegeben sind [100-102], wurde ein isothermer, isobarer Schnitt für Standardbedingungen berechnet, d.h. eine Temperatur von 298 K und einen Druck von 101,3 kPa (Abb. 2.4-1). Bis zu einer Temperatur von ca. 340 K ergibt sich lediglich eine geringe Verschiebung der Liquiduskurve in Richtung der  $\text{ZnO}$  reichen Ecke des Systems [101].



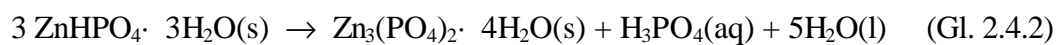
**Abb. 2.4-1** Schnitt durch das ternäre System  $\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  für  $T = 298 \text{ K}$  und  $P = 101.3 \text{ kPa}$ ; Alle Angaben in Masse%. Die gestrichelten Linien repräsentieren den Verlauf der Soliduskurve (dick) bzw. Liquiduskurve (dünn), ZPZ: Zustandspunkt für Zinkphosphatzement bei Pulver/ Flüssigkeit – Masseverhältnis von 2.0.

In Abb. 2.4-1 ist anhand der zementbildenden Reaktion zwischen Zinkoxid und einer reinen 50%igen Orthophosphorsäure graphisch dargestellt, welche Reaktionen bei Vorliegen von thermodynamischem Gleichgewicht zu erwarten sind. Das fortgesetzte Auflösen von Zinkoxid in der Säure

entspricht einer Annäherung an den Liquidus. Die Überschreitung des Liquidus führt zur Ausfällung des ersten festen Reaktionsproduktes  $\text{ZnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ :



Die Konzentration der Säure nimmt hierbei kontinuierlich ab. Bei Überschreiten der Phasengrenze  $b_2\text{-P}_2$  kommt es zu einer kontinuierlichen Umwandlung von Zinkhydrogenphosphat-Trihydrat zu Zinkorthophosphat-Tetrahydrat unter Freisetzung einer 52%igen Orthophosphorsäure:



Bei Überschreiten der Phasengrenze  $a_2\text{-P}_2$  liegt kein  $\text{ZnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  mehr vor. Im Feld  $b_2\text{-P}_1\text{-P}_2$  steht Zinkphosphat-Tetrahydrat im Gleichgewicht mit einer wässrigen Orthophosphorsäure. Nach Überschreiten der Phasengrenze  $a_2\text{-H}_2\text{O}$  befindet sich der Zustandspunkt schließlich in einem Dreiphasenfeld.

Für die allgemeine Gibbssche Phasenregel gilt  $F = K - \Phi + 2$  (mit  $F$ : Anzahl der Freiheitsgrade,  $K$ : Anzahl der Komponenten und  $\Phi$ : Anzahl der Phasen). Für ein ternäres System gilt  $K = 3$  und damit  $F_{\text{ternär}} = 5 - \Phi$ . Werden zusätzlich noch die intensiven Zustandsgrößen Temperatur und Druck vorgegeben, so reduziert sich die Gibbssche Phasenregel und es gilt  $F_{\text{ternär,P,T}} = 3 - \Phi$ . Für einen Zustandspunkt in einem Dreiphasenfeld eines ternären Systems liegt damit kein Freiheitsgrad vor, es handelt sich um ein invariantes Gleichgewicht.

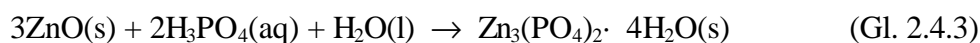
Aus Abb. 2.4-1 geht hervor, daß thermodynamisch stabilisierter Zinkphosphatzement, der mit reiner Säure angemischt wurde, aus unreaktiertem  $\text{ZnO}$ , dem festen Reaktionsprodukt  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  sowie unreaktiertem  $\text{H}_2\text{O}$  besteht. Letzteres kann in offenen und/oder geschlossenen Poren vorhanden sein.

Die relativen Phasenanteile lassen sich nach dem Schwerpunktgesetz für ternäre Systeme berechnen [103]. Beispielhaft erhält man für ein Masseverhältnis Pulver/Flüssigkeit von 2.0 unter Verwendung von reiner 50%iger Orthophosphorsäure, die Masseanteile 41.98% ( $\text{ZnO}$ ), 41.79% ( $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) sowie 10.22% ( $\text{H}_2\text{O}$ ). In der Praxis werden meist höhere Feststoffanteile beim Anmischen verwendet, so daß der Masseanteil unreaktierten Wassers deutlich reduziert wird.

**Tab. 2.4-1** Standardbildungsenthalpien (aus den Elementen) von Zinkphosphaten sowie Zinkphosphathydraten.

Verbindung	$-\Delta_f H^0$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	Referenz
Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (γ)	2888.5 ± 3.4	[81]
Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2891.2 ± 3.3	[81]
Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	3211.70	[104]
Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O (β)	3487.6 ± 3.4	[81]
Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O (α)	3492.1 ± 3.3	[81]
Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O (Parahopeit)	4077.75	[104]
Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O (γ-Hopeit)	4087.8 ± 3.4	[82]
Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O (β-Hopeit)	4091.5	[82]
Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O (α-Hopeit))	4093.5 ± 3.3	[82]

Die aus der Literatur bekannten Standardbildungsenthalpien für Zinkphosphate sind in Tabelle 2.4-1 aufgeführt. Die Abstufungen der Standardbildungsenthalpien vom γ-Zinkphosphat zum α-Hopeit zeigen, daß mit einem zunehmenden molaren Anteil an Kristallwasser eine thermodynamische Stabilisierung der Struktur erfolgt. Eine wahrscheinliche Ursache hierfür ist ein energieminimierender Beitrag durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen. Innerhalb der Gruppen der Di- und Tetrahydrate liegt eine signifikante, doch geringe Abstufung vor, die durch die Netzwerktopologie bedingt ist. Die thermodynamisch stabilste Modifikation des Zinkphosphat-Tetrahydrat ist der α-Hopeit. Für die Reaktion



und den Daten  $\Delta_f H^0(\text{ZnO}) = -351$  kJ/mol [6],  $\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O(l)}) = -286$  kJ/mol [105] und  $\Delta_f H^0(\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq.50\%})) = -1289$  kJ/mol [106], sowie der in Tab. 2.4-1 aufgeführten Standardbildungsenthalpie von α-Hopeit, erhält man über einen thermochemischen Kreisprozeß eine Standardreaktionsenthalpie von ca.  $-177$  kJ/mol. Für klinisch verwendeten Zinkphosphatzement ergibt sich aufgrund der Modifikation der Flüssigkeit mit Aluminium und Zink eine geringere Standardreak-

tionsenthalpie, die jedoch mangels Kenntnis der Stöchiometrie der röntgenamorphen Matrix nicht berechnet werden kann.

### 2.4.1 Thermodynamik und Kinetik der Kristallisation

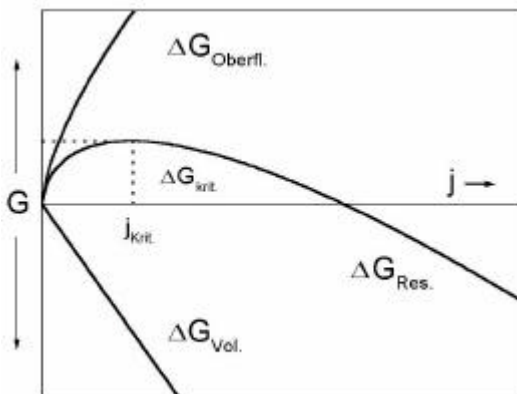
Bei einer Kristallisation handelt es sich um einen Phasenübergang erster Ordnung, da am Umwandlungspunkt mindestens zwei Phasen miteinander im Gleichgewicht stehen. Der Gesamt-vorgang einer Kristallisation läßt sich in zwei zeitlich separierte Prozesse aufspalten: die Schaffung neuer Grenzflächen und deren Vergrößerung. Man unterscheidet daher die Stadien der Keimbildung und des Keimwachstums. Ferner sind Agglomerationsvorgänge bereits ge-bildeter Kristallite zu berücksichtigen.

Zur Theorie der Thermodynamik und Kinetik der Keimbildung existieren sowohl statistisch-physikalische als auch phänomenologische Ansätze. Erstere basieren auf der stochastischen Behandlung von Überlebenswahrscheinlichkeiten bereits gebildeter Keime [107] bzw. der Anwendung der irreversiblen Thermodynamik [108]. Beide Ansätze erfordern einen erheblichen numerischen Rechenaufwand. Die phänomenologischen Ansätze wurden hingegen erstmals im Rahmen der klassischen Keimbildungstheorie (KBT) formuliert [109,110]. Obwohl es sich um eine klassische Theorie handelt, zeigen neuere Untersuchungen, daß sich die KBT selbst bei Vorhersagen zur komplexen Kristallisation von Proteinen als sehr leistungsfähig erweist [111]. Die Grundlage der KBT besteht in einer Bilanzierung der Änderung der freien Gibbschen Enthalpie als Summe aus einem Volumenterm  $\Delta G_{Vol.}$  und einem Oberflächenterm  $\Delta G_{Oberfl.}$ . Wird für einen aus einer Lösung erfolgenden Kristallisationsprozeß mit homogener Keimbildung der funktionale Zusammenhang zwischen der gesamten Änderung der Gibbs-schen freien Enthalpie und der Anzahl der molekularen bzw. ionaren Baueinheiten  $j$  des Keims dargestellt [112], so erhält man

$$\Delta G = \Delta G_{Vol.} + \Delta G_{Oberfl.} = -jkT \ln S + \bar{a}g4r^{-2} j^{\frac{2}{3}} \quad (\text{Gl. 2.4.1.1})$$

Hier ist  $k$  die Boltzmannkonstante,  $T$  die absolute Temperatur,  $S$  der Betrag der Übersättigung,  $\alpha$  ein geometrischer Faktor der durch den Habitus des Keims bestimmt wird,  $\bar{g}$  die als volumenunabhängig angenommene Grenzflächenenergie des Keims,  $\bar{r}$  ist der mittlere Radius der den Cluster konstituierenden Atome. Der Verlauf der Änderung der Gibbschen freien Enthalpie mit zunehmen-

der Anzahl an Baueinheiten des Keims ist in Abbildung 2.4.1-1 dargestellt. Unterkritische Keime (Embryonen), d.h. solche mit einer Anzahl der Baueinheiten kleiner als  $j_{\text{krit.}}$ , sind thermodynamisch instabil mit endlicher Lebensdauer. Die aufzubringende Oberflächenenergie wird jedoch zunehmend durch die Volumenenergie nivelliert und ab einer kritischen Keimgröße, gekennzeichnet durch die Anzahl  $j_{\text{krit.}}$  der Baueinheiten und der zur Bildung notwendigen Aktivierungsenergie  $\Delta G_{\text{Krit.}}$ , überkompensiert. Gl. 2.4.1.1 läßt ferner erkennen, daß für einen isothermen Kristallisationsprozeß bei



**Abb. 2.4.1-1** Änderung der Gibbschen freien Enthalpie  $\Delta G_{\text{Res.}}$  als Funktion der molekularen bzw. ionaren Baueinheiten  $j$  des Keims.

gegebener Übersättigung, Keimform und -größe, sowie der Art der konstituierenden Atome, der Grenzflächenenergie zwischen Keim und Lösung eine entscheidende Bedeutung zukommt. Eine Verringerung der Grenzflächenenergie führt zu einer Abnahme in der zur Erzeugung eines kritischen Keims benötigten Aktivierungsenergie. Bei einer zementbildenden Reaktion, die generell bei einem hohen Volumenverhältnis zwischen Feststoff und Flüssigkeit erfolgt, ist eine heterogene Keimbildung der Reaktionsprodukte an räumlich statistisch verteilten Keimbildungszentren anzunehmen. Da die KBT ursprünglich für eine homogene Keimbildung, d.h. einen Kristallisationsprozeß ohne Beteiligung von Grenzflächen, abgeleitet wurde, muß der Oberflächenterm in Gl. 2.4.1-1 erweitert werden, um der Grenzflächenenergie zwischen Keim und Substrat Rechnung zu tragen [113]:

$$\Delta G = \Delta G_{\text{Vol.}} + \Delta G_{\text{Grenzfl.}} = -jkT \ln S + \left( \bar{g}_{\text{KL}} A_{\text{KL}} + (\bar{g}_{\text{KS}} - \bar{g}_{\text{SL}}) A_{\text{KS}} \right) \quad (\text{Gl. 2.4.1.2})$$

Hierbei bedeuten  $\bar{g}_{\text{KL}}$ ,  $\bar{g}_{\text{KS}}$  und  $\bar{g}_{\text{SL}}$  die Grenzflächenenergien Keim/Lösung, Keim/Substrat und Substrat/Lösung. Die Oberflächen der Grenzen Keim/Lösung und Keim/Substrat werden mit  $A_{\text{KL}}$  und  $A_{\text{KS}}$  bezeichnet. Für die Abbindereaktion von Zinkphosphatzement ist ein epitaktisches Aufwachsen von Hopeit auf der Oberfläche von Zinkoxid in Betracht zu ziehen. Im Grenzfall des epitaktischen Aufwachsens des Keims auf dem Substrat gilt  $\bar{g}_{\text{KS}} \rightarrow 0$  sowie  $\bar{g}_{\text{SL}} \approx \bar{g}_{\text{KL}}$ . Damit reduziert sich Gl. 2.4.1.2 zu



$$\Delta G = \Delta G_{Vol.} + \Delta G_{Grenzfl.} = -jkT \ln S + \bar{g}_{KL} (A_{KL} - A_{KS}) \quad (\text{Gl. 2.4.1.3})$$

Für das Aufwachsen von Hopeit auf metallischen Wirtkristallen wie  $\alpha$ -Fe, Cu und Zn konnten Epitaxiebeziehungen mit Toleranzen zwischen 1 und 12 % gefunden werden, bei denen Hopeit niedrig indizierte, mit dem jeweiligen Trägermetall metrisch analoge Netzebenen mit  $[\text{PO}_4]$ -Besetzung besitzt. Weiterhin wurde gefolgert, daß Hopeit an die Metallsubstrate über eine mesomeriestabilisierte Hauptvalenzverknüpfung  $\text{Me} \cdot \cdot \text{O} \cdot \cdot \text{PO}_3$  gebunden wird [114]. Eigene Untersuchungen über mögliche Epitaxiebeziehungen zwischen Hopeit und Zinkoxid ergeben eine minimale Toleranz von 3.34% für das Epitaxiegesetz  $[001]_{\text{Hopeit}} // [001]_{\text{Zinkoxid}}$ . Geometrisch besteht somit die Möglichkeit einer Wirt-Gast-Beziehung.

Neben den thermodynamischen und geometrischen Aspekten müssen kinetische Faktoren beachtet werden, die einen Einfluß auf die Abbindereaktion von Zinkphosphatzement ausüben können. Seit den Untersuchungen von Ostwald an stark übersättigten Systemen ist bekannt, daß die Kristallisation einer thermodynamisch stabilen Phase schrittweise über metastabile Vorläuferphasen erfolgen kann [115]. Systeme, die der Ostwaldschen Stufenregel folgen, findet man in so unterschiedlichen Gebieten wie der Entwicklung von Calciumphosphaten bei der Knochenbildung [116,117] und der Zeolithsynthese [118]. In der Literatur werden verschiedene Erklärungsansätze für die Ostwaldsche Stufenregel kontrovers diskutiert. Der auf der KBT beruhende kinetische Ansatz führt zu einem Vergleich der Keimbildungsraten der stabilen und metastabilen Phase(n) [119-121]. Empirisch wurde ein Zusammenhang zwischen der substanzspezifischen Grenzflächenenergie Keim/Lösung und der Löslichkeit der Substanz gefunden [122,123]:

$$\frac{4r^2 \bar{g}_{KL}}{kT} = 4.70 - 0.272 \ln C_{\text{Sat.}} \quad (\text{Gl. 2.4.1.4})$$

Hier ist  $C_{\text{Sat.}}$  die molare Löslichkeit einer Substanz. Neuere Untersuchungen zeigen, daß der in Gl. 2.4.1.4 dargestellte Zusammenhang für diverse Gruppen wie Carbonate, Oxide und Phosphate gültig ist, auch wenn im Bereich sehr großer molarer Löslichkeiten geringe Abweichungen von der Linearität zu beobachten sind [124]. Da es sich bei der Keimbildung um einen thermisch aktivierten Pro-

zeß handelt, läßt sich ferner der Zusammenhang zwischen Keimbildungsrate und Grenzflächenenergie Keim/Lösung in Form eines Arrhenius-Gesetzes herstellen [125,126]:

$$J = Ae^{\left[ -\frac{16\pi\bar{g}_{KL}^3 v}{3k^2 T^3 (\ln S)^2} \right]} \quad (\text{Gl. 2.4.1.5})$$

Hier ist J die Keimbildungsrate, A ein präexponentieller Faktor und v das Molvolumen der Keimsubstanz. Ein Vergleich von Gl. 2.4.1.4 und Gl. 2.4.1.5 zeigt, daß bei isothermer Kristallisation und gegebener Übersättigung die Bildung einer metastabilen Phase gegenüber der thermodynamisch stabilen Phase kinetisch bevorzugt sein kann sofern die metastabile Phase eine signifikant höhere Löslichkeit besitzt.

Ein alternativer empirischer Ansatz zur Erklärung der Ostwaldschen Stufenregel geht von einem dominierenden Einfluß der Lösungsstruktur aus [127,128].

Ferner sind mittels irreversibler Thermodynamik Versuche unternommen worden, ein theoretisches Fundament für die Ostwaldsche Stufenregel zu finden. Es wurde postuliert, daß die Entropiezunahme minimiert wird, wenn ein System über metastabile Vorläuferphasen den thermodynamisch stabilen Zustand annimmt und daß allein die Anzahl der höherenergetischen Zwischenzustände die Entropie-minimierung bestimmt [129]. Neuere Berechnungen zeigen hingegen, daß die Entropiezunahme unabhängig von der Anzahl der Vorläuferphasen ist und daß keine thermodynamische Begünstigung eines indirekten Pfades entlang der Reaktionskoordinate vorliegt [130]. Die Anwesenheit von Grenzflächen scheint dabei kein notwendiges Kriterium für die Existenz metastabiler Vorläuferphasen zu sein, da in mit Zweiteilchenpotentialen durchgeführten quantenchemischen Simulationen einer homogenen Keimbildung Reaktionspfade gefunden wurden, die der Ostwaldschen Stufenregel entsprechen [131]. Bis heute existiert jedoch keine auf der Thermodynamik beruhende Erklärung für dieses Phänomen.

Rein geometrisch bedeutet die Möglichkeit einer Epitaxiebeziehung zwischen Hopeit und Zinkoxid, daß die Abbindereaktion von Zinkphosphatzement nicht der Ostwaldschen Stufenregel folgen muß, d.h. thermodynamisch instabile, kondensierte Phosphate, die kristallin oder röntgenamorph auftreten können, müssen nicht als Vorläuferphasen auftreten. Hopeit kann in einer einstufigen Reaktion gebildet werden. Die Aktivierungsenergie für die heterogene Keimbildung auf Zinkoxid als Wirkkristall ist gering, da metrisch analoge Netzebenen ausgebildet werden können.

Andererseits ist nach der KBT die Bildung von Vorläuferphasen wahrscheinlich. Nach Dupuis et al. [40] beträgt das Löslichkeitsprodukt von  $\alpha$ -Hopeit  $2,9 \cdot 10^{-35} \text{ mol}^5 \text{ l}^{-5}$  bei Ionenstärke Null. Aus der hydrolytischen Instabilität der P-O-P-Brücken kondensierter Phosphate resultiert im Vergleich zu  $\alpha$ -Hopeit eine um Größenordnungen höhere Löslichkeit und gemäß Gl. 2.4.1.5 damit eine höhere Keimbildungsgeschwindigkeit. Kinetisch ist damit die Bildung von Vorläuferphasen begünstigt und eine mehrstufige Bildungsreaktion von Hopeit über höher-energetische Zwischenzustände nach der KBT wahrscheinlich.

### 3. Methoden

#### 3.1 Kernmagnetische Resonanzspektroskopie

Die magnetische Kernresonanzspektroskopie (NMR: *Nuclear Magnetic Resonance*) beruht auf der Wechselwirkung des magnetischen Dipolmomentes von Kernen, die einen von Null verschiedenen Kernspin besitzen, mit einem elektromagnetischen Feld im Radiofrequenzbereich unter dem Einfluß eines starken äußeren Magnetfeldes [132,133]. Im äußeren Magnetfeld führen die Kerndipolmomente Präzessionsbewegungen aus. Die zugehörigen Larmorfrequenzen hängen in erster Linie vom magnetischen Moment des untersuchten Kernisotops ab und liegen bei den heute eingesetzten Magnetfeldern von 1 bis ca. 18 Tesla im Bereich von 1 bis 750 MHz. Der genaue Wert der Larmorfrequenz wird jedoch durch Zusatzfelder beeinflusst, die charakteristisch für die chemische Umgebung des detektierten Kernspins, den Aggregat- sowie den Ordnungszustand der untersuchten Probe sind. Auf dieser Tatsache beruht das breite Spektrum der Anwendungsmöglichkeiten der NMR-Spektroskopie. Ausführliche Darstellungen der theoretischen Grundlagen der Methode geben Abragam [134], Mehring [135], Ernst [136] und Canet [137].

Für Kerne mit Spin  $I = \frac{1}{2}$  hierzu zählen z.B. die Nuklide  $^1\text{H}$  und  $^{31}\text{P}$ , können die wesentlichen Aspekte der NMR-Spektroskopie im klassischen Bild des Magnetisierungsvektors anschaulich beschrieben werden. Der klassische Ansatz betrachtet die makroskopische Magnetisierung, die sich durch Addition einzelner Kernmomente von Spins mit Kernspin  $I = \frac{1}{2}$  im äußeren Magnetfeld ergibt. Die Lösung der Bewegungsgleichung eines solchen magnetischen Momentes im äußeren Magnetfeld  $\vec{B} = \{0, 0, B_0\}$  beschreibt eine Präzession um  $\vec{B}$  mit der Larmorfrequenz:

$$\omega_0 = -\mathcal{G}_0 \quad (\text{Gl. 3.1.1})$$

Die Proportionalitätskonstante  $\gamma$  wird als magnetogyrisches Verhältnis bezeichnet. Im durch die Boltzmann-Verteilung bestimmten thermischen Gleichgewicht ist die makroskopische Magnetisierung parallel zum äußeren Magnetfeld ausgerichtet. Berücksichtigt man in der Bewegungsgleichung die Rückkehr in diesen Gleichgewichtszustand durch die phänomenologischen Relaxationsraten  $1/T_1$  (als Spin-Gitter oder longitudinale Relaxation bezeichnet) für die exponentielle Annäherung der  $z$

Komponente an den Gleichgewichtswert  $M_0$  und  $1/T_2$  (als Spin-Spin, entropische oder transversale Relaxation bezeichnet) für den exponentiellen Zerfall der x- und y-Komponenten, so erhält man die Blochschen Gleichungen:

$$\frac{d}{dt}\vec{M}(t) = \mathbf{g}\vec{M}(t) \times \vec{B}(t) - \mathbf{R}[\vec{M}(t) - \vec{M}(0)], \quad \mathbf{R} = \begin{bmatrix} 1/T_2 & 0 & 0 \\ 0 & 1/T_2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/T_1 \end{bmatrix} \quad (\text{Gl. 3.1.2})$$

mit der Lösung:

$$\vec{M}(t) = \begin{bmatrix} (M_x(0)\cos(\mathbf{w}_0 t) - M_y(0)\sin(\mathbf{w}_0 t))e^{-\frac{t}{T_2}} \\ (M_y(0)\cos(\mathbf{w}_0 t) + M_x(0)\sin(\mathbf{w}_0 t))e^{-\frac{t}{T_2}} \\ M_z(0) + (1 - e^{-\frac{t}{T_1}})(M_0 - M_z(0)) \end{bmatrix} \quad (\text{Gl. 3.1.3})$$

Formalkinetisch handelt es sich bei den Raten  $1/T_1$  und  $1/T_2$  um Geschwindigkeitskonstanten für Reaktionen erster Ordnung. Eine Theorie zur kernmagnetischen Relaxation wurde von Bloembergen, Purcell und Pound (BPP-Theorie) entwickelt [138]. Die beobachtete Relaxationszeit kann als Summe verschiedener Terme dargestellt werden [139]. Bei Parallelreaktionen addieren sich die Raten, und es gilt:

$$\frac{1}{T_n} = \frac{1}{T_n^{DD}} + \frac{1}{T_n^Q} + \frac{1}{T_n^{SC}} + \frac{1}{T_n^{CSA}} + \frac{1}{T_n^P} + \frac{1}{T_n^{SR}} \quad (\text{Gl. 3.1.4})$$

wobei  $n = 1, 2$ , DD: Dipol-Dipol-Relaxation, Q: elektrische Quadrupol-Relaxation, SC: skalare Relaxation, CSA: Relaxation durch Anisotropie der chemischen Verschiebung, P: paramagnetische Relaxation, SR: Spin-Rotations-Relaxation.

Die Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  wird durch mit der Larmorfrequenz fluktuierende magnetische Felder sowie elektrische Feldgradienten dominiert. Die Fluktuationen resultieren dabei aus der Dynamik anderer Kerne, Spins, ungepaarter Elektronen oder magnetischer bzw. elektrischer Momente eines gesamten Moleküls. Präzise  $T_1$ -Messungen können mit der "inversion-recovery"-Pulssequenz

[140,141] oder der Methode der "progressiven Sättigung" [142] erfolgen. Im Unterschied zur  $T_1$ -Zeit wird die Spin-Spin-Relaxationszeit neben larmor- auch von niederfrequenten Fluktuationen bestimmt. Es gilt daher immer  $T_2 \leq T_1$ . Bei hinreichend kleinem  $T_2$  und einer (immer vorhandenen) Inhomogenität  $\Delta B_0$  des Magnetfeldes kann eine direkte Bestimmung aus dem Spektrum erfolgen [139]. Aus der vollen Halbwertsbreite eines NMR-Signals kann zunächst eine unbereinigte  $T_2^*$ -Zeit erhalten werden. Diese kann dann in die tatsächliche  $T_2$ -Zeit umgerechnet werden. Es gilt:

$$\Delta_{1/2} = \frac{1}{\rho T_2^*} \quad \text{und} \quad \frac{1}{T_2} = \frac{g\Delta B_0}{2} + \frac{1}{T_2^*} \quad (\text{Gl. 3.1.5})$$

Lange  $T_2$ -Zeiten mißt man hingegen mit der Carr-Purcell-Sequenz [140] oder modifizierten Varianten davon [143].

Die Relaxationszeiten können mit den Korrelationszeiten der molekularen Bewegung in Verbindung gebracht werden. Die Korrelationszeit  $\tau_c$  gibt die nötige Zeitdauer für die Wiedererlangung einer bestimmten Molekülorientierung oder –konformation an. Typische Werte betragen 1 ps für kleine Moleküle, 10 ns für große Proteinmoleküle, und bis zu 10 s bei Festkörpern [144]. Nach der BPP-Theorie gilt für ein Spinsystem mit Spin I:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3\hbar g^4 I(I+1)}{2} (J_1(\omega_0) + J_2(2\omega_0)) \quad (\text{Gl. 3.1.6})$$

wobei  $\hbar = h/2\pi$  mit der Planck-Konstante  $h$ .  $J_1$  sowie  $J_2$  (Spektraldichten) sind die Realteile der Fouriertransformierten der Autokorrelationsfunktion  $G(\tau)$  für die molekulare Bewegung:

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(\tau) e^{(-i\omega\tau)} d\tau \quad (\text{Gl. 3.1.7})$$

Im Fall intramolekularer Dipol-Dipol-Relaxation handelt es sich bei den relaxationsinduzierenden Fluktuationen um rotatorische Molekülbewegungen. Im Fall intermolekularer Relaxation kommen translatorische Beiträge hinzu. Da die Spektraldichte  $J(\omega_0)$  nie genau bekannt ist, müssen vereinfachende Annahmen gemacht werden. Die BPP-Theorie behandelt die normalisierte Korrelationsfunk-

tion  $g(\tau) = G(\tau)/G(0)$  als Exponentialfunktion  $g(\tau) = \exp(-\tau/\tau_c)$  mit der charakteristischen Korrelationszeit  $\tau_c$ . Für die normalisierte Spektraldichte  $j(\omega_0)$  erhält man:

$$j(\mathbf{w}_0) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\mathbf{t}) e^{(-i\mathbf{w}_0\mathbf{t})} d\mathbf{t} = \frac{2\mathbf{t}_c}{1 + (\mathbf{w}_0\mathbf{t}_c)^2} \quad (\text{Gl. 3.1.8})$$

Hier ist zu beachten, daß die Fouriertransformierte einer Exponentialfunktion eine Lorentz-Kurve ergibt. Für die isotrope Diffusion gekoppelter Spinpaare mit Abständen  $r_i$  erhält man dann nach der BPP-Theorie die Zusammenhänge zwischen der charakteristischen Korrelationszeit der molekularen Bewegung und den Relaxationszeiten  $T_1$  bzw.  $T_2$ :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2\hbar^2 \mathbf{g}^4 I(I+1)}{5 \sum_i r_i^6} \left( \frac{\mathbf{t}_c}{1 + (\mathbf{w}_0\mathbf{t}_c)^2} + \frac{4\mathbf{t}_c}{1 + (2\mathbf{w}_0\mathbf{t}_c)^2} \right) \quad (\text{Gl. 3.1.9})$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\hbar^2 \mathbf{g}^4 I(I+1)}{5 \sum_i r_i^6} \left( 3\mathbf{t}_c + \frac{5\mathbf{t}_c}{1 + (\mathbf{w}_0\mathbf{t}_c)^2} + \frac{2\mathbf{t}_c}{1 + (2\mathbf{w}_0\mathbf{t}_c)^2} \right) \quad (\text{Gl. 3.1.10})$$

Da prinzipiell ein Spin mit allen übrigen Spins wechselwirken kann, und sowohl eine korrelierte als auch eine unkorrelierte Bewegung möglich ist, muß bei genauerer Betrachtung eine Verteilung  $f(\tau_c)$  eingeführt werden. Die Korrelationsfunktion muß ferner nicht zwingend exponentiell sein, sondern hängt vom zugrundegelegten Modell der Molekularbewegung ab (Brownsche Bewegung, Gordons Theorie der m- und J-Diffusion, random walk etc.) [145]. Für die Relaxationsgleichungen (Gl. 5.1.9 und 5.1.10) können Grenzfälle angegeben werden. Für extrem langsame Bewegungen ("slow motion limit") gilt  $\omega_0\tau_c \gg 1$ . Dann gilt:

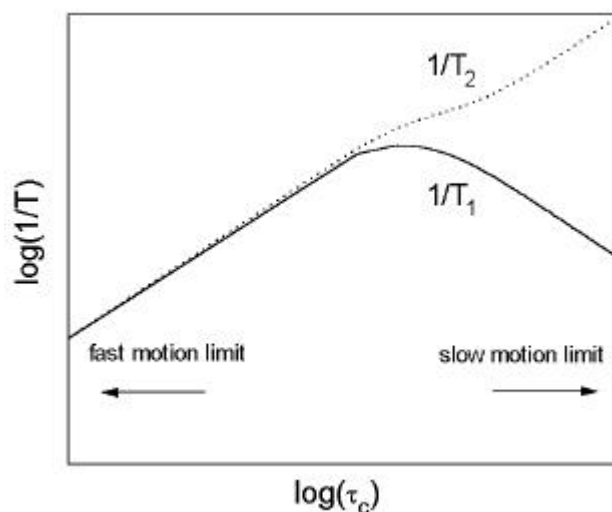
$$\frac{1}{T_1} = \frac{4\hbar^2 \mathbf{g}^4 I(I+1)}{5 \sum_i r_i^6} \frac{1}{\mathbf{w}_0^2 \mathbf{t}_c} \quad \text{und} \quad \frac{1}{T_2} = \frac{\hbar^2 \mathbf{g}^4 I(I+1)}{10 \sum_i r_i^6} \left( \frac{6\mathbf{w}_0^2 \mathbf{t}_c^2 + 11}{2\mathbf{w}_0^2 \mathbf{t}_c} \right) \quad (\text{Gl. 3.1.11})$$

Sowohl  $T_1$  als auch  $T_2$  hängen von der Larmorfrequenz (und damit von der Magnetfeldstärke) als auch von der Korrelationszeit ab. Für einen Festkörper ( $\tau_c$  sehr groß) gilt  $T_2 \ll T_1$ , und man erhält in

der Regel ein sehr breites Resonanzsignal. Am Limit der schnellen Bewegung ("fast motion limit") gilt  $\omega_0\tau_c \ll 1$  und es gilt:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = \frac{2\hbar^2 g^4 I(I+1)}{\sum_i r_i^6} t_c \quad (\text{Gl. 3.1.12})$$

Typisch für Gase und niedermolekulare Flüssigkeiten ist die inverse Proportionalität zwischen den Relaxationszeiten und der Korrelationszeit. Die Unabhängigkeit von der Larmorfrequenz ist ferner ein Charakteristikum des "fast-motion-limit". Zeitabhängige Messungen von  $T_1$  und  $T_2$  gestatten zerstörungsfreie in-situ Untersuchungen chemischer Reaktionen oder physikalischer Prozesse, sofern diese mit einer Änderung der Molekulardynamik verbunden sind. Messungen von  $T_1$  sind im Experiment rascher durchzuführen und werden bei der Untersuchung schneller Reaktionen bevorzugt eingesetzt [146]. Typische Werte für die Relaxationszeiten sind 10 ms – 10 s ( $T_1 = T_2$ ) in niedermolekularen Flüssigkeiten. Bei Festkörpern liegen  $T_1$  und  $T_2$  im Bereich 1 ms – 10 s bzw. 10  $\mu$ s – 1 ms. Die Abhängigkeit der Relaxations- von der Korrelationszeit ist in Abb. 3.1-1 dargestellt.



**Abb. 3.1-1** Abhängigkeit der Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2$  von der Korrelationszeit

Wird in einem porösen Festkörper ein Flüssigkeits- oder Gasmolekül, das NMR-aktive Nuklide enthält, an einer Porenoberfläche chemie- bzw. physisorbiert, so können mittels NMR-Spektroskopie die Porenstruktur sowie die Diffusion der mobilen Phase aufgeklärt werden [147-149]. Mittels Messungen der  $T_1$  und  $T_2$ -Zeit kann das Verhältnis zwischen Oberfläche und Volumen



einer Pore sowie die Porenverteilung eines porösen Materials zerstörungsfrei untersucht werden [150,151]. Die Bewegungsfreiheit z.B. eines Flüssigkeitsmoleküls an einer Festkörperoberfläche ist im Unterschied zum Flüssigkeitsvolumen geometrisch beschränkt. Experimente zeigen, daß durch diesen Effekt die  $T_1$ -Zeit abnimmt. Dies ist auf Wechselwirkungen mit oberflächennahen, paramagnetischen Zentren (Verunreinigungen im ppm-Bereich sind bereits ausreichend) im Festkörper [152] bzw. auf die dipolare Relaxation mit anderen adsorbierten Flüssigkeitsmolekülen zurückgeführt worden [153]. Die heute akzeptierte Theorie, die den Zusammenhang zwischen  $T_1$  und den geometrischen Porenparametern herstellt, ist von Blinc et al. entwickelt worden [154]. Bei kurzer Reichweite der Wechselwirkung zwischen mobilem Molekül und Festkörperoberfläche sowie schneller (auf der  $T_1$ -Zeitskala) Selbstdiffusion im Volumen der mobilen Phase gilt:

$$\frac{1}{T_1} = \left[ 1 - \frac{kS}{V} \right] \frac{1}{T_{1,bulk}} + \frac{kS}{V} \frac{1}{T_{1,surf.}} = \left[ 1 - \frac{3k}{d} \right] \frac{1}{T_{1,bulk}} + \frac{3k}{d} \frac{1}{T_{1,surf.}} \quad (\text{Gl. 3.1.13})$$

mit  $T_{1,bulk}$  und  $T_{1,surf.}$  als den Spin-Gitter-Relaxationszeiten im Volumen der mobilen Phase bzw. an der Festkörperoberfläche,  $S, V$  und  $d$  als Porenoberfläche, -volumen und -durchmesser,  $k$  als der Reichweite der Wechselwirkung, die die kürzere  $T_1$ -Zeit bewirkt. Typische Werte für  $k$  sind 2-3 Å [154]. Da generell gilt  $T_{1,bulk} \gg T_{1,surf.}$  erhält man für die resultierende  $T_1$ -Relaxationszeit:

$$\frac{1}{T_1} \cong \left( \frac{3k}{d} \right) \frac{1}{T_{1,surf.}} \quad (\text{Gl. 3.1.14})$$

Gl. 3.1.14 gilt für isolierte und interkonnektierende Poren. Die Spin-Gitter-Relaxationszeit erlaubt daher qualitative Aussagen über die spezifische Oberfläche von Reaktionsprodukten, z.B. bei der Abbindereaktion eines Zementes. Messungen der Relaxationszeiten wurden daher bereits eingesetzt, um die Abbindereaktion von Silikatzementen zu untersuchen [155,156]. Ein Vorteil der Methode beruht auf der zerstörungsfreien Untersuchung der Mikrostruktur eines porösen Materials. Ferner werden auch geschlossene Poren erfaßt. Thomas et al. geben einen vergleichenden Überblick über die Methoden der Gasadsorption, der Röntgen- und Neutronen-Kleinwinkelstreuung sowie der NMR zur Bestimmung von spezifischen Oberflächen und Porositäten [157].

Die Grundlage moderner NMR-Verfahren ist die Aufnahme von NMR-Spektren nach Impulsanregung (Impulszeit ca.  $10^{-6}$  s) mit einer Sendespule. Als Echo auf diese Anregung wird der exponentielle Zerfall der freien Induktion (FID: *Free Induction Decay*) als Spannungssignal mit der Empfängerspule detektiert. Das zunächst in der Zeitdomäne vorliegende komplexe Spektrum  $h(t)$  wird mittels numerischer Fourier-Transformation in die Frequenzdomäne transformiert und als Spektrum  $S(\omega)$  erhalten. Im allgemeinen wird nur der Realteil des komplexen Spektrums  $S(\omega)$ , der Absorptionsteil, dargestellt. Die Präparation des Spinsystems erfolgt häufig nicht durch einen einzigen Impuls, sondern durch Impulssequenzen bzw. Doppelresonanzverfahren, d.h. durch aufeinander abgestimmte Einstrahlung von Hochfrequenzfeldern (HF-Felder) im Bereich der Larmor-Frequenz des entsprechenden Kernes. Relaxationszeiten können dann aus der Zeitabhängigkeit der Intensitäten von Spektrallinien gewonnen werden. Die Resonanzfrequenz eines Kernes hängt von seiner chemischen Umgebung ab. Die Ursache hierfür ist die Einwirkung zusätzlicher, lokaler Felder, die dem Magnetfeld des Kernes entgegengerichtet sind. Die effektive Magnetfeldstärke am Kern  $B_{\text{eff}}$  unterscheidet sich daher vom angelegten Feld  $B_0$  um ein induziertes Feld:

$$\vec{B}_{\text{eff.}} = (1 - \sigma) \vec{B}_0 \quad (\text{Gl. 3.1.15})$$

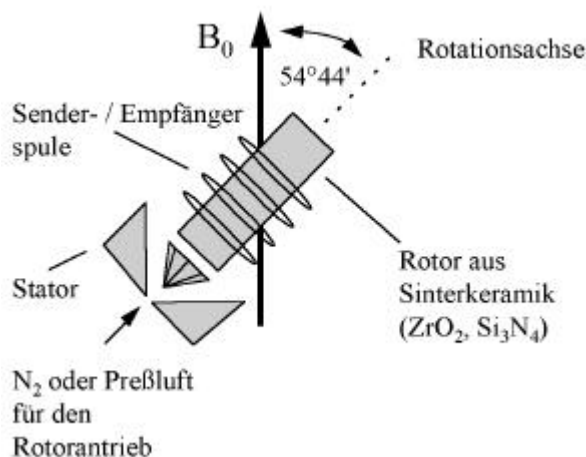
wobei  $\sigma$  als Abschirmungstensor (i.a. symmetrischer Tensor 2. Stufe) bezeichnet wird. Die Verschiebung der Resonanzfrequenz eines Kernes hängt außer von der chemischen Umgebung auch von der Magnetfeldstärke ab und kann daher nicht absolut angegeben werden. Sie wird auf einen Standard bezogen, wie z.B. dem Resonanzsignal einer 85 %igen  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie. Da die Verschiebung der Resonanzfrequenz wenige Hz beträgt, und die Frequenz des angelegten Feldes im MHz-Bereich liegt, wird die chemische Verschiebung in ppm angegeben. Die genauere Betrachtung des Abschirmungseffektes zeigt, daß man einen dia- und einen paramagnetischen sowie einen anisotropen Anteil unterscheiden muß [158]. In Lösung sorgt die kurze Korrelationszeit der Molekularbewegung für eine weitgehende Ausmittelung anisotroper Effekte, so daß Nuklide mit symmetrischer Ladungsverteilung im Kern ( $I = 1/2$ ) im allgemeinen NMR-Spektren mit sehr hoher Auflösung liefern. Die Linienbreiten der Resonanzsignale sind dann sehr gering, d.h. bis hinab zu  $\Delta\nu_{1/2} \leq 0.1$  Hz. Für Festkörper gilt hingegen unter Extrembedingungen  $\Delta\nu_{1/2} \approx 50\text{kHz}$  [159]. Neben der Anisotropie der chemischen Verschiebung führen insbesondere in Festkörpern mit Kernen hoher natürlicher Häufigkeit wie z.B.  $^1\text{H}$  und  $^{31}\text{P}$  starke dipolare Wechselwirkungen zu

sehr kurzen  $T_2$ -Relaxationszeiten und damit zu einer Linienverbreiterung. Die dipolare Kopplung ist dabei die dominierende Wechselwirkung bezüglich der Verbreiterung. Erschwerend kommt ferner die lange Dauer zur Aufnahme eines Festkörper-NMR-Spektrums hinzu, da Effekte, die in Lösung zu kurzen  $T_1$ -Zeiten führen (hochfrequent fluktuierende, lokale Magnetfelder), in Festkörpern wenig effektiv sind. Um hochaufgelöste Spektren solcher Systeme zu erhalten, ist eine Technik zur Kompensation dieser Effekte für die Dauer der Datenaquisition erforderlich. Andrew et al. [160] und Lowe [161] entwickelten die Technik der Rotation einer Festkörperprobe am "magischen Winkel" (MAS: *Magic Angle Spinning*). Diese Methode ermöglicht heute die Detektion von hochaufgelösten Festkörper-NMR-Spektren in kurzer Zeit.

Die Funktionsweise der MAS-NMR kann mit einer quantenmechanischen Betrachtung des Spinsystems erklärt werden [162]. Entwickelt man die genannten Hamilton-Operatoren als Reihe sphärischer Tensoroperatoren und bricht die Reihenentwicklung nach den relevanten Termen bei  $k = 2$  ab [163], so ist der gemittelte Hamilton-Operator für eine stroboskopische Betrachtung des Systems für ausreichend hohe Rotationsfrequenzen gegeben durch:

$$\hat{H} = \hat{A}_{0,0}\hat{T}_{0,0} + \frac{1}{2}(3\cos^2\mathbf{q} - 1)\hat{A}_{2,0}\hat{T}_{2,0} \quad (\text{Gl. 3.1.16})$$

wobei  $\hat{A}_{i,j}$  und  $\hat{T}_{i,j}$  die Tensoroperatoren des Ortsanteils bzw. des Spinanteils sind. Der Winkel zwischen der Hauptachse des äußeren Magnetfeldes und der Längsachse des Rotors wird mit  $\theta$  angegeben. Wird  $\mathbf{q} = \mathbf{q}_m = \arccos(\sqrt{1/3}) = 54^\circ 44'$  gewählt, so läßt sich die dipolare Kopplung, die rein anisotrope Anteile enthält, ausmitteln. Der Winkel  $\theta_m = 54^\circ 44'$  wird daher als "magischer Winkel" bezeichnet. Experimentell läßt sich die Detektion eines MAS-NMR-Spektrums so verwirklichen, daß sich die Probe in einem schnell rotierenden (heute bis ca. 35 kHz) Rotor befindet, dessen Längsachse mit den Feldlinien des äußeren Magnetfeldes den "magischen Winkel" einnimmt.



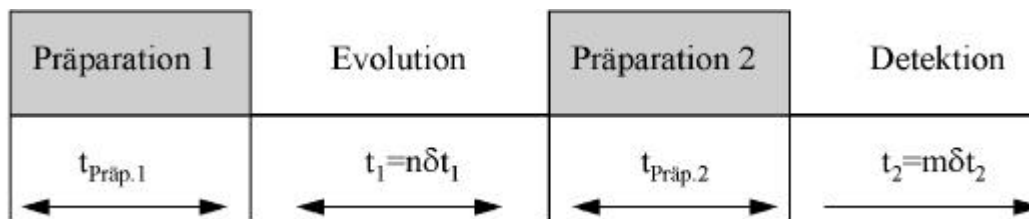
**Abb. 3.1-2** Schema eines MAS-Probenkopfes (Rotor) mit Peripherie

Moderne Rotoren haben Durchmesser bis zu 7 mm, bestehen meist aus  $ZrO_2$ -Sinterkeramik und werden mittels  $N_2$  oder Preßluft unter einem Arbeitsdruck von 300-500 kPa angetrieben. Die Messung der tatsächlichen Rotationsfrequenz erfolgt stroboskopisch über eine Glasfaser - Optik.

Die Entwicklung der MAS-NMR war jedoch noch keine Lösung für das Problem langer Meßzeiten für seltene Kerne wie z.B.  $^{12}C$ . Den entscheidenden Durchbruch brachte hier die CP MAS-NMR-Spektroskopie (CP: *Cross Polarization*). Die Theorie des CP-Experimentes wurde bereits 1973 vorgestellt [164] und experimentell mit der MAS-NMR zwischen 1976 und 1982 kombiniert [165,166]. Bei der CP MAS-NMR-Spektroskopie wird der freie Induktionszerfall eines seltenen Kernes nicht durch direkte Impulsanregung stimuliert, sondern durch Polarisationsübertragung häufiger Kerne wie  $^1H$ . Hierzu werden in einem Doppelresonanzexperiment ein HF-Feld  $|B_{1H}| = \omega_H/\gamma_H$  an  $^1H$  und ein weiteres Feld  $|B_X| = \omega_X/\gamma_X$  an den Kern X angelegt. Maximaler Polarisationsübertrag über die internukleare Dipol-Dipol-Kopplung findet bei Erfüllung der Hartmann-Hahn-Bedingung ( $\omega_H = \omega_X$ ) statt. Dadurch wird zum einen eine Signalverstärkung von bis zu  $\gamma_H/\gamma_X$  erreicht. Zum anderen wird die Wiederholzeit der Experimente durch die im allgemeinen kürzere  $T_1$ -Zeit von  $^1H$  an Stelle der des Kernes X bestimmt. Eine Übersicht über die Anwendung der CP-Technik in der MAS-NMR geben Fyfe [167] sowie Engelhard und Michel [168].

In den letzten Jahren war die Weiterentwicklung der MAS-NMR durch die Einführung der zweidimensionalen NMR-Spektroskopie (2D-NMR) geprägt. Entsprechende Verfahren wurden schon länger für strukturanalytische Untersuchungen an Molekülen in Lösung durchgeführt [169,170], eine

Adaption an die MAS-NMR-Spektroskopie war jedoch technisch schwieriger und gelang erst mit zeitlicher Verzögerung [171-173].



**Abb. 3.1-3** Schematische Darstellung eines 2D NMR-Experimentes. Die zeitliche Entwicklung einer Kohärenz des Spinsystems während der Zeit  $t_1$  dient als definierte Modulation des Ausgangszustandes eines zweiten NMR-Experimentes.

Ein 2D NMR-Spektrum wird aufgenommen, indem in der ersten Präparationsphase  $t_{\text{Präp.}}$  ein Nichtgleichgewichtszustand erzeugt wird, der sich während der anschließenden Evolutionszeit entwickeln kann (Abb. 3.1-3).

Würde man nach der ersten Präparationszeit den Abfall der freien Induktion detektieren, so würde es sich um ein normales 1D NMR-Spektrum handeln. In der 2D NMR-Spektroskopie dient die zeitliche Entwicklung des Spinsystems in einer Reihe von Experimenten mit unterschiedlichen Evolutionszeiten  $t_1$  als Modulation des Ausgangszustandes eines zweiten NMR-Experimentes mit Präparations- und Detektionszeit  $t_{\text{Präp.2}}$  bzw.  $t_2$ . Letztere wird in der Literatur häufig als Mischzeit bezeichnet [174].

Ein solches Experiment liefert ein zweidimensionales Zeitdatenfeld  $\tilde{h}(t_1, t_2) = h(t_1)h'(t_2)$ , das mit einer doppelten Fourier-Transformation  $FT_1 FT_2 [\tilde{h}(t_1, t_2)]$  bezüglich  $t_1$  und  $t_2$  in ein zweidimensionales Spektrum umgerechnet werden kann. Im Fall eindimensionaler NMR-Experimente gilt

$$FT[h(t)] \rightarrow S(\mathbf{w}) = A(\mathbf{w}) + iD(\mathbf{w}) \quad (\text{Gl. 3.1.17})$$

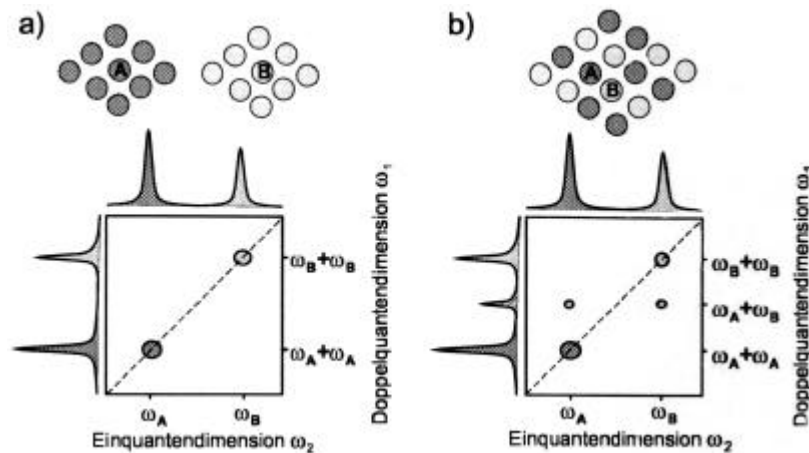
Meist wird nur der absorptive Realteil  $A$  des Spektrums interpretiert, da dieser für harmonische Oszillationen besser aufgelöst und positiv definit ist. Bei einer doppelten Fourier-Transformation (Gl. 3.1-18)

$$FT_1\left[FT_2\left[\tilde{h}(t_1, t_2)\right]\right] = ((A_1 + iD_1)(A_2 + iD_2)) = (A_1A_2 - D_1D_2) + i(A_1D_2 + D_1A_2)$$

setzt sich der Realteil der spektralen Intensität aus rein absorptiven und rein dispersiven Beiträgen zusammen, was im zweidimensionalen Spektrum durch den Vorzeichenwechsel der dispersiven Anteile zu verzerrten Linienformen führt [175]. Rein absorptive Spektren können erhalten werden, wenn proportional zur Zeit  $t_1$  eine Phasenverschiebung  $\Delta\varphi = \omega_\varphi t_1$  des HF-Feldes angewandt wird, welche mit dem Akronym TPPI (*Time Proportional Phase Incrementation*) bezeichnet wird.

Die zusätzliche Information zweidimensionaler NMR-Spektren beruht auf der Korrelation der zeitlichen Evolution des Spinsystems in der  $t_1$ -Zeit mit dem direkten Signal in der Detektionszeit  $t_2$ . Diese Korrelation ermöglicht NMR-Experimente, deren Zielsetzung deutlich über die spektroskopische Untersuchung chemischer Strukturen hinausgeht, und z.B. zu neuen Erkenntnissen über die Struktur von Phosphatgläsern [176-178] und kristallinen, kondensierten Phosphaten [179] führte. Zukünftige potentielle Anwendungen der 2D MAS-NMR liegen darin, daß die indirekte Detektion die experimentelle Beobachtung aller präparierbaren Nicht-gleichgewichtszustände eines Spinsystems erlaubt. Dazu gehören insbesondere Mehrquantenkohärenzen, die nicht direkt beobachtbar sind, da es sich im Sinne der Störungsrechnung 2. Ordnung um verbotene Übergänge handelt [180].

Beispielhaft ist der Informationsgehalt eines Doppelquantenexperimentes in Abb. 3.1-4 anhand zweier Modellsysteme gezeigt. Modell a) besteht aus zwei separat vorliegenden kristallinen Phasen (mit chemischer Verschiebung  $\omega_A$  bzw.  $\omega_B$ ). Die Spins sind räumlich getrennt und die dipolare Wechselwirkung kann vernachlässigt werden. In der Präparationsphase können daher nur Doppelquantenkohärenzen zwischen Spins gleicher chemischer Verschiebung angeregt werden, welche in der Doppelquantendimension bei  $2\omega_A$  bzw.  $2\omega_B$  im Spektrum erscheinen. Modell b) besteht aus räumlich gemischten Spins, wie z.B. einem Mischkristall mit statistischer Besetzung einer Lage durch verschiedene Kationen. Zusätzlich können hier während der Präparationsphase Doppelquantenkohärenzen zwischen Spins mit unterschiedlichen chemischen Verschiebungen angeregt werden. Diese entwickeln sich in der  $t_1$ -Zeit mit der Summe der chemischen Verschiebungen beider beteiligten Spins und erscheinen daher in der Doppelquantendimension bei  $\omega_A + \omega_B$ .



**Abb. 3.1-4** 2D-MAS-NMR-Doppelquantenspektren zweier Modellsysteme mit a) Phasenseparation und b) Spinmischung

Die erstaunliche Anwendungsvielfalt der NMR zeigt sich neben den modernen Methoden der MAS-NMR bei der Untersuchung dynamischer Prozesse. Die Messungen erfolgen hierbei in einem äußeren Magnetfeld mit definiertem Feldgradienten (typisch 40-100 T/m). Durch Translationsbewegung im Gradienten ändern sich während der Dauer eines Spinechoexperimentes die Präzessionsfrequenzen der Teilmagnetisierungen in der Probe, und die Echointensität nimmt ab. Mit hoher Präzision lassen sich so Selbstdiffusionskoeffizienten und Viskositäten von Flüssigkeiten bestimmen [181]. Sehr langsame Diffusionsprozesse, z.B. in porösen Medien lassen sich über eine Profilanalyse von Breitlinienspektren bestimmen [162]. Die Verwendung von definierten Magnetfeldgradienten läßt sich ferner für bildgebende Verfahren einsetzen. In der Medizin schon lange etabliert [182,183], finden diese Methoden zunehmend Anwendung in den Materialwissenschaften [184,185].

### 3.2 Schwingungsspektroskopie

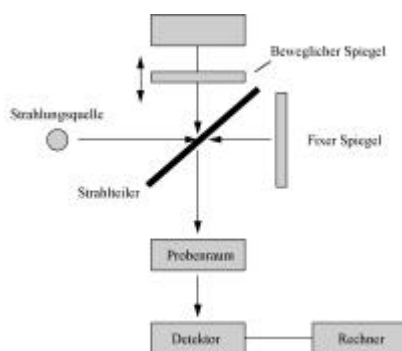
Gegenüber der Gasphase ist die Bewegungsfreiheit von Molekülen bzw. Ionen in kondensierten Phasen stark eingeschränkt. Freie rotatorische Bewegungen liegen nicht vor und können nicht spektroskopiert werden. Die Techniken der Infrarot (IR) und Raman-Spektroskopie ermöglichen jedoch die Beobachtung entsprechend aktiver inter- und intramolekularer Schwingungsvorgänge in Flüssigkeiten bzw. optischer Phononen in Festkörpern [186]. Da die Anregung im sichtbaren Spektralbereich bzw. mit infraroter Strahlung erfolgt, ist der Wellenvektor von der Größenordnung  $1/1000$  eines reziproken Gittervektors. Mit der IR- und Ramanspektroskopie werden bei kristallinen

Festkörpern daher nur optische Phononen in der Nähe des Zentrums der Brillouin-Zone, d.h. zum Wellenvektor  $\vec{q} \approx 0$  erfaßt. Bei amorphen Festkörpern ist hingegen der gesamte Dispersionszweig spektroskopisch aktiv und es resultieren, im Unterschied zu Flüssigkeiten und kristallinen Festkörpern, breite, unspezifische Banden.

Aus der spektralen Aktivität einer Mode kann mittels gruppentheoretischer Methoden auf die Punktgruppensymmetrie eines Moleküls bzw. die Lagesymmetrie molekularer oder ionischer Baueinheiten in einer Kristallstruktur geschlossen werden [187]. Strukturanalytisch erweisen sich dabei beide Methoden als komplementär und aussagekräftig. Zum Beispiel besagt das „Alternativ-Verbot“, daß Schwingungen eines Moleküls mit Symmetriezentrum bzw. einer zentrischen kristallinen Substanz entweder IR oder Raman-aktiv oder aber in beiden Spektren verboten sind [188].

### 3.2.1 Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektroskopie beruht auf der für eine Substanz charakteristischen, frequenzselektiven Absorption kontinuierlicher polychromatischer Strahlung im Infrarotbereich des elektromagnetischen Spektrums. Als Strahlungsquelle dient dabei ein Planckscher Strahler, dessen niederfrequente Flanke zur Anregung genutzt wird. Die Strahlung wird durch ein Michelson-Interferometer und die Probe geführt. Die Detektion erfolgt in der Regel mit einem pyroelektrischen Detektor bzw. mit einem Halbleiterelement (Abb. 3.2-1). Die Energieverteilungskurve der polychromatischen Anregungsstrahlung zeigt im Wellenzahlenbereich 7000 bis 400  $\text{cm}^{-1}$  einen Energieabfall über mehr als drei Zehnerpotenzen. Diese nichtlineare Strahlungsleistung muß bei der Spektrenaufnahme berücksichtigt werden.



**Abb. 3.2-1**

Schematischer Aufbau eines FT-IR-Spektrometers



Das zunächst in der Zeitdomäne aufgenommene Interferogramm wird zur Auswertung mittels numerischer Fourier-Transformation (FT) in die Frequenzdomäne umgewandelt. Die Auftragung eines Infrarotspektrums erfolgt üblicherweise indem die Absorption als Funktion der absoluten Frequenz dargestellt wird.

Maßgebend für die IR-Aktivität einer Schwingung ist das Übergangsmoment  $R_v$  für den Übergang zwischen zwei Schwingungsniveaus. Ändert sich das Dipolmoment während des Schwingungsübergangs, so kann man es in eine Potenzreihe nach der Schwingungskoordinate entwickeln. Berücksichtigt man ferner die Orthogonalität der Wellenfunktionen, so erhält man für das Übergangsmoment den Ausdruck:

$$R_v = \left( \frac{\hbar m}{\hbar k} \right)_e \int \mathbf{y}_v^* x \mathbf{y}_v' dx + \dots \quad (\text{Gl. 3.2.1.1})$$

Hier bezeichnen  $\mathbf{y}_v^*$  und  $\mathbf{y}_v'$  die Wellenfunktionen des oberen und des unteren Schwingungsniveaus. Der Index „e“ bezeichnet die Gleichgewichtskonfiguration. Die allgemeine Auswahlregel der IR-Spektroskopie besagt daher, daß mit dem Schwingungsübergang ein veränderliches Dipolmoment verbunden sein muß. Die Intensität der Übergänge ist proportional zum Quadrat des Übergangsmomentes.

Eine besondere Empfindlichkeit zeigt die Infrarotspektroskopie gegenüber asymmetrischen Schwingungen, Substituenten und polaren Gruppen [189]. Als nachteilig erweist sich in manchen Fällen die für Transmissionsmessungen notwendige Probenpräparation mit KBr-Preßlingen bzw. Anreibungen in Nujol oder Polyöl. Hier kann es im Extremfall von druckinstabilen oder äußerst reaktiven Substanzen zu Ionenaustauschreaktionen und/oder deutlichen Matrixeffekten kommen [190].

Zerstörungsfreie IR-Messungen werden hingegen durch Reflexionstechniken ermöglicht [191,192]. Seit den Arbeiten von Kubelka und Munk über die optische Wirkung von Farbanstrichen [193] hat die IR-Spektroskopie mittels diffuser Reflexion (DRIFT: *Diffuse Reflection Infrared Fourier Transform*) starke Verbreitung gefunden. Grundlagen und Methodik sind umfassend von Kortüm [194] beschrieben worden. Die DRIFT-Spektroskopie ist vielseitig und läßt sich sowohl qualitativ als auch quantitativ einsetzen [195-198]. Das gemessene Spektrum muß für diese Zwecke zunächst mittels einer geeigneten Funktion entzerrt und umgewandelt werden, so daß durch einen

direkten Vergleich mit Transmissions- bzw. Extinktionsspektren eine quali- und quantitative Interpretation ermöglicht wird. Das hierzu am häufigsten eingesetzte Kontinuumsmodell von Kubelka und Munk beruht auf einer eindimensionalen Bilanzierung des Strahlungstransportes. Detailliertere statistische Modelle sind zwar entwickelt worden [199-201], haben sich jedoch aufgrund des erheblichen numerischen Aufwandes bisher nicht durchgesetzt.

DRIFT-Messungen erfolgen an der Grenzfläche Probe/Luft bzw. unter definierten Atmosphären. Der IR-Meßstrahl wird dabei unter einem fixen Winkel (in der Praxis ca. 16-20°) auf die Probenoberfläche gerichtet. Es resultiert eine komplexe Interaktion von Reflexions-, Absorptions- und Reflexions-Absorptions-Vorgängen. Die mathematische Behandlung führt auf zwei simultane Differentialgleichungen, welche leicht zu integrieren sind. Mit dem wellenzahlabhängigen Absorptionsmodul  $K$  und Streumodul  $S$  erhält man die Kubelka-Munk-Funktion:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} = \frac{\mathbf{e}_l c}{S} \quad (\text{Gl. 3.2.1.2})$$

wobei  $R_{\infty}$  der Reflexionsgrad einer unendlich dicken Schicht ist. Der Absorptionsmodul  $K$  ist proportional zum Lambert-Beerschen Absorptionskoeffizienten  $\mathbf{e}_l$ , der zur quantitativen Analyse durch Kalibration ermittelt werden muß. Die Eindringtiefe der Strahlung hängt von der Transluzenz der Probe ab. Bei weißen Pulverproben wird heute im mittleren Infrarot-gebiet eine Informationstiefe von ca. 100  $\mu\text{m}$  angenommen [202]. Geringer ist die Eindringtiefe bei opaken Proben wie Zinkphosphatzement. Berechnungen und experimentelle Ergebnisse zeigen, daß für opake Proben eine Informationstiefe von ca. 30 bis 50  $\mu\text{m}$  anzunehmen ist [203]. In allen Fällen führt eine DRIFT gegenüber einer Transmissionsmessung zu einem starken Intensitätsverlust. Die meisten heute kommerziell verfügbaren DRIFT-Zusatzeinrichtungen für FT-IR-Spektrometer erzielen Wirkungsgrade von 10 bis 12% [204]. Die im UV und sichtbaren Spektralbereich häufig eingesetzte Ulbricht-Kugel ist hier keine Alternative, da die Strahlungsausbeute im IR-Bereich nur bei 2 bis 6% liegt [204].

Aufgrund der z.T. hohen Bandenbreite in IR-Spektren, die im Fall von Festkörpern durch die Frequenzdifferenz zwischen longitudinalen und transversalen Phononen bestimmt wird, sind zur Auflösungsverbesserung alternative Ansätze entwickelt worden. Die Fourier-Selbstentfaltung [205,206] ist in vielen Fällen nützlich, setzt jedoch ein sehr hohes Signal/Rausch-Verhältnis, die genaue Kenntnis der Apodisationsfunktion und die Funktion der Bandenform voraus. Diese Größen sind in der Praxis selten vollständig bekannt. Alternativ hierzu kann die Derivativspektroskopie angewendet

werden [207], die nicht die Kenntnis von Meßparametern voraussetzt. In der Praxis verwendet man meist die zweite Ableitung, die mittels eines Savitzky-Golay-Filteralgorithmus berechnet wird [208]. Die zweite Ableitung des IR-Spektrums ist ein Kompromiß, da mit zunehmender Ordnung der Ableitung theoretisch zwar mehr Details erkennbar sind, jedoch das Signal/Rausch-Verhältnis abnimmt und zudem Artefakte, wie z.B. Seitenbänder ("side lobes"), generiert werden können. Insbesondere für die Aufbereitung von DRIFT-Spektren bietet die Derivativspektroskopie Vorteile, da die meist auftretenden nichtlinearen Untergründe eliminiert und Schultern gut aufgelöst werden können [209,210].

### 3.2.2 Raman-Spektroskopie

Im Vergleich zur Infrarotspektroskopie, die auf dem Prinzip der Absorption beruht, nutzt man bei der Raman-Spektroskopie die inelastische Streuung monochromatischer Anregungsstrahlung im Bereich des sichtbaren Lichtes [211], bzw. heute auch im NIR-Bereich (NIR: *Nahes Infrarot*).

Die wesentlichen theoretischen Grundlagen des Effektes können mit der klassischen Theorie des Elektromagnetismus abgeleitet werden. Fällt intensive monochromatische Strahlung auf ein Molekül, und wird die Strahlung nicht absorbiert, so induziert das oszillierende elektrische Feld  $\vec{E}$  der einfallenden Strahlung ein Dipolmoment  $\vec{m}$  in der Probe. Es gilt:

$$\vec{m} = \alpha \vec{E} \quad \text{und} \quad E = \hat{E} \cos(2\pi \mathbf{n}_0 t) \quad (\text{Gl. 3.2.2.1})$$

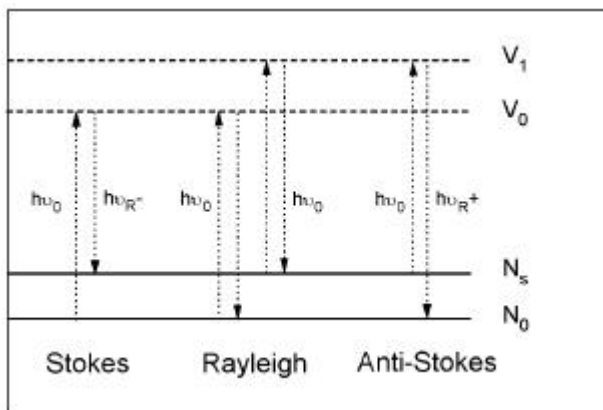
wobei  $\alpha$  der Polarisierbarkeitstensor (Tensor zweiter Stufe) ist,  $\hat{E}$  die Amplitude und  $\mathbf{n}_0$  die Kreisfrequenz des einfallenden elektrischen Feldes. Ist die Polarisierbarkeit zeitunabhängig, dann wird der induzierte Dipol die Frequenz der einfallenden Welle reemittieren (Rayleigh-Streuung). Molekül- bzw. Gitterschwingungen führen jedoch zu einer periodischen Änderung der Polarisierbarkeit und der Polarisierbarkeitstensor setzt sich zusammen aus einem unveränderten Anteil und einem zeitabhängigen Term [212]:

$$\mathbf{a} = \mathbf{a}_0 + \left( \frac{\mathbf{a}}{\mathbf{k}} \right)_e A_k \cos(2\pi \mathbf{n}_k t) \quad (\text{Gl. 3.2.2.2})$$

wobei  $e$  die Gleichgewichtskonfiguration des schwingenden Systems und  $A_k$  die masseabhangige Amplitude der einzelnen Atome bei einer Normalschwingung bezeichnen. Einsetzen von Gl. 3.2.2.2 in Gl. 3.2.2.1 führt unter Verwendung der trigonometrischen Beziehungen zu Gl. 3.2.2.3:

$$\mathbf{m} = \mathbf{a}_0 \hat{E} \cos(2\mathbf{p}\mathbf{n}_0 t) + \frac{1}{2} \left( \frac{\mathcal{I}\mathbf{a}}{\mathcal{I}\mathbf{k}} \right)_e A_k \hat{E} [\cos 2\mathbf{p}(\mathbf{n}_0 + \mathbf{n}_k) t + \cos 2\mathbf{p}(\mathbf{n}_0 - \mathbf{n}_k) t]$$

Der erste Term in der Klammer beschreibt die Anti-Stokes, der zweite Term beschreibt die Stokes-Streuung. Aus der Quantenmechanik kann die Auswahlregel für die Raman-Aktivität analog zur IR-Aktivität abgeleitet werden, wenn die Änderung der Polarisierbarkeit mit der Auslenkung aus der



**Abb. 3.2.2-1** Termschema des Raman-Effektes.  $N_0$  und  $N_s$ : Besetzungszustände deren Population durch die Boltzmann-Verteilung bestimmt ist.  $V_0$  und  $V_1$ : virtuelle Zustände, die sich von einem elektronischen, vibronischen oder rotatorischen Zustand unterscheiden.

proportional zum Quadrat des Übergangsmomentes. Gleichung 3.2.2.3 beschreibt den Raman-Streuprozess klassisch und sagt noch nichts über die Intensitäten der drei Streuanteile aus. Die Intensität der inelastisch gestreuten Strahlung ist ca. um den Faktor  $10^6$  geringer als die des erregenden Lichtes. Zudem erfolgt die Anregung der Anti-Stokes-Streuung aus bereits angeregten Zuständen, deren Anzahl durch die Boltzmann-Verteilung bestimmt ist. In einem Raman-Spektrum werden daher üblicherweise nur die intensitatsstarkeren Stokes-Linien linear gegen ihre relative Wellenzahl zur Erregerstrahlung dargestellt. Im Unterschied zur IR-Spektroskopie sind die Intensitäten linear über Zehnerpotenzen. Aufgrund der schwachen Intensität der inelastischen Streuanteile kann die Raman-Spektroskopie experimentell nur mit Hochleistungslasern als Strahlungsquellen verwirklicht werden.

Ruhelage in einer Potenzreihe entwickelt und in den allgemeinen Ausdruck des Übergangsmomentes eingesetzt wird [213]. Man erhält:

$$R_v = \left( \frac{\mathcal{I}\mathbf{a}}{\mathcal{I}\mathbf{k}} \right)_e \hat{E} \int \mathbf{y}'^* x \mathbf{y}'' dx + \dots$$

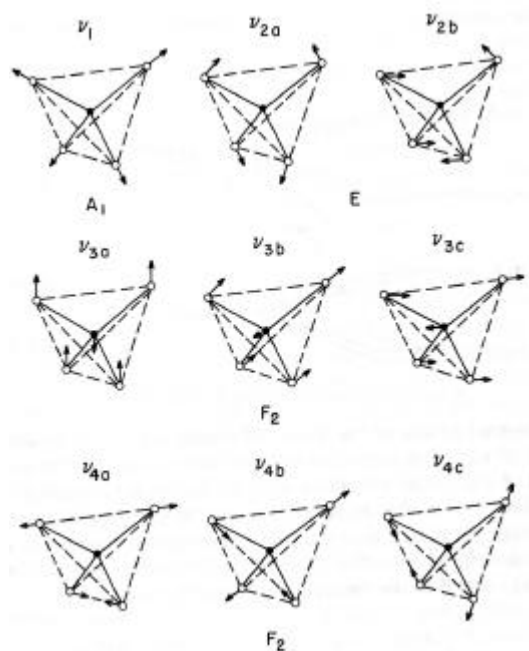
(Gl. 3.2.2.4)

Eine Schwingung ist daher Raman-aktiv, wenn sich während der Schwingung die Polarisierbarkeit ändert. Die Intensität ist

Neben Gaslasern werden dazu auch durchstimmbare Farbstofflaser verwendet. Mit den konventionellen Lasern, die im sichtbaren Bereich emittieren, können jedoch keine Ramanspektren fluoreszierender Verbindungen, und in vielen Fällen von farbigen Feststoffen erhalten werden, da die Quantenausbeute des Elementarprozesses der Raman-Spektroskopie um den Faktor  $10^6$  bis  $10^{10}$  kleiner ist als die der Fluoreszenzspektroskopie. Ein Durchbruch gelang Hirschfeld und Chase mit der Einführung der NIR-FT-Raman-Spektroskopie [214], bei der ein  $\text{Nd}^{3+}$ :YAG-Laser mit einer Emissionswellenlänge von 1064 nm als Strahlungsquelle dient. Diese Wellenlänge bedeutet gleichzeitig die Grenze der für die Raman-Spektroskopie möglichen langwelligen Anregung, da man sonst in das Gebiet der IR-Absorption eindringen würde.

Die Raman-Spektroskopie eignet sich insbesondere zum Nachweis von symmetrischen und Gerüstschwingungen anorganischer und organischer Verbindungen (z.B. Polymer-Backbone) sowie unpolaren Gruppen in der organischen Chemie [215]. Die Probenpräparation bietet gegenüber der IR-Transmissionsspektroskopie Vorteile, da keine Einbettungsmittel nötig sind. Die Proben werden in Glaskapillaren präpariert und die Aufnahme der Ramanspektren erfolgt in  $90^\circ$  bzw  $180^\circ$ -Streuordnung [216].

### 3.2.3 Normalschwingungen des Phosphattetraeders und des Wassermoleküls

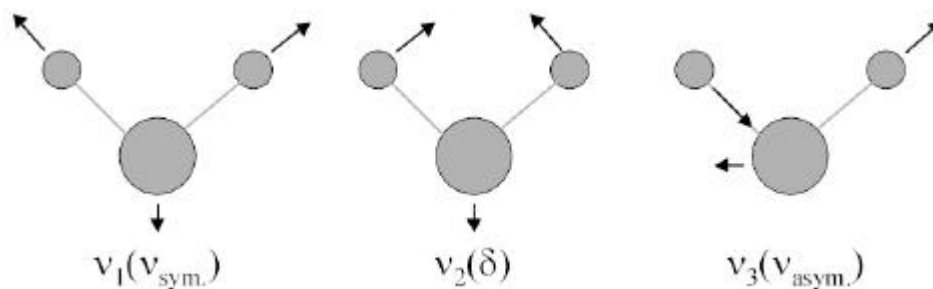


**Abb. 3.2.3-1** Normalschwingungen des  $\text{PO}_4^{3-}$ -Tetraeders

Für die Spektrendiskussion der vorliegenden Arbeit sind die Normalschwingungen des Phosphattetraeders und des Wassermoleküls von Bedeutung. Generell besitzt ein aus  $n$  Atomen bestehendes Molekül  $3n-6$  Normalschwingungen, da die Freiheitsgrade der Translation und Rotation von den prinzipiell drei Freiheitsgraden jedes Atoms zu subtrahieren sind. Das hypothetisch freie  $\text{PO}_4^{3-}$ -Ion besitzt die Symmetrie  $T_d$  ( $\bar{4}3m$ ). Unter dieser Symmetrie gilt für die irreduzible Darstellung bezüglich

der Normalschwingungen  $\Gamma_{\text{vib.}}(\text{T}_d) = A_1 + E + 2F_2$  [217]. Nur die  $F_2$ -Mode ist infrarotaktiv. Die  $A_1$ ,  $E$  und  $F_2$ -Mode ist Raman-aktiv [218]. Die mit den Normalschwingungen verbundenen Bewegungen des  $\text{PO}_4^{3-}$ -Tetraeders sind in Abb. 3.2.3-1 dargestellt. Die Moden  $A_1$  und  $E$  entsprechen der  $\nu_1$  (symmetrischen) P-O Streck- bzw. der  $\nu_2$  O-P-O Deformationsschwingung. Die  $F_2$ -Mode ist der  $\nu_3$  (asymmetrische) P-O Streck- und der  $\nu_4$  O-P-O Deformationsschwingung zugeordnet. Die experimentellen Wellenzahlen dieser Schwingungen sind aus Untersuchungen an wässrigen Systemen bekannten, da der freie  $\text{PO}_4^{3-}$ -Tetraeder bisher nicht in der Gasphase beobachtet worden ist [219,220]. Die Wellenzahlen liegen bei  $938\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ ),  $420\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ),  $1017\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ) und  $567\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ ). Im Festkörper verschieben sich die Wellenzahlen durch Kopplungseffekte an benachbarte Baugruppen höher- oder niederfrequent [221]. So werden in Phosphathydraten der 3d-Übergangsmetalle die Wellenzahlen der Normalschwingungen gefunden bei  $920\text{-}980\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ ),  $317\text{-}465$  ( $\nu_2$ ),  $995\text{-}1155\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ) und  $475\text{-}650\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ ) [222,223]. Die Symmetrierniedrigung eines  $\text{PO}_4^{3-}$ -Tetraeders im Festkörper führt in den meisten Fällen zu einer Aufhebung der zwei- bzw. dreifachen Entartung der Rassen  $E$  bzw.  $F_2$ .

Das Wassermolekül  $\text{H}_2\text{O}$  hat die maximale Symmetrie  $C_{2v}(2m)$ . Es resultieren drei Normalschwingungen. Für die irreduzible Darstellung der Schwingungsmoden gilt  $\Gamma_{\text{vib.}}(C_{2v}) = 2A_1 + B_2$ . Die mit den Normalschwingungen verbundenen Bewegungen des Wassermoleküls sind in Abb. 3.2.3-2 dargestellt.



**Abb. 3.2.3-2** Normalschwingungen des Wassermoleküls

Die  $A_1$ -Moden entsprechen der  $\nu_1$  O-H (symmetrischen) Streck- bzw.  $\nu_2(\delta)$  H-O-H Deformationsschwingung. Die  $B_2$ -Mode entspricht der  $\nu_3$  (asymmetrischen) O-H Streckschwingung. Für das freie Wassermolekül in der Gasphase findet man  $\nu_1 = 3657\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2 = 1595\text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_3 = 3756\text{ cm}^{-1}$  [224,225]. Wenn ein Wassermolekül ein Metallatom koordiniert, kommt es zu einem "Einfrieren" der freien Rotationen und Translationen, und es lassen sich externe Librationen und translatorische

Moden beobachten. Erstere beobachtet man in Festkörpern im Bereich  $350\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ , letztere im Bereich  $100\text{-}350\text{ cm}^{-1}$  [226]. Wird ein Wassermolekül in einem Festkörper terminal oder verbrückend gebunden, so kommt es in der Regel zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen. Die intramolekulare O-H Kraftkonstante wird reduziert und die O-H Streckschwingungen erscheinen rotverschoben bei  $3000\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$  [226]. Die Energie der Deformationsschwingung nimmt bei der Ausbildung einer Wasserstoffbrücke zu [227], und man findet Wellenzahlen im Bereich  $1590\text{-}1660\text{ cm}^{-1}$  [226]. Die O-H – Bindung besitzt bei mittleren Bindungsabständen bereits ein großes Dipolmoment, jedoch eine geringe Polarisierbarkeit. Die Intensitäten der Wasserbanden sind daher im Infrarotspektrum um Größenordnungen stärker als im Ramanspektrum.

### 3.3 Atomabsorptionsspektroskopie

Die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS: *Atomic Absorption Spectroscopy*) ist eine elementanalytische Methode, die nach dem Prinzip der Resonanzabsorption in der Gasphase funktioniert [228]. Wird ein polychromatischer Lichtstrahl durch ein atomares Gas geschickt, so wird davon Strahlung definierter Wellenlänge absorbiert. Ein durch ein angeregtes Atom emittiertes Lichtquant kann von einem nicht angeregten homonuklearen Atom absorbiert werden. Praktisch wird z.B. eine Hohlkathodenlampe mit dem zu untersuchenden Element als Kathode benutzt, das aufgrund elektrisch induzierter Glimmentladung das Emissionsspektrum des betreffenden Elementes erzeugt. Im Strahlengang befindet sich, in der Atomisierungseinheit, die zu analysierende Probe im Gaszustand, deren Atome im Bereich der Resonanzlinie absorbieren [229]. Die Intensität des Primärlichtes wird geschwächt und kann nach dem Lambert-Beerschen-Gesetz ausgewertet werden. Voraussetzung ist jedoch das Vorliegen einer möglichst linearen Kalibrationskurve für das betreffende Element. Trotz bekannter chemisch-physikalischer Störmöglichkeiten (Interferenzen, Matrixeffekte) zählt die AAS zu den leistungstärksten Elementspuren-Bestimmungsmethoden [230].

### 3.4 Rietveld-Methode

Aus einem Röntgenpulverdiffraktogramm kann in der Regel lediglich die Zellmetrik einer kristallinen Substanz berechnet werden. Es hat daher Bestrebungen zur Entwicklung von Methoden gegeben,

mittels derer weitergehende Aussagen möglich sind. Die nach Rietveld [231] benannte und ursprünglich für Neutronenpulverdaten entwickelte Methode ermöglicht die Interpretation von Beugungsprofilen aus Röntgenpulverdiffraktogrammen. Bei der Rietveld-Methode wird anstelle integrierter Reflexintensitäten jeder einzelne Meßpunkt des Beugungsprofils in der Ausgleichsrechnung zwischen den gemessenen Intensitäten und den aus einem Struktur- bzw. einem Phasenmodell berechneten Betragsquadrate der Strukturamplitude benutzt, um die Anzahl von Bestimmungsgleichungen zu erreichen. Nachdem die Methode 1977 an die Röntgenpulverdiffraktometrie adaptiert wurde [232], ist sie heute ein erfolgversprechender Weg, um aus Röntgenpulverdaten strukturelle Aussagen zu gewinnen. Voraussetzung für eine Rietveld-Analyse ist das Vorliegen eines genügend genau bekannten Strukturmodells, um eine Reflex- und Intensitätsverteilung simulieren zu können. Die notwendige Umrechnung der berechneten integrierten Intensitäten in simulierte Reflexe erfolgt meist mit einer Gauß-Lorentz-Mischfunktion, die als Pseudo-Voigt-Funktion bezeichnet wird [233]. Der winkelabhängige Gauß- bzw. Lorentzanteil sowie die Halbhöhenbreite werden mittels Peakparametern verfeinert. Weitere Parameter erlauben die Simulation von Textureffekten und des Untergrundes [234,235].

Die abschließende Bewertung einer Verfeinerung erfolgt mit Residualwerten (R-Werten). Sie sind ein Maß für die verbleibende Abweichung der berechneten von den gemessenen Daten. Neben dem aus der Röntgenbeugung an Einkristallen bekannten Bragg R-Wert existieren speziell für die Rietveld-Analyse entwickelte Residuen [231,233,236]. Neben der Strukturverfeinerung erlauben moderne Programmpakete eine quantitative Mehrphasenanalyse [237]. Eine Übersicht über experimentelle Möglichkeiten und Strategien für Datenaufnahmen findet man in Übersichtsartikeln [238] und der bisher einzigen Monographie [239].

## 3.5 Thermoanalytik

### 3.5.1 Thermogravimetrie

Die Thermogravimetrie (TGA: *Thermal Gravimetric Analysis*) beruht auf der Messung von Massenänderungen einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur, die in der Regel nach einem vorgegebenen Programm erhöht wird. Massenänderungen können aufgrund von Trocknung oder Dehydratationen, Zersetzung, Oxidation / Reduktion etc. auftreten [240,241].



### 3.5.2 Differenz-Thermoanalyse

Die Differenz-Thermoanalyse (DTA: *Difference Thermal Analysis*) ist eine Methode, bei der beim Aufheizen oder Abkühlen Temperaturdifferenzen zwischen der Probe und einer Referenzsubstanz, welche im untersuchten Temperaturbereich keine thermischen Effekte aufweist, gemessen werden [242]. Damit können sowohl endo-/exotherme physikalische Umwandlungen als auch chemische Reaktionen erfaßt werden. Auftretende Temperaturdifferenzen werden in Abhängigkeit von der Ofen- und Proben temperatur oder der Zeit (bei einem vorgegebenen Temperaturprogramm) registriert. Effekte die zu einem DTA-Signal Anlaß geben können sein: Oxidation / Reduktion, Dehydratation, Phasenumwandlungen, Kristallisation etc.

### 3.5.3 Dynamische Differenz-Kalorimetrie

Die Dynamische-Differenz-Kalorimetrie (DSC: *Differential Scanning Calorimetry*) ist der Differenz-Thermoanalyse verwandt. Bei der DSC werden jedoch Probe und Referenzsubstanz durch die individuelle Zufuhr von Wärme auf gleicher Temperatur gehalten und die dafür notwendige Wärmerate in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen [240]. Die DSC eignet sich insbesondere für quantitative Untersuchungen, da die Theorie im Unterschied zur TGA und DTA wesentlich exakter ausgebaut ist [243].

### 3.5.4 Wärmefluß-Differenz-Kalorimetrie

Ein Wärmefluß-Differenzkalorimeter (DCA: *Difference Calorimetric Analysis*) ist ein Zwillingsskalorimeter, das zur Messung von Reaktionswärmern und auf einem von Tian entwickelten Prinzip zur Bestimmung dissipierter Wärmeenergie beruht [244]. Die Probe wird dabei keinem Temperaturprogramm unterworfen sondern die Messung erfolgt bei isoperiboler Betriebsart, d.h. bei konstanter Umgebungstemperatur des Kalorimeters. Ferner müssen sowohl Probenraum als auch Eintragsvorrichtung thermostatiert werden. Die exo- bzw. endotherme Reaktionswärme erzeugt in einer Thermoelement-Meßkette eine kontinuierlich meßbare Thermospannung. Ist die Thermoelement-Meßkette in Differenz gegen eine Inertprobe (Referenz) geschaltet, so handelt es sich um ein Tian-

Calvet-Kalorimeter [245]. Die Kalibration eines Wärmefluß-Differenzkalorimeters erfolgt üblicherweise elektrisch. Meßgröße ist die spezifische Wärmeentwicklungsrate, aus der durch Bildung des Zeitintegrals die spezifische Wärmeentwicklung einer Reaktion berechnet werden kann. Die Nachweisgrenze thermischer Leistungen liegt bei modernen Hochleistungsgeräten in der Größenordnung von  $0.5 \mu\text{W}$ . Für die Untersuchung von Baustoffen (Zemente etc.) ist die DCA eine weit verbreitete Methode [246-250]. Eine Übersicht über Theorie und Instrumentierung geben Tachoire und Torra [251]. Einen Übersichtsartikel zur Anwendung der Wärmefluß-Differenz-Kalorimetrie gibt Wadsö [252].

### 3.6 Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) beruht auf der Anregung der zu untersuchenden Probe mit der Röntgenstrahlung eines im Röntgenbereich anregbaren schweren Elementes, wie z.B. Molybdän oder Rhodium. In der Probe wird durch die Bestrahlung die Emission eines für jedes Element sekundären Spektrums (Röntgenfluoreszenz-Strahlung) induziert [253]. Das sekundäre Spektrum weist keine Bremsstrahlung sondern ausschließlich das Spektrum der Eigenstrahlung auf. Die bei einer mehrelementigen Probe resultierende polychromatische Strahlung kann energiedispersiv (EDRFA) oder nach Beugung an einem Analysatorkristall wellenlängendispersiv (WDRFA) gemessen werden. Die Messung kann mittels Zählrohr, Szintillationsdetektor oder Halbleiterdetektor erfolgen. Die mittels RFA möglichen Nachweisgrenzen liegen im ppm-Bereich. Die RFA ist daher keine spurenanalytische Methode, bietet jedoch zahlreiche Vorteile für zerstörungsfreie Messungen. Prinzipiell lassen sich Elemente mit Ordnungszahlen zwischen  $Z = 5$  (Bor) und  $Z = 92$  (Uran) bestimmen [254]. Nach der Colby-Gleichung nimmt die Fluoreszenzquantenausbeute für K-Linien mit zunehmender Ordnungszahl zu, so daß für leichte Elemente die Empfindlichkeit geringer ist [255]. Prinzipiell besteht bei der RFA die Möglichkeit einer schnellen Mehrelementanalyse.

### 3.7 Rasterkraftmikroskopie

Mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM: *Atomic Force Microscopy*) lassen sich Wechselwirkungen zwischen einer Abtastspitze und einer Probenoberfläche aufgrund von elektrostatischen, van der

Waals-, Reibungs-, Kapillar- und magnetischen Kräften messen [256]. Bei der instrumentellen Konzeption ist hierzu die Probe auf einem Röhrenpiezoscanner montiert, der eine Bewegung der Probe in alle Raumrichtungen ermöglicht. Die Probe führt rasterförmige Bewegungen aus, während sich die Spitze (Si oder  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Keramik) entweder im physikalischen Kontakt mit der Probe oder freischwebend in geringem Abstand über der Probenoberfläche befindet [257]. Die Spitze ist am Ende eines Hebelarmes (Cantilever) montiert, der als Feder entsprechend dem Hooke'schen Gesetz ausgelenkt werden kann. Ein fokussierter Laserstrahl wird von der goldbedampften Rückseite (der Probe abgewandten Seite) des Cantilevers reflektiert und über einen Spiegel auf einen ortsempfindlichen Photodetektor geführt (Lichtzeigerprinzip). Die sich bei unterschiedlicher Bestrahlung ergebende Spannungsdifferenz zwischen den Segmenten der Photodiode dient als empfindlicher Nachweis für die Auslenkung des Cantilevers. Mit diesem Aufbau ist unter optimalen Bedingungen ein vertikales Auflösungsvermögen von 0.02 nm möglich, das durch die thermische Bewegung der Spitze limitiert ist [258]. Das laterale Auflösungsvermögen wird durch die Form der Spitze bestimmt. Mittels Rasterkraftmikroskopie können Realstrukturen abgebildet werden, da ein AFM-Bild im Vergleich zu Röntgen- oder Neutronenbeugungsdaten nicht das Ergebnis einer Mittelung über weite Bereiche mit einer großen Anzahl von Atomen ist, sondern ein zusammengesetztes Bild aus Datenpunkten, die getrennt und direkt an jedem einzelnen Atom gesammelt werden [259,260]. Messungen lassen sich an Luft, unter Vakuum und in Flüssigkeiten durchführen. Bei Messungen an Luft dominieren die durch kondensierte Atmosphärrillen hervorgerufenen Kapillarkräfte die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe [261]. Berechnungen zeigen, daß in diesen Probenumgebungen die über die Spitze auf die Probe ausgeübte Kraft im Bereich von 1 nN bis 10 pN liegt [262,263]. Die Kraftmikroskopie ist daher eine minimalinvasive Methode.

### 3.8 Gasadsorption

Die nach dem volumetrischen Prinzip funktionierende Gasadsorption dient zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche sowie des Anteils an Nano-, Mikro- und Mesoporen einer Probe [264]. Durch Messen der adsorbierten Menge eines definierten Gases in Abhängigkeit vom relativen Druck bei konstanter Temperatur erhält man eine Kurve, die als Adsorptionsisotherme bezeichnet wird. Der Druck wird im allgemeinen auf den Sättigungsdampfdruck der Dampfphase bezogen. Als Gas wird ein inertes Molekül wie z.B.  $\text{N}_2$  benutzt, um eine Reaktion mit der Probe weitgehend zu vermeiden

und eine gleichmäßige Adsorption zu gewährleisten [265]. Da Gase wie Kr oder Xe geringere Sättigungsdampfdrücke besitzen, lassen sich mit Edelgasen mit hoher Genauigkeit kleine Oberflächen ( $< 1\text{m}^2/\text{g}$ ) messen. Für den Fall einer Multischichtadsorption haben Brunauer, Emmett und Teller [266] sowohl aus einem gaskinetischen als auch aus einem statistischen Modell die nach ihnen genannte BET-Theorie entwickelt, mittels derer eine Auswertung verschiedener Typen von Adsorptionsisothermen möglich ist. Die BET-Theorie gilt im Bereich  $0.05 < p/p_0 < 0.3$ , mit  $p$  und  $p_0$  als aktuellem bzw. Sättigungsdampfdruck des Gases. Voraussetzung ist die genaue Kenntnis des spezifischen Oberflächenbedarfs des Sondenmoleküls. Weitere z.T. erheblich kompliziertere Ansätze als die BET-Theorie sind zur Auswertung von Adsorptionsisothermen entwickelt worden [267].

### 3.9 Elektronenstrahlverfahren

Elektronenstrahlverfahren sind analytische oder bildgebende Methoden, bei der eine Probenoberfläche mit einem energiereichen Elektronenstrahl beschossen wird. Als Signalarten lassen sich rückgestreute, Sekundär- und Augerelektronen, Röntgenfluoreszenz sowie Photonen unterschiedlicher Energien erzeugen [268]. Wird der Elektronenstrahl zeilenweise über die Probe geführt und, am Ende einer Zeile, jeweils um ein definiertes Inkrement versetzt, so handelt es sich um eine Rastermethode. Beim Rasterelektronenmikroskop erhält man mit Hilfe rückgestreuter Sekundärelektronen Bilder mit hoher Tiefenschärfe [269]. Eine semiquantitative Analyse ist möglich, sofern ein Zusatzgerät zur energiedispersiven Röntgenanalyse eingesetzt wird.

Bei der Elektronenstrahlmikrosonde wird die Röntgeneigenstrahlung der Probenatome angeregt. Wird diese mittels Analysatorkristallen und hochempfindlichen Detektoren wellenlängendispersiv gemessen, so sind sehr genaue quantitative Analysen möglich [270]. Bei beiden Methoden befindet sich die Probe i.d.R. im Vakuum und muß mit einer leitfähigen Schicht (Gold, Graphit) bedampft werden, um statische Aufladungen zu vermeiden.

### 3.10 Laser-Granulometrie

Die Laser-Granulometrie dient zur Korngrößenbestimmung eines Pulvers. Die Probe wird dabei mit monochromatischem Licht bestrahlt. In Abhängigkeit von der vorliegenden Partikelgrößenverteilung

wird mit einem Mehrelement-Fotodetektor ein charakteristisches Beugungs-bild erhalten [271]. Eine Partikelgrößenbestimmung wird meist als Anzahl-Histogramm dargestellt.

## 4 Charakterisierung der Pulver- und Flüssigkeitskomponente kommerzieller Zinkphosphatzemente

### 4.1 Charakterisierung der Pulverkomponente

Bei der Klinkerpräparation wird das Ausgangspulver (ZnO, MgO, CaF<sub>2</sub> und Feldspatmehl) mit Wasser zu einer homogenen Paste angerührt, in Schamotteröhren gefüllt und bei 1200-1400°C für 8 bis 24 Stunden zu einem festen Klinker gebrannt [272]. Nach dem Abkühlen werden die Schamotteröhren zerschlagen und das Pulver wiederholt bei 800-900°C gebrannt, um definierte Korngrößen und -verteilungen zu erzielen [272]. Aufgrund der hohen Brandtemperaturen können Festkörperreaktionen erwartet werden, die zur Bildung von Mischkristallen führen. Daher wurden die Pulver röntgenographisch untersucht und die kristallinen Phasen mit der Rietveld-Methode verfeinert.

Die Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse sowie der Oberflächen- und Korngrößenbestimmung kommerzieller Pulver sind in Tabelle 4.1-1 angegeben. Der Hauptbestandteil des Pulvers ist Zinkoxid (Tab. 4.1-1). Der Zusatz weiterer Oxide (z.B. MgO) sowie Feldspatmehl dient zur Beeinflussung der rheologischen Eigenschaften beim Anmischen der Zementpaste sowie zur Optimierung der mechanischen Eigenschaften [272]. Der Zusatz von Calciumfluorid soll zur Fluorierung der Hydroxylapatitkomponente in Zahnschmelz und Dentin dienen, um eine höhere Kariesresistenz durch Reduktion der Säurelöslichkeit zu erzielen. Typisch für alle untersuchten Pulver ist neben ähnlichem Chemismus eine sehr kleine spezifische Oberfläche, die für alle untersuchten Pulver unter 1 m<sup>2</sup>/g liegt. Die mittleren Korngrößen liegen in einem engen Bereich zwischen 2.19 und 4.48 µm.

Die zur Herstellung des Zementpulvers erreichten Sintertemperaturen und die Dauer des Prozesses lassen eine Mischkristallbildung insbesondere zwischen den Hauptbestandteilen ZnO und MgO erwarten, da die Ionenradien sehr ähnlich sind. Nach Shannon [273] betragen die Ionenradien für Mg<sup>[4]</sup>: 0.57 Å, Mg<sup>[6]</sup>: 0.72 Å, Zn<sup>[4]</sup>: 0.6 Å und Zn<sup>[6]</sup>: 0.74 Å. Das binäre System MgO-ZnO ist einfach eutektisch [274]. MgO kristallisiert im NaCl-Gitter und die Kationen werden oktaedrisch von Sauerstoff koordiniert. Nach Rahgavan et al. beträgt die Löslichkeit von ZnO in MgO ca. 25 mol% bei 900°C und 39 mol% bei 1600°C [275]. Diese Werte sind konsistent mit der früher gefundenen Löslichkeit von ZnO in MgO, die bei 1300°C 32 mol% [276] bzw. 35 mol% betragen soll [277]. Die Löslichkeit von MgO in ZnO ist hingegen wesentlich geringer und wurde in der Literatur lange kontrovers diskutiert. Kondrashev und Omelchenko berechneten die Löslichkeit von MgO in ZnO

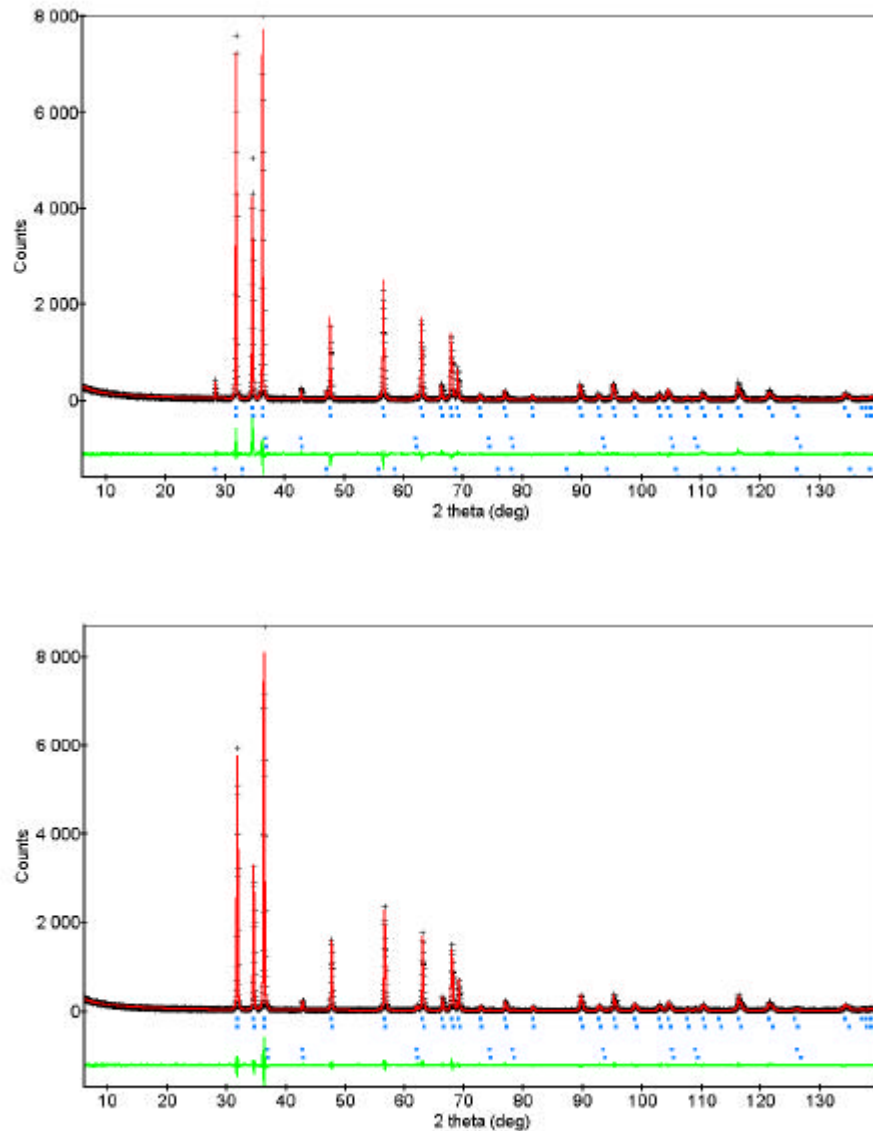
bei 1100°C und 1300°C zu 12 mol% bzw. 16 mol% [277]. Abweichend davon wurde von anderen Autoren eine bedeutend niedrigere Löslichkeit von MgO in ZnO gefunden, die bei 920°C, 1000°C, 1205°C und 1300°C 3.4 mol% [275], 3.5 mol% [275], 3 mol% [278] bzw. 4 mol% [276] betragen soll. Aufgrund der verwendeten Meßmethodik (Aktivitätsbestimmungen mittels festkörpergalvanischer Zellen) erscheinen die Resultate der letzteren Arbeiten wahrscheinlicher [275,276,278].

**Tab. 4.1-1** Ergebnisse der RFA-Analyse, Oberflächen- sowie Korngrößenbestimmung der Pulverkomponenten kommerzieller Zinkphosphatzemente. Harvard (a) und (b): normal- bzw. schnellhärtend

Gehalt [Masse%]	Tenet	Fixodont	Flecks	Protemp	Harvard (a)	Harvard (b)
ZnO	83.26	88.23	82.35	79.02	80.62	87.74
MgO	11.32	10.65	11.43	-	11.53	9.64
SiO <sub>2</sub>	2.24	0.10	2.13	11.36	2.74	1.82
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.41	-	1.12	8.89	0.76	0.44
CaF <sub>2</sub>	1.53	0.07	1.39	0.06	4.03	-
CuO	0.03	0.03	1.13	-	-	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.13	0.85	-	-	-	-
K <sub>2</sub> O	-	-	-	0.38	0.29	0.13
CaO	-	0.07	0.39	-	-	0.19
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.07	-	-	0.15	0.03	0.01
Na <sub>2</sub> O	0.01	-	0.06	0.14	-	0.03
Spez. Oberfl. [m <sup>2</sup> /g]	0.72	0.99	0.32	0.57	0.43	0.80
∅ Korngrösse [µm]	2.19	2.80	4.46	3.51	4.48	3.06

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Röntgenfluoreszenzanalyse wurden in den Röntgenpulverdiffraktogrammen dominierende Reflexe der Zinkitphase gefunden. Für die Periklasphase wurden in allen Fällen nur schwache Intensitäten gefunden. (Abb. 4.1-1). Reflexe von kristallinem Calciumfluorid konnten nicht in allen Fällen gefunden werden. Die Besetzungsfaktoren von Mg und Zn konnten für die Periklasphase nicht verfeinert werden, da aufgrund niedriger Intensitäten nur wenige Meßpunkte vorlagen und eine Freigabe der Parameter nicht möglich war. Für den stärksten Pe-

riklasreflex wurde daher über graphische Kontrolle die beste Anpassung gesucht. In Übereinstimmung mit dem Phasensystem und den eingesetzten Sintertemperaturen der Pulverkomponente wurde für die konvergierte Verfeinerung ein minimaler  $R_{\text{Bragg}}$ -Wert von 5.39 % für Periklas der Stöchiometrie  $\text{Mg}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}$  erhalten.



**Abb. 4.1-1** Rietveldverfeinerung der Pulverkomponente von Harvard (a) (oben) und Harvard (b) (rechts)

Die Stöchiometrie der Zinkitphase konnte hingegen verfeinert werden. Für die Koordination von Magnesium in ZnO ist zu beachten, daß neben einer Besetzung des tetraedrisch koordinierten Zn-Platzes sowohl freie tetraedrische als auch oktaedrische Lücken besetzt werden können. Für eine



ausschließliche Besetzung des Zn-Platzes, bzw. der freien Tetraeder- und Oktaederlücken resultierten in der Verfeinerung negative isotrope Temperaturfaktoren. Zu-dem entsprach die Stöchiometrie der verfeinerten Zinkitphasen nicht den akzeptierten Löslichkeiten im binären System und lag zwischen  $\text{Zn}_{0.84}\text{Mg}_{0.16}\text{O}$  und  $\text{Zn}_{0.88}\text{Mg}_{0.12}\text{O}$ . Von den realisierbaren Kationenverteilungen im Wurtzitgitter wurden für alle Pulver die signifikant niedrigsten Residualwerte für eine Mischbesetzung sowohl des tetraedrisch koordinierten Zn-Platzes als auch der freien Tetraederlücke erhalten. Nach Konvergenz der Verfeinerungen lagen die  $R_{\text{wp}}$ -Werte sowie die  $R_{\text{Bragg}}$ -Werte für die  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ -Mischkristalle zwischen 13.18 und 14.83 % bzw. 1.91 und 5.42 %. Die Verfeinerungen ergaben plausible Bindungsabstände (1.971(2) bis 1.998(1) Å für Mg/Zn-O) und niedrige isotrope Temperaturfaktoren ( $< 1.0 \text{ \AA}^2$  für Mg/Zn und  $< 2.5 \text{ \AA}^2$  für O). Es ist anzunehmen, daß die, auch bei hohen Temperaturen, geringe Löslichkeit von MgO in ZnO auf die ausschließliche Besetzung der Tetraederplätze durch Mg zurückzuführen ist. Die verfeinerten Stöchiometrien sowie die quantitativen Phasengehalte und die Zellmetriken der Zinkitphasen sind in Tabelle 4.1-2 dargestellt.

Da in der Literatur bisher keine Rietveldverfeinerungen der kristallinen Phasen vorgestellt worden sind, ist wiederholt berichtet worden, daß das Pulver ein Gemisch von ZnO und MgO im Masseverhältnis 9:1 sei [16]. Nach den vorliegenden Untersuchungen trifft dies nur nach der Elementanalyse zu, sofern der Mg und Zn-Gehalt als Oxid angegeben wird. Die Rietveldverfeinerungen zeigen hingegen, daß die Mischkristallbildung unbedingt zu berücksichtigen ist, und daß der quantitative Phasengehalt an  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  deutlich über 90 Masse% liegt.

Eine Gitterkonstantenbestimmung mittels Einkristalldiffraktometrie ist genauer als die mittels Röntgenpulverdiffraktometrie. Daher ist ein Vergleich der Zellvolumina nicht vorgenommen worden.

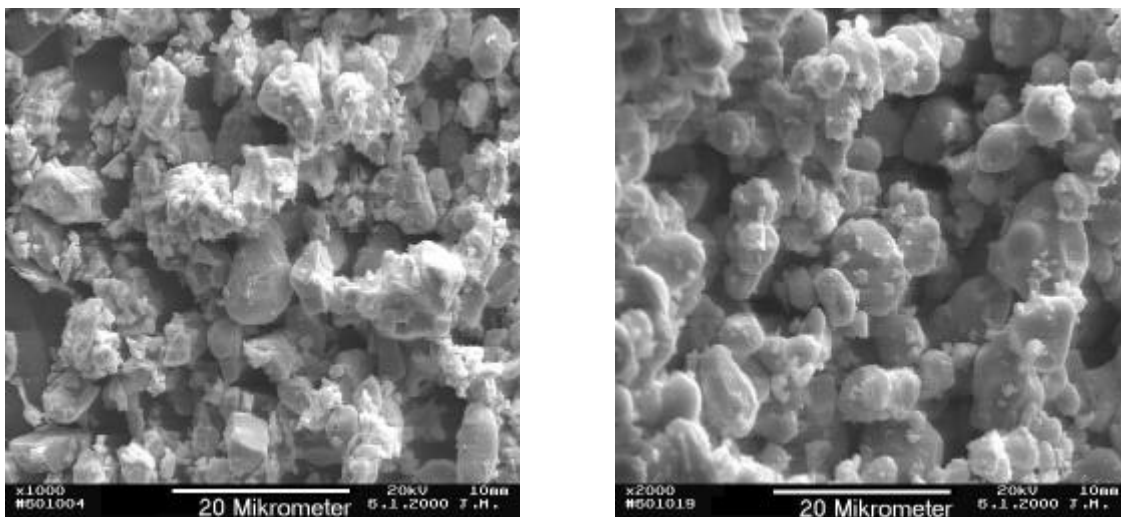
Neben dem Chemismus und der spezifischen Oberfläche des Pulvers beeinflusst die Kornform der  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ -Mischkristalle die Reaktivität gegenüber der Zementflüssigkeit. Ein hoher Anteil der monoterminierten polaren (001)-Fläche führt dabei zu einer höheren Reaktivität, da die polare Fläche wesentlich rascher von Brønsted-Säuren angegriffen wird als die gemischt terminierte (100)-Fläche [279,280]. Die Sintertemperaturen der Zementpulver liegen weit unterhalb der Schmelztemperaturen der Oxide MgO und ZnO. Die Kornform nach der Hochtemperaturbehandlung sollte daher durch die vom Herstellungsprozeß abhängige Kornform der reinen Oxide vorgegeben sein. In der Grundstoffindustrie erfolgt die Herstellung von ZnO meist über den "französischen" oder den "amerikanischen Prozeß" [281]. Die so erhaltenen ZnO-Kristalle haben einen hexagonal prismatischen Habitus und einen geringen (001)-Flächenanteil [282].

**Tab. 4.1-2** Ergebnisse der quantitativen Rietveld-Analyse kommerzieller Pulverkomponenten. () und []: tetraedrisch koordinierter Zn-Platz bzw. freie Tetraederlücke

	Phase und Stöchiometrie	Gehalt [Masse%]	Gitterkonstanten Der Zinkitphase [Å]
Tenet	$(\text{Zn}_{0.94}\text{Mg}_{0.04})[\text{Mg}_{0.02}]\text{O}$	$95.72 \pm 1.85$	$A = b = 3.2535(1)$
	$\text{Mg}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}$	$4.28 \pm 0.13$	$c = 5.1961(1)$
Fixodont	$(\text{Zn}_{0.97}\text{Mg}_{0.02})[\text{Mg}_{0.01}]\text{O}$	$97.67 \pm 1.05$	$A = b = 3.2542(1)$
	$\text{Mg}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}$	$1.40 \pm 0.18$	$c = 5.1948(1)$
	$\text{CaF}_2$	$0.93 \pm 0.18$	
Flecks	$(\text{Zn}_{0.96}\text{Mg}_{0.02})[\text{Mg}_{0.02}]\text{O}$	$94.88 \pm 1.23$	$A = b = 3.2534(1)$
	$\text{Mg}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}$	$2.13 \pm 0.75$	$c = 5.1953(1)$
	$\text{CaF}_2$	$3.11 \pm 0.42$	
Protemp	$(\text{Zn}_{0.98}\text{Mg}_{0.01})[\text{Mg}_{0.01}]\text{O}$	$96.23 \pm 0.97$	$a = b = 3.2537(1)$
	$\text{Mg}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}$	$4.28 \pm 0.13$	$c = 5.1960(1)$
Harvard (a)	$(\text{Zn}_{0.94}\text{Mg}_{0.05})[\text{Mg}_{0.01}]\text{O}$	$92.75 \pm 1.44$	$a = b = 3.2536(1)$
	$\text{Mg}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}$	$2.90 \pm 0.21$	$c = 5.1959(1)$
	$\text{CaF}_2$	$4.35 \pm 0.33$	
Harvard (b)	$(\text{Zn}_{0.95}\text{Mg}_{0.03})[\text{Mg}_{0.02}]\text{O}$	$95.14 \pm 1.09$	$a = b = 3.2535(1)$
	$\text{Mg}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}$	$4.86 \pm 0.22$	$c = 5.1961(1)$

Eine Gitterkonstantenbestimmung mittels Einkristalldiffraktometrie ist genauer als die mittels Röntgenpulverdiffraktometrie. Daher ist ein Vergleich der Zellvolumina nicht vorgenommen worden.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von ZnO, das in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen hat, ist die Abscheidung von ZnO aus der Dampfphase [283]. Ein Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, daß der Anteil der (001)-Fläche durch Variation der Syntheseparameter gezielt eingestellt werden kann. Aus der Dampfphase abgeschiedenes ZnO wird bereits für die meisten kommerziellen Zinkphosphatzemente verwendet. So findet man in der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme der Pulverkomponente von Harvard (b) plättchenförmige Körner mit dominierendem (001)-Flächenanteil. Im Pulver des reaktionsträgeren Harvard (a) findet man differierende Kornformen. Die Körner liegen als irreguläre Polyeder vor (Abb. 4.1-3).



**Abb. 4.1-3** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Pulver von Harvard (a) und (b) (links bzw. rechts)

## 4.2 Charakterisierung der Flüssigkeitskomponente

Die Flüssigkeitskomponente besteht aus Orthophosphorsäure mit Konzentrationen zwischen 45 und 60 Masse% (8.35 – 15.31 m) [16]. Orthophosphorsäure ist eine mittelstarke drei-basige Säure mit den  $pK_s$ -Werten  $pK_s(I) = 2.16$ ,  $pK_s(II) = 7.20$  und  $pK_s(III) = 12.32$  [284]. Die Konzentrationen kommerzieller Flüssigkeiten und der Massenanteil an zugegebenen Metallen ist in Tab. 4.2-1 aufgeführt.

**Tab. 4.2-1** Konzentration kommerzieller Flüssigkeiten und Additive (Angaben in Masse %). a: nach Herstellerangaben (Konzentrationen z.T. ausweisungspflichtig nach Medikamentengesetz)

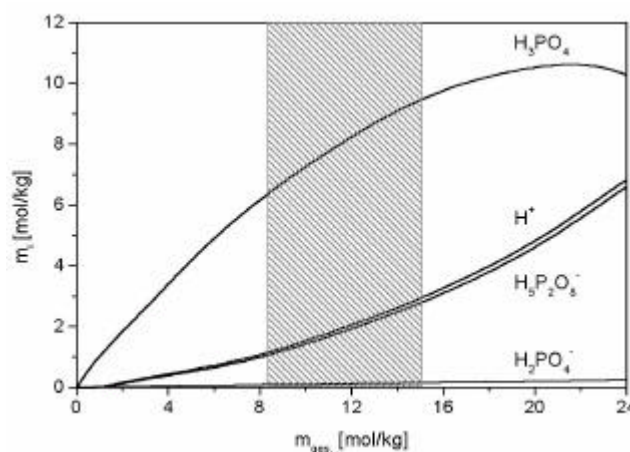
	Tenet	Fixodont	Flecks	Prottemp	Harvard(a)	Harvard(b)
$H_3PO_4^a$	60.00	55.00	50.00	45.00	50.00	50.00
$H_2O^a$	34.74	38.92	40.96	45.20	44.37	45.25
Al	2.24	2.47	3.61	3.59	2.56	2.49
Zn	3.02	3.61	5.43	6.21	3.07	2.26

Die detaillierte Speziation halbkonzentrierter Orthophosphorsäure ist lange kontrovers diskutiert worden. Elmore et al. [285] stellten erstmalig ein Speziationsmodell vor, das die gemessenen  $H_2O$ -Aktivitäten jedoch nur bis zu einer Molalität von 10 mol/kg korrekt wiedergeben konnte. Neben der

molekularen bzw. ionischen Spezies  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  wurde dabei die Existenz der dimeren Spezies  $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8$  und ihrer dissoziierten Form  $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$  angenommen. Das Dimer  $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8$  wird durch eine intramolekulare Wasserstoffbrücke stabilisiert und kann dargestellt werden als  $(\text{OH})_2\text{OPO} \cdot \cdot \text{H} \cdot \cdot \text{OPO}(\text{OH})_2$ . In später entwickelten Modellen wurde vorgeschlagen, daß der zweite Virialkoeffizient für die Wechselwirkung zwischen ionischen und molekularen Spezies in Orthophosphorsäure unabhängig von der Ionenstärke ist [286]. Die korrekte Vorhersage der osmotischen Koeffizienten gelang damit jedoch nur bis zu einer Molalität von 6.0 mol/kg. Mit korrigierten Aktivitätskoeffizienten konnte mit diesem Modell später eine gute Anpassung bis zu einer Molalität von 10.0 mol/kg erzielt werden [287]. Erst 1996 konnte Jiang [288] das heute akzeptierte Speziationsmodell für Orthophosphorsäure aufstellen. Unter Berücksichtigung der ersten Dissoziationsstufe und der Annahme, daß der zweite Virialkoeffizient für die Wechselwirkung zwischen ionischen und molekularen Spezies von der Ionenstärke abhängt, gelang die korrekte Vorhersage der experimentell gefundenen  $\text{H}_2\text{O}$ -Aktivitäten bis zu einer Molalität von 24 mol/kg. Nach Jiang liegen zwei Gleichgewichte vor



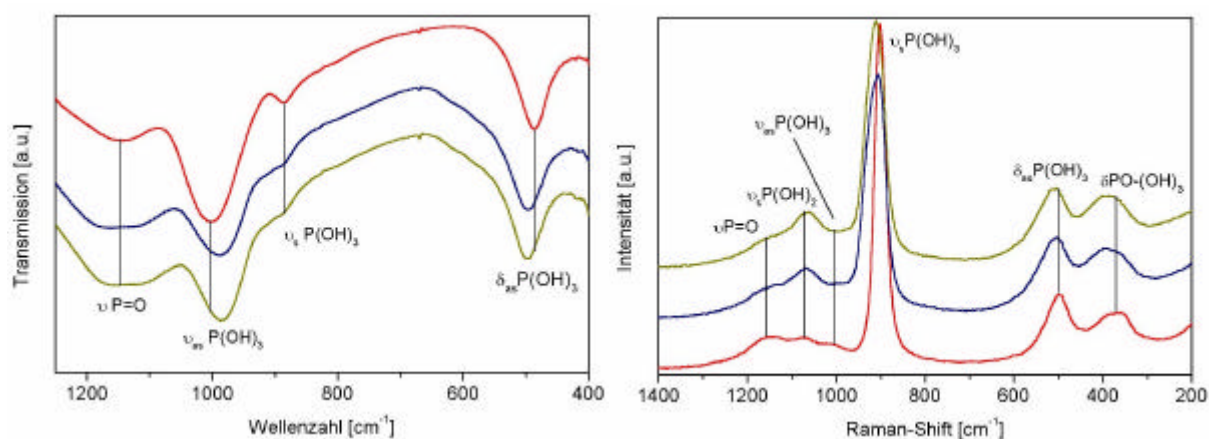
Die Speziation nach dem Jiang-Modell ist in Abb. 4.2-1 dargestellt (in Abhängigkeit von der Gesamtmolalität). Aufgrund der hydrolytischen Instabilität der P-O-P-Bindung können in Orthophosphorsäure bis zu einer Konzentration von 24 mol/kg keine Polymere gebildet werden. Mit zunehmender Konzentration kommt es daher zur Ausbildung der wasserstoffverbrückten, dimeren Spezies  $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$ .



**Abb. 4.2-1** Molalitäten molekularer und ionischer Spezies in Orthophosphorsäure bei 298 K

Der für die Flüssigkeitskomponente von Zinkphosphatzement relevante Konzentrationsbereich ist in Abb. 4.2-1 schraffiert dargestellt. Die molekulare undissoziierte Spezies  $\text{H}_3\text{PO}_4$  dominiert und liegt nach schwingungsspektroskopischen Untersuchungen mit der Symmetrie  $C_{3v}$  ( $3m$ ) vor [289,290]. Ferner ist die dimere ionische Spezies  $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$  zu berücksichtigen. Monomeres  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  tritt nur in sehr geringen Konzentrationen auf.

Es ist lange bekannt, daß Aluminium mit Orthophosphorsäure Komplexe bildet [291,292]. Mittels  $^{27}\text{Al}$  sowie  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektroskopie und kombinierten molekulardynamischen Simulationen gelang Mortlock et al. die Aufklärung der Stöchiometrie und Struktur der Aluminophosphatkomplexe für molare P/Al-Verhältnisse zwischen 0.1 und 20 [293,294]. Dieser Konzentrationsbereich ist für die Flüssigkeiten kommerzieller Zinkphosphatzemente relevant. Den Untersuchungen zufolge liegen in wässriger Lösung mit  $\text{pH} < 5$  die Komplexe  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{H}_3\text{PO}_4)]^{3+}$ ,  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{H}_3\text{PO}_4)_n]^{m+}$  (mit  $n \geq 2$  und unbestimmten  $m$ ),  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{H}_2\text{PO}_4)]^{2+}$  und  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]^+$  vor. Demnach findet keine koordinative Chelatbindung des dimeren  $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$  statt, und es muß eine Dissoziation der intramolekularen Wasserstoffbrücke angenommen werden. Zink bildet in Orthophosphorsäure keine Komplexe und liegt molekular als  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  vor [295]. Mortlock et al. konnten mittels NMR-Spektroskopie die Bindungsstellen zwischen Metallzentrum und Phosphatspezies nicht eindeutig klären. Daher wurden eigene schwingungsspektroskopische Untersuchungen vorgenommen.



**Abb. 4.2-2** Unpolarisierte Infrarot- (links) und Ramanspektren (rechts) a) reiner Orthophosphorsäure der Konzentration 50 Masse% (rot), b) entspricht a) + 3 Masse% Aluminium (blau), c) kommerzieller Flüssigkeit von Harvard(a) (gelb)

Betrachtet man die drei OH-Gruppen des  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Moleküls als Punktmassen, und trennt damit die  $\text{PO}_4$ -Gerüstschwingungen ab, so entspricht dies einer Entkopplung der OH-Schwingungen. Für das  $\text{PO}_4$ -Gerüst resultiert eine  $\text{C}_{3v}$  Symmetrie und für die irreduzible Darstellung erhält man  $\Gamma_{\text{vib.}}(\text{C}_{3v}) = 3\text{A}_1 + 3\text{E}$ . Beide Rassen sind Raman- und infrarotaktiv. Die Normal-schwingungen verteilen sich dann wie folgt auf die Schwingungsrassen:  $\nu_1(\text{A}_1) = \nu_s\text{P}(\text{OH})_3$ ,  $\nu_2(\text{A}_1) = \nu\text{P}=\text{O}$ ,  $\nu_3(\text{A}_1) = \delta_s\text{P}(\text{OH})_3$ ,  $\nu_4(\text{E}) = \nu_{\text{as}}\text{P}(\text{OH})_3$ ,  $\nu_5(\text{E}) = \delta_{\text{as}}\text{P}(\text{OH})_3$  und  $\nu_6(\text{E}) = \delta\text{OP}(\text{OH})_3$ . Für die Zuordnung der Rassen zu den experimentell gefundenen Wellenzahlen gilt im Bereich der Streck-schwingungen:  $\nu\text{P}=\text{O} = 1178 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{as}}\text{P}(\text{OH})_3 = 1006 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_s\text{P}(\text{OH})_3 = 890 \text{ cm}^{-1}$ . Für die Deformationsschwingungen gilt aufgrund einer zufälligen Entartung  $\delta_s\text{P}(\text{OH})_3 = \delta_{\text{as}}\text{P}(\text{OH})_3 = 500 \text{ cm}^{-1}$  und  $\delta\text{OP}(\text{OH})_3 = 376 \text{ cm}^{-1}$  [289,290]. Neben  $\text{H}_3\text{PO}_4$  tritt auch  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  als Ligand auf und es kann eine spektrale Aktivität der  $\nu_s\text{P}(\text{OH})_2$ -Mode bei  $1078 \text{ cm}^{-1}$  erwartet werden.

Die Infrarotspektren reiner und mit Zink (3 Masse%) modifizierter Orthophosphorsäure waren identisch. Wird lediglich Aluminium zu einer reinen Säure zugegeben, so erhält man ein Infrarotspektrum, das dem einer kommerziellen Flüssigkeit gleicht (Abb. 4.2-2). Die Bildung der Aluminophosphatkomplexe führt zu einer Blauverschiebung der Deformationsschwingungen. Die asymmetrische Streck-schwingung wird hingegen rotverschoben. Diese Beobachtungen lassen bereits auf die Komplexbildung schließen. Die Bindungsstelle zum Metallzentrum läßt sich über eine Betrachtung der Phosphorylbande ( $\nu\text{P}=\text{O}$ ) erkennen, die im Fall der mit Aluminium modifizierten Säure und der kommerziellen Flüssigkeit eine deutliche Verbreiterung zeigt. In den Ramanspektren erkennt man analoge Veränderungen. Zusätzlich findet man hier eine signifikante Intensität für die  $\nu_s\text{P}(\text{OH})_2$ -Bande der ionischen Spezies  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Aus den Infrarot- und Raman-Spektren kann gefolgert werden, daß die Liganden  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  über die Phosphorylgruppe ( $\text{P}=\text{O}$ ) an das Aluminiumzentrum gebunden sind.

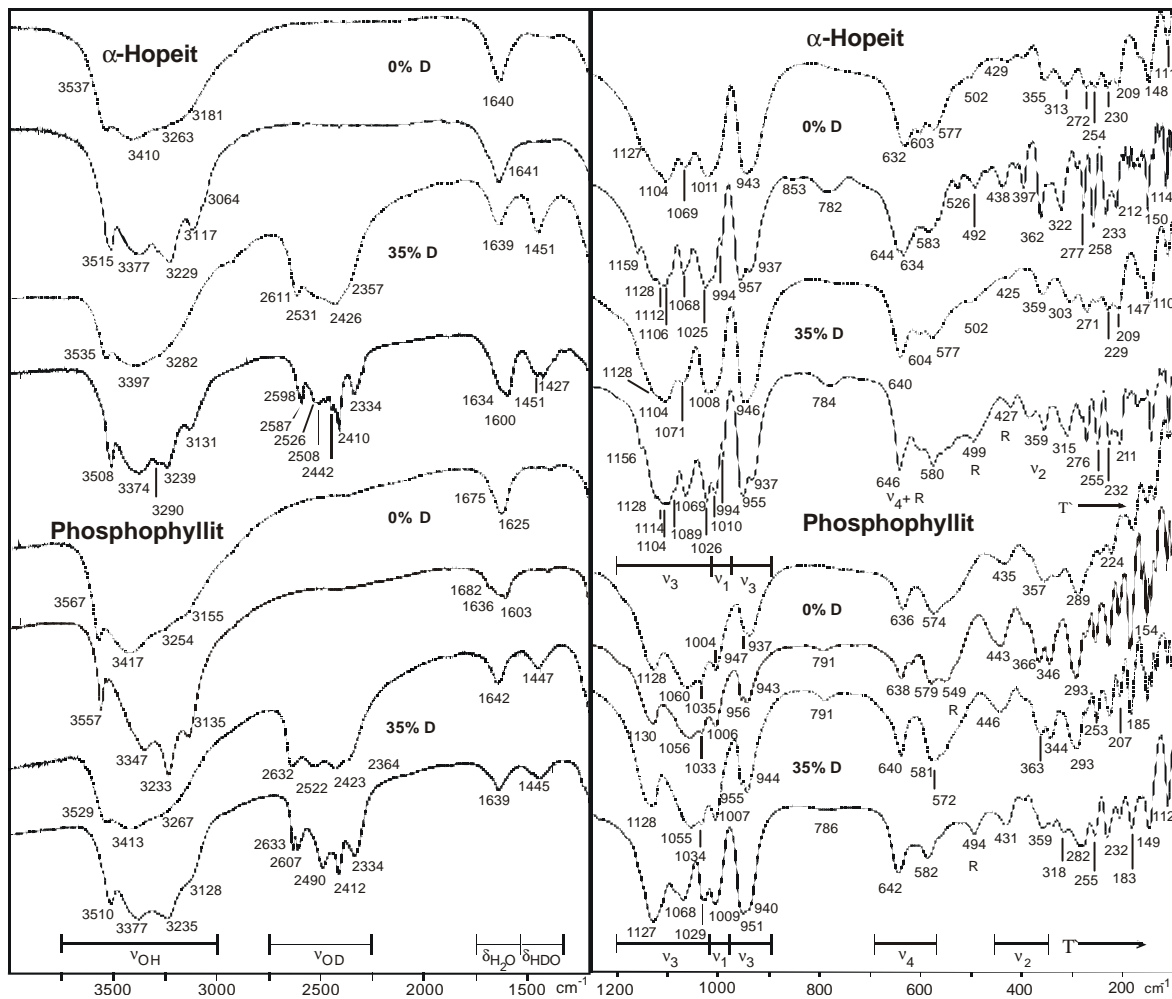
## 5. Schwingungsspektroskopische Analyse von $\alpha$ -Hopeit und Phosphophyllit

Die schwingungsspektroskopische Untersuchung der topologisch ähnlichen Phasen  $\alpha$ -Hopeit und Phosphophyllit dient als Grundlage zur Spektrendiskussion der in-situ-Untersuchungen zur Abbinde-reaktion. Die gruppentheoretische Analyse für  $\alpha$ -Hopeit ergibt 297 optische Moden für das Zent-

rum der Brillouinzone, d.h. zum Wellenvektor  $\vec{q} \approx 0$ . Für die irreduzible Darstellung gilt  $\Gamma_{\text{vib.}}(\alpha\text{-Hopeit})$ :  $39A_g + 36B_{1g} + 39 B_{2g} + 36 B_{3g} + 36 A_u + 38 B_{1u} + 35 B_{2u} + 38 B_{3u}$ . Von diesen Moden sind 150 Raman-, 111 Infrarot- und 36  $A_g$ -Moden inaktiv. Für die inneren Schwingungen der  $\text{PO}_4$ -Tetraeder und der Wassermoleküle erhält man 63 bzw. 43 aktive Moden. Für Phosphophyllit erhält man nach der gruppentheoretischen Analyse 147 optische Moden für das Zentrum der Brillouinzone. Den inneren Schwingungen der  $\text{PO}_4$ -Tetraeder sind 36 und den inneren Schwingungen der Wassermoleküle sind 24 aktive Moden zuzuordnen. Die Strukturen von  $\alpha$ -Hopeit und Phosphophyllit sind azentrisch. Nach dem Alternativ-Verbot zeigen daher die Raman-Moden  $u$ -Symmetrie und die Infrarot-Moden  $g$ -Symmetrie.

Die vollständigen Faktorgruppenanalysen sowie die Synthesevorschriften für  $\alpha$ -Hopeit und Phosphophyllit befinden sich im Anhang A.

Im Bereich der Wasserbanden (Abb. 5-1) findet man bei 295 K im Infrarotspektrum der protonierten Phosphate neben unspezifischen Banden eine aufgelöste O-H – Streckschwingung bei  $3537 \text{ cm}^{-1}$  ( $\alpha$ -Hopeit) bzw.  $3567 \text{ cm}^{-1}$  (Phosphophyllit), die auf ein stark gebundenes Wassermolekül schließen läßt. Die spektrale Aktivität der Deformationsschwingung zeigt, daß es sich bei beiden Verbindungen um echte Hydrate handelt. Bei 133 K sind die Banden besser aufgelöst und man erkennt im O-H–Streckschwingungsbereich vier bis fünf Gruppen vergleichbarer O-H–Bindungsstärken. Die mit 35% partiell deuterierten Phosphate weisen im O-D–Streckschwingungsbereich eine vergleichbare Bandensignatur auf (Abb. 5-1). Eine Überlagerung mit adsorptivem Wasser kann daher ausgeschlossen werden. Die Zuordnungen im Bereich der Streck- und Deformationsschwingungen der  $\text{PO}_4$ -Tetraeder wurden nach den Arbeiten von Miller [222,223] für die Infrarot- und Ramanspektren vorgenommen (Abb. 5-1). In den Strukturen von  $\alpha$ -Hopeit und Phosphophyllit ist ein kristallographischer  $\text{PO}_4$ -Tetraeder vorhanden. Nach Hill und Jones [83] betragen die P-O–Bindungslängen im  $\alpha$ -Hopeit für O(4): 1.516, O(5): 1.520, O(6): 1.535 und O(7): 1.569 Å. Die P-O–Bindungslängen im Phosphophyllit betragen für O(3): 1.524, O(4): 1.508, O(5): 1.534 und O(6): 1.572 Å [98]. Nach Baur [71] lassen sich für  $\text{PO}_4$ -Tetraeder Verzerrungsindizes berechnen, um bevorzugte Verzerrungen über Bindungswinkel oder –längen anzuzeigen. Für beide Strukturen erhält man Indizes von Null, ein typischer Wert für Orthophosphate mit ausschließlicher Eckenverknüpfung der  $\text{PO}_4$ -Tetraeder [71]. Die symmetrische Streckschwingung ( $\nu_1$ ) tetraedrischer Systeme ( $\text{XO}_4^{n-}$ ) weist im Infrarotspektrum eine sehr geringe Aufspaltung zwischen transversal und longitudinal optischen Phononen auf und eignet sich qualitativ als Verzerrungsindikator [296].

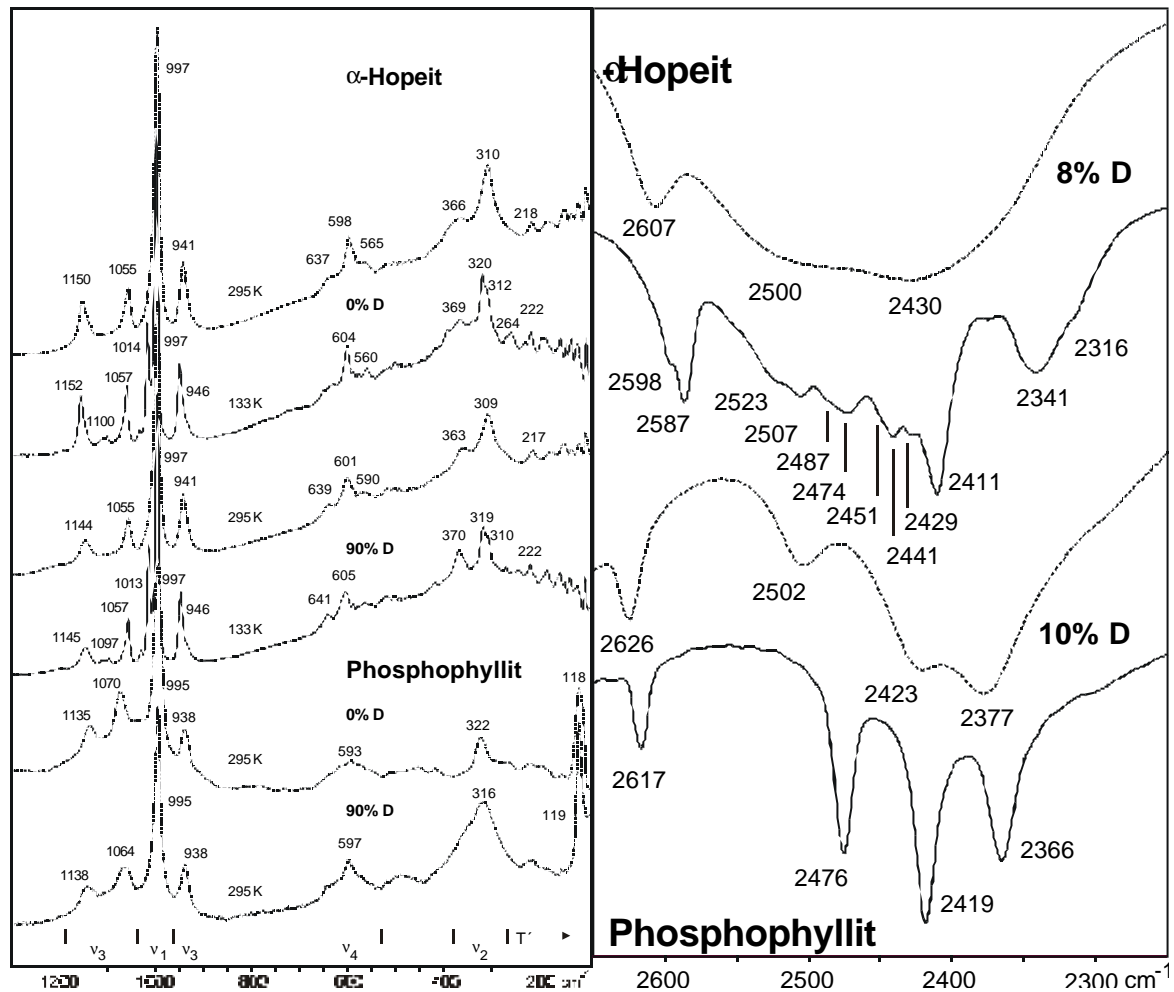


**Abb. 5-1** Infrarot- (links) und Ramanspektren (rechts) von  $\alpha$ -Hopeit und Phosphophyllit ( $\cdot \cdot$  295 K, - 133 K)

In Übereinstimmung mit den verschwindenden, aus den Bindungslängen berechneten Verzerrungsindizes treten intensitätsschwache  $\nu_1$ -Banden in den Infrarotspektren auf. Die Banden der asymmetrischen Streckschwingung ( $\nu_3$ ) der  $\text{PO}_4$ -Tetraeder reichen andererseits von  $937 - 1159 \text{ cm}^{-1}$  ( $\alpha$ -Hopeit) und  $937 - 1130 \text{ cm}^{-1}$  (Phosphophyllit). Diese Beobachtung ist auf eine partielle Reduktion der intraionischen Kopplung der vier P-O Streckschwingungen zu einer dreifach entarteten  $\nu_3$ -Mode zurückzuführen. Bei RT können im Fall von  $\alpha$ -Hopeit den  $\nu_3$ -Banden des  $\text{PO}_4$ -Tetraeders bei  $943, 1011, 1069$  und  $1104 \text{ cm}^{-1}$  die Bindungen P-O(7), P-O(6), P-O(5) und P-O(4) zugeordnet werden. Der O(7)-Sauerstoff ist dreifach koordiniert ( $2 \text{ Zn}^{[4]}, 1 \text{ P}^{[4]}$ ) und sterisch durch Einbindung in den Tetraederring bezüglich einer Schwingungsbewegung gehindert. Die  $\nu_3$ -Bande der P-O(7)-



Bindung erscheint daher frequenzsepariert von den übrigen Banden der asymmetrischen Streck-schwingung.



**Abb. 5-2 (links) und 5-3 (rechts)** Ramanspektren von  $\alpha$ -Hopeit und Phosphophyllit (links).

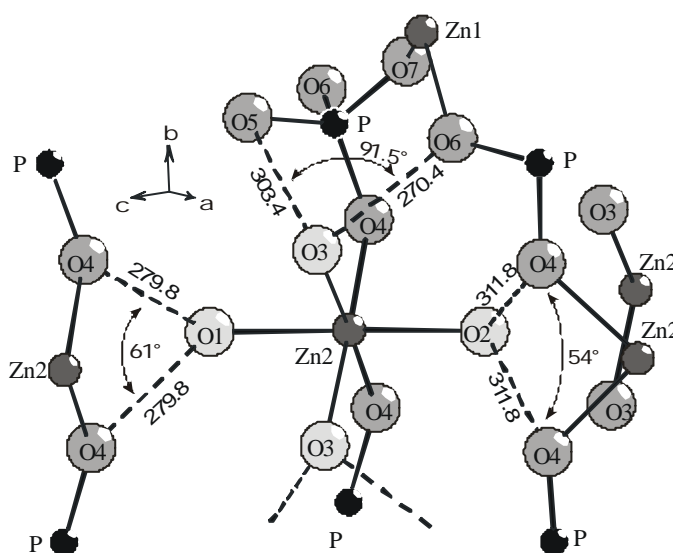
Infrarotspektren der entkoppelten O-D – Moden von  $\alpha$ -Hopeit und Phosphophyllit (rechts) (295 K, - 133 K)

Im Tieftemperatur-Infrarotspektrum von  $\alpha$ -Hopeit liegt im Vergleich zu Phosphophyllit sowohl im Bereich der P-O–Streck- als auch Deformationsschwingungen eine deutlich stärkere Aufspaltung der  $\nu_3$ -Banden des  $\text{PO}_4$ -Tetraeders vor. In beiden Strukturen ist nur ein kristallographischer  $\text{PO}_4$ -Tetraeder vorhanden. Die Elementarzellen von  $\alpha$ -Hopeit und Phosphophyllit enthalten jedoch eine unterschiedliche Anzahl an  $\text{PO}_4^{3-}$ -Tetraedern, 8 für  $\alpha$ -Hopeit und 4 für Phosphophyllit. In der Ele-

mentarzelle des  $\alpha$ -Hopeit liegen daher stärkere intermolekulare Schwingungskopplungen (Davydovsplitting) der  $\text{PO}_4^{3-}$ -Baugruppen vor, die zu einer ungleichen Bandenmultiplizität führen.

Im Ramanspektrum tritt eine vergleichbare Aufspaltung auf (Abb. 5-2). Für Phosphophyllit gilt eine analoge Zuordnung der  $\nu_3$ -Banden des Phosphattetraeders zu den P-O-Bindungen.

Die Bindungsstärke der Wasserstoffbrücken wurde an gering deuterierten Proben (8 bis 10 %  $\text{D}_2\text{O}$ ) untersucht. Im Infrarotspektrum eines gering deuterierten Hydrates können die entkoppelten O-D-Streckschwingungen matrixisolierter HDO-Moleküle detektiert werden. In der Struktur von  $\alpha$ -Hopeit sind nach der Röntgenstrukturanalyse [83] drei kristallographisch verschiedene  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle vorhanden: zwei  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle mit Symmetrie  $C_s$  (m) und ein  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül mit Symmetrie  $C_1$  (1). Es müssen demnach vier entkoppelte O-D-Banden zu beobachten sein. Im Infrarotspektrum sind bei 133 K bis zu zwölf Banden vorhanden (Abb. 5-3). Die in der Literatur für  $\alpha$ -Hopeit angegebene Struktur ist daher, zumindest in bezug auf die Wassermoleküle, fehlerhaft. In der Struktur des Phosphophyllit sind zwei kristallographisch verschiedene  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle mit Symmetrie  $C_s$  (m) vorhanden [98]. Die erwarteten vier entkoppelten O-D-Streckschwingungen sind im Tieftemperaturspektrum aufgelöst (Abb. 5-3) und bestätigen die in der Literatur angenommenen Punktlagensymmetrien.



**Abb. 5-4** Wasserstoffbrückenbindungsschema von  $\alpha$ -Hopeit (nach Hill und Jones [83])

Das von Hill und Jones [83] angenommene Wasserstoffbrückenbindungsschema für  $\alpha$ -Hopeit (Abb. 5-4) läßt bereits ohne die spektroskopischen Befunde Fehler in der Strukturbestimmung von  $\alpha$ -Hopeit erkennen. Nach den Daten der Röntgenstrukturanalyse bilden die Wasserstoffbrücken

$2 \times \text{H}_2\text{O}(1) \cdots \text{O}(4)$  und  $2 \times \text{H}_2\text{O}(2) \cdots \text{O}(4)$  Winkel von  $61^\circ$  bzw.  $54^\circ$  aus. Beide Winkel liegen weit unterhalb von  $101^\circ$ , dem heute akzeptierten Minimum für Winkel in  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrücken [297]. Wahrscheinlicher ist hier eine  $C_1$ -Symmetrie  $C_1 (1)$  für das  $\text{H}_2\text{O}(2)$ -Molekül und eine Fehlordnung von  $\text{O}(2) \cdots \text{O}(4)$  sowie von  $\text{O}(2) \cdots \text{O}(3)$  mit einem resultierenden Winkel von  $124^\circ$ . Eine Fehlordnung auch der übrigen terminal gebundenen Wassermoleküle führt so zu der beobachteten Anzahl entkoppelter O-D-Moden. Mittels DSC wurde bei  $-52^\circ\text{C}$  ein Phasenübergang von  $\alpha$ -Hopeit beobachtet, der wahrscheinlich auf das "Einfrieren" der Fehlordnung zurückzuführen ist. Im Gegensatz zu den meisten Salzhydraten sind in den Infrarotspektren von  $\alpha$ -Hopeit und Phosphophyllit nur intensitätsschwache Librationsschwingungen der Wassermoleküle zu erkennen. Die in beiden Strukturen terminal gebundenen Wassermoleküle sind daher durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen stark fixiert.

## 6. Strukturelle Charakterisierung in-vivo kristallisierter Zinkphosphatzemente

Die strukturelle Charakterisierung in-vivo bzw. im oralen Milieu kristallisierter Zinkphosphatzemente sollte vorgenommen werden, um eventuell vorhandene Mischkristallbildungen aufzuklären. Ferner sollte mittels Rietveldverfeinerung eine quantitative Phasenanalyse durchgeführt werden. Mit diesen Experimenten sollte überprüft werden, ob die in-vivo verlaufende Abbindereaktion abweichend von der Modellreaktion verläuft, und damit eventuell zu berücksichtigende Wechselwirkungen mit dem Biosystem vorliegen.

Wie von Margerit et al. [36] bereits in der Literatur angegeben wurde, besteht in-vivo kristallisierter Zinkphosphatzement aus unreaktiertem Zementpulver und kristallinem  $\alpha$ -Hopeit. Die Autoren konnten durch die kombinierte Anwendung der Röntgenpulverdiffraktometrie, der kernmagnetischen Resonanz- sowie der Schwingungssepektroskopie zeigen, daß der Anteil von kristallinem  $\alpha$ -Hopeit (Abschätzung aus relativen Peakintensitäten) nicht mit der Standzeit des Materials korreliert, sondern vermutlich durch das beim Anmischen verwendete Pulver / Flüssigkeit – Verhältnis sowie den verwendeten Zementtyp bestimmt wird. Die  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR-Untersuchungen wurden jedoch nicht hochauflösend durchgeführt, da die maximale Rotationsfrequenz bei 5 kHz lag. So berichten Margerit et al. [36] lediglich von einer einzigen tieffeldverschobenen Resonanz im  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR-Spektrum bei ca. 4.3 ppm. Eigene Untersuchungen fokussierten daher insbesondere auf die Anwendung der hochauflösenden  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR.

Sowohl synthetische Mischkristalle  $\text{Zn}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) als auch in-vivo kristallisierte Zinkphosphatzemente zeigten ab einer Rotationsfrequenz von 15 kHz eine Signalaufspaltung (Abb. 6-1). Im NMR-Spektrum reinen  $\alpha$ -Hopeites ist lediglich eine Resonanz zu erkennen, da in der Struktur nur ein kristallographischer  $\text{PO}_4$ -Tetraeder vorliegt. Die Resonanz tritt tieffeldverschoben bei 4.3 - 4.4 ppm auf. Bei Rotationsfrequenzen über 15 kHz kann eine dazu hochfeldverschobene Resonanz beobachtet werden. Durch den Einbau des elektropositiveren Magnesiums wird der Phosphorkern entschirmt. Unabhängig vom Magnesiumanteil kann daher eine Resonanz bei 4.0 ppm beobachtet werden. Im  $\alpha$ -Hopeit können die Metallkationen tetraedrisch und oktaedrisch koordiniert sein. Das Auftreten von nur einer weiteren Resonanz im  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektrum zeigt daher bereits an, daß nur einer der beiden Plätze besetzt wird. Jakeman et al. [298] untersuchten mittels  $^{31}\text{P}$

MAS-NMR die Mischkristallbildung im System  $\text{Zn}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2$  mit  $0 \leq x \leq 1$ . Im  $\gamma\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  ( $x = 0$ ) tritt Zink sowohl mit der Koordination  $\text{Zn}^{[6]}$  als auch  $\text{Zn}^{[5]}$  auf. Es liegt nur ein kristallographischer  $\text{PO}_4$ -Tetraeder vor. Dementsprechend erhält man im  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR-Spektrum eine tieffeldverschobene Resonanz bei 3.9 ppm. Die chemische Verschiebung bleibt im Bereich  $0 \leq x \leq 1$  unverändert. Durch den Einbau von Magnesium treten zusätzliche Resonanzen auf. Relativ zum Signal mit chemischer Verschiebung von 3.9 ppm sind sämtliche weiteren Resonanzen, die durch den Einbau von Magnesium bedingt sind, hochfeldverschoben mit chemischen Verschiebungen im Bereich 0.9 bis 3.1 ppm [298]. Nach röntgenographischen Untersuchungen wurde von verschiedenen Autoren vorgeschlagen, daß bei einem Einbau von Magnesium vorwiegend die oktaedrisch koordinierten Plätze besetzt werden [299,300].

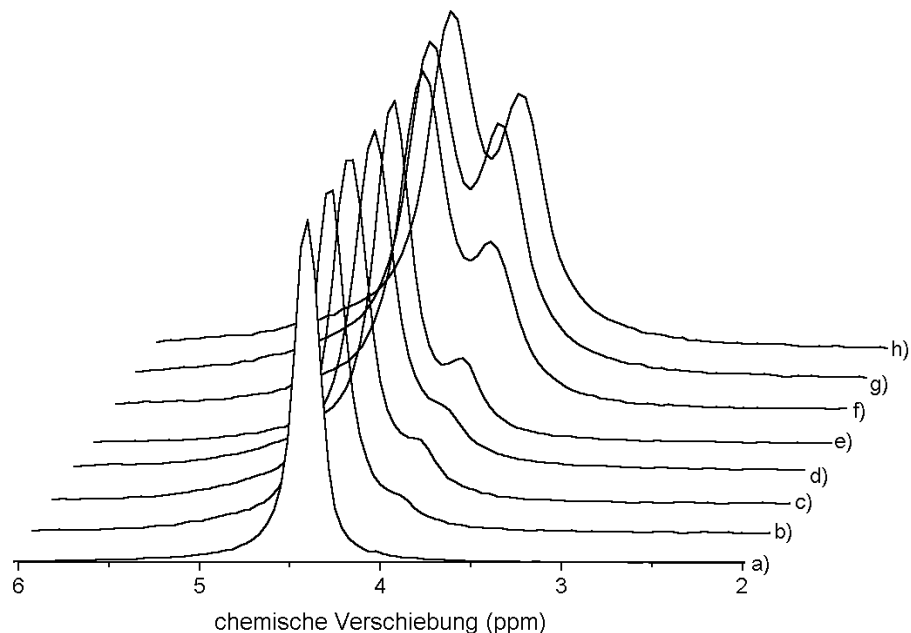


Abb. 6-1  $^{31}\text{P}$  CP MAS-NMR-Spektren synthetischer  $\alpha$ -Hopeit-Mischkristalle  $\text{Zn}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  mit a)  $x = 0$ , b)  $x = 0.06$ , c)  $x = 0.11$ , d)  $x = 0.18$ , e)  $x = 0.36$ , f)  $x = 0.58$ , g)  $x = 0.95$ . Bei h) handelt es sich um eine charakteristische Probe eines in-vivo kristallisierten Zinkphosphatzements (Rotationsfrequenz 25 kHz)

Für die Mischkristalle der Zusammensetzung  $\text{Zn}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  war zu klären, ob lediglich die oktaedrisch bzw. tetraedrisch koordinierte Position besetzt wird oder ob eine Mischbesetzung erfolgt. Eine ausschließliche Besetzung der tetraedrisch koordinierten Position führte zu negativen

Temperaturfaktoren für drei Sauerstoffatome sowie für die tetraedrisch koordinierten Kationen. Die Annahme einer Mischbesetzung führte hingegen zu einer instabilen Verfeinerung. Die ausschließliche Besetzung des oktaedrisch koordinierten Platzes führte jedoch zu signifikant niedrigeren Residualwerten, niedrigeren Temperaturfaktoren für alle Atome und eine glattere Differenzkurve. Insbesondere die Anpassung des (020)-Reflexes kann als Indikator dienen, da die  $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_4\text{O}_2$ -Oktaeder in der Struktur des  $\alpha$ -Hopeit Schichten parallel (010) ausbilden. Eine vollständige Auflistung von Atomparametern, Bindungslängen und -winkeln einer entsprechenden Rietveld-Verfeinerung befindet sich im Anhang B. Synthetische Mischkristalle der Zusammensetzung  $\text{Zn}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  mit  $x > 1$  erwiesen sich ohne Ausnahme als röntgenamorph. Magnesium besetzt im  $\alpha$ -Hopeit nur die oktaedrisch koordinierten Plätze. Ist die Grenzzusammensetzung  $\text{Zn}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  erreicht, so führt der weitere Einbau von Magnesium zum Zusammenbruch der Struktur. Der zu einer konvergierten Verfeinerung zugehörige Plot eines in-vivo kristallisierten Zinkphosphatzements ist in Abbildung 6-2 dargestellt.

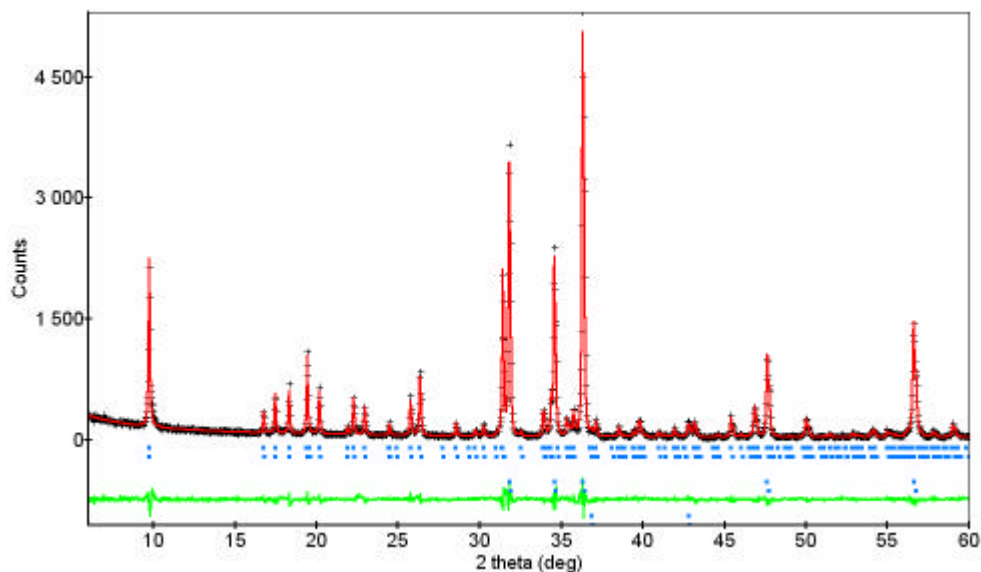


Abb. 6-2 Konvergierte Rietveldverfeinerung eines in-vivo kristallisierten Zinkphosphatzements

Bei vier untersuchten in-vivo kristallisierten Zinkphosphatzementen lag die Zusammensetzung der  $\alpha$ -Hopeit-Mischkristalle im Bereich  $\text{Zn}_{2.12}\text{Mg}_{0.88}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  bis  $\text{Zn}_{1.98}\text{Mg}_{1.02}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . In allen Proben konnte röntgenographisch neben der unreaktierten Hauptphase des Pulvers ( $\text{Zn}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{O}$  bis  $\text{Zn}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}$ ) auch unverbrauchter Periklas  $\text{Mg}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}$  nachgewiesen werden. Die Massenanteile der Phasen betragen dabei 36.48 – 43.59 % ( $\text{Zn}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), 54.37 – 61.08 % ( $\text{Zn}_{1.}$

$x\text{Mg}_x\text{O}$ ) und 2.04 – 3.43 % ( $\text{Mg}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}$ ). Aufgrund der sehr ähnlichen Ionenradien von Zink und Magnesium waren die Gitterkonstanten nur geringfügig kleiner und lagen z.B. bei einem Mischkristall der Zusammensetzung  $\text{Zn}_{2.05}\text{Mg}_{0.95}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  bei  $a = 10.593(4)$ ,  $b = 18.331(2)$  und  $c = 5.028(3)$  Å. Die Bindungslängen im  $\text{PO}_4$  und  $\text{ZnO}_4$ -Tetraeder zeigten keine signifikanten Änderungen. Lediglich die Zn/Mg-O-Bindungslängen im  $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_4\text{O}_2$ -Oktaeder nahmen geringfügig ab und betragen für den oben genannten Mischkristall Me-O(4): 2.037(3), Me-O(1): 2.097(2), Me-O(2): 2.086(3) und Me-O(3): 2.154(2) Å.

Bei einem Ersatz von Zink durch Magnesium im  $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_4\text{O}_2$ -Oktaeder kann eine signifikante Änderung insbesondere der Wasserstoffbrückenbindungen erwartet werden. Im Bereich der PO Streck- und Deformationsschwingungen sind in den Infrarot und Raman-Spektren der in-vivo kristallisierten Zinkphosphate keine signifikanten Änderungen im Vergleich zu den Spektren des reinen  $\alpha$ -Hopeit erkennbar (Abb. 6-3). Die Infrarot und Raman-Spektren lassen daher ebenso wie die Rietveld-Analysen den Schluß zu, daß die strukturellen Änderungen bei Einbau von Magnesium in das  $\alpha$ -Hopeit-Wirtsgitter nur sehr gering sind, da auch auf der Längenskala der Schwingungsspektroskopie nur marginale Änderungen der Bandenform jedoch keine Verschiebung der Bandenpositionen festgestellt werden kann.

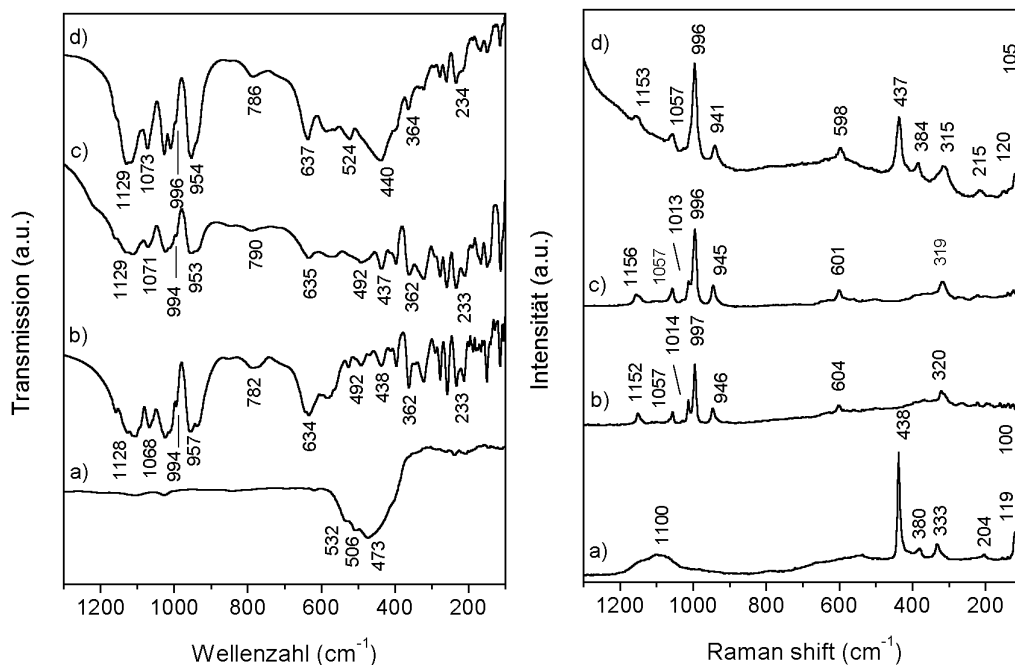


Abb. 6-3 Infrarot- und Raman-Spektren von a) Zinkoxid, b) reinem  $\alpha$ -Hopeit, c) eines synthetischen Mischkristalls  $\text{Zn}_{2.05}\text{Mg}_{0.95}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und d) in-vivo kristallisiertem Zinkphosphatzement

Ein auffälliger Unterschied zwischen reinem und mit Magnesium substituierten  $\alpha$ -Hopeit ergibt sich jedoch bei einer genauen Analyse der  $\text{H}_2\text{O}$ -Deformationsbande (Abb. 6-4). Bei Einbau von Magnesium verkürzen sich die Metall-Sauerstoff-Bindungslängen im  $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_4\text{O}_2$ -Oktaeder. Die  $\text{PO}_4$ -Tetraeder sind starke Akzeptoren für Wasserstoffbrücken und können die Wasserstoffatome bei kontrahierendem Oktaeder stärker binden. Daher erscheint die durch den Einbau von Magnesium bedingte Schulter blauverschoben bei  $1700\text{ cm}^{-1}$ .

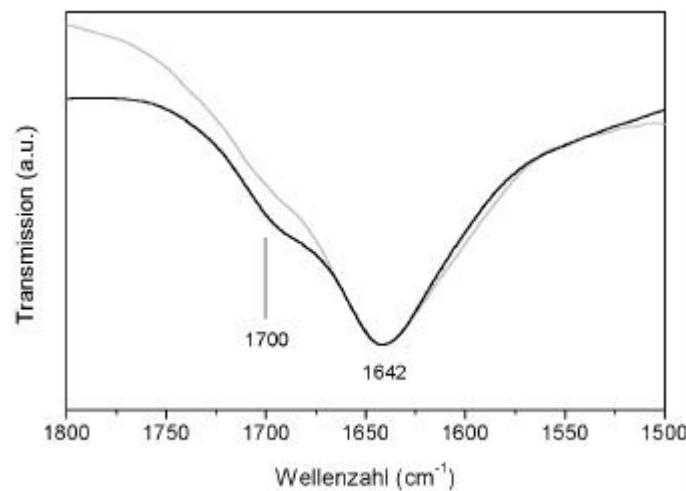


Abb. 6.4 Infrarotspektrum im Bereich der Absorption der  $\text{H}_2\text{O}$ -Deformationsschwingung für reinen  $\alpha$ -Hopeit (grau) und  $\text{Zn}_{2.05}\text{Mg}_{0.95}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Zur weiteren strukturellen Untersuchung wurde die  $^{31}\text{P}$  Doppelquanten-NMR-Spektroskopie eingesetzt. Das entsprechende Spektrum für reinen  $\alpha$ -Hopeit ist in Abbildung 6-5 dargestellt.

In der Struktur von  $\alpha$ -Hopeit ist nur ein kristallographischer  $\text{PO}_4$ -Tetraeder vorhanden. Sowohl in der Einquanten- als auch in der Doppelquantendimension erscheint daher nur eine Resonanz. Allein die Existenz dieser spektralen Intensität enthält bereits die Information, daß sich in der räumlichen Umgebung der Phosphorposition ein magnetisch äquivalentes Phosphoratom befinden muß. Mit der dipolaren Kopplungsstärke des Spin-1/2 Kerns  $^{31}\text{P}$  läßt sich abschätzen, daß der Abstand zwischen diesen Positionen bei ca.  $5\text{ \AA}$  liegen muß. Dies ist in Übereinstimmung mit der Einkristallstrukturverfeinerung von  $\alpha$ -Hopeit, nach der ein kürzester P-P-Abstand von  $4.68\text{ \AA}$  vorliegt [83]. Die  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR-Spektren eines synthetischen Mischkristalls der Zusammensetzung  $\text{Zn}_{2.05}\text{Mg}_{0.95}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und eines in-vivo gealterten Zinkphosphatzements sind bezüglich der



Resonanzlage, Halbwertsbreite und relativen Intensitäten nicht signifikant unterscheidbar. Im  $^{31}\text{P}$  Doppelquanten-NMR-Spektrum ergeben sich jedoch deutliche Unterschiede (Abb. 6-6).

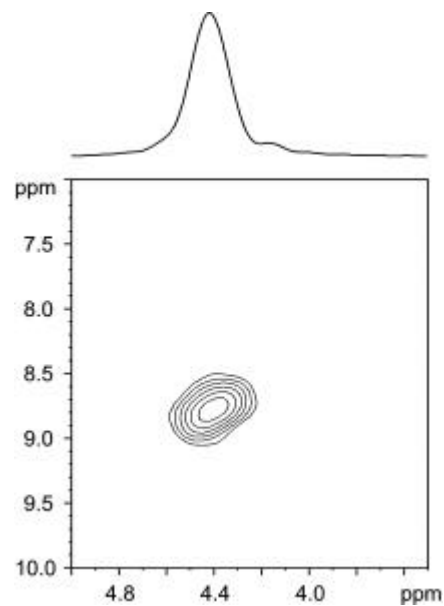


Abb. 6-5  $^{31}\text{P}$  Doppelquanten-NMR-Spektrum von synthetischem  $\alpha$ -Hopeit ( $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )

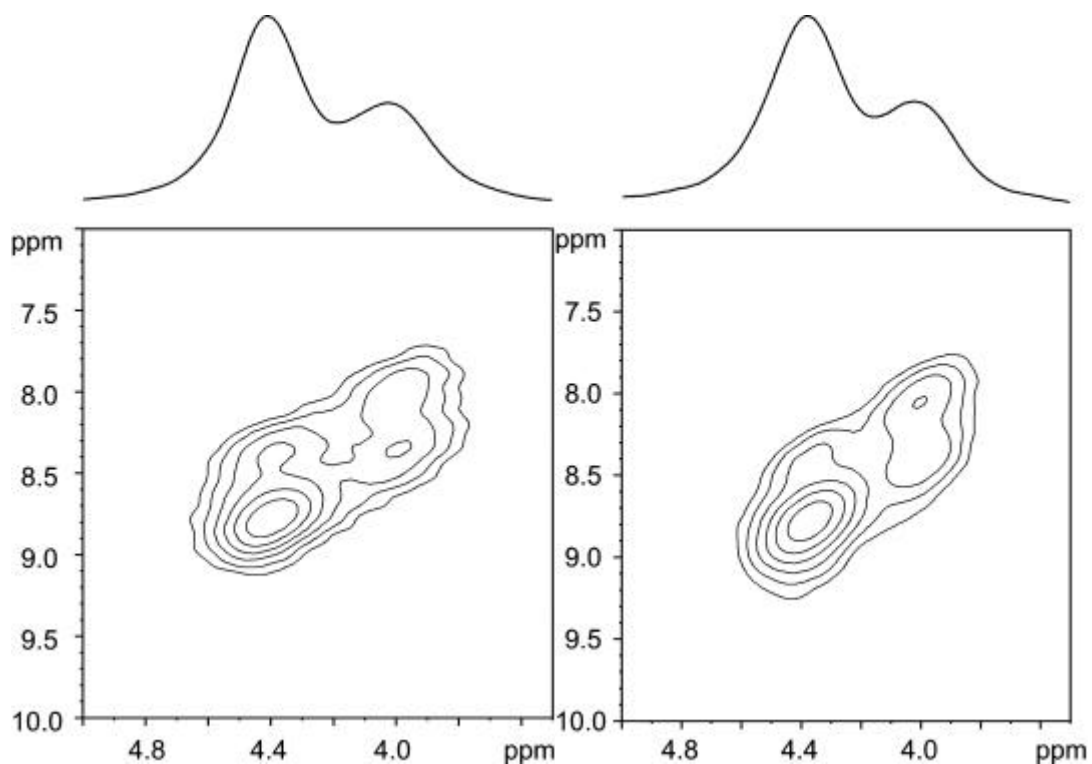


Abb. 6-6  $^{31}\text{P}$  Doppelquanten-NMR-Spektren eines synthetischen Mischkristalls der Zusammensetzung  $\text{Zn}_{2.05}\text{Mg}_{0.95}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (links) sowie eines in-vivo gealterten Zinkphosphatzements (rechts)

Im Unterschied zum in-vivo kristallisierten Zinkphosphatzement erschien bei allen synthetischen Proben das Maximum der stärker hochfeldverschobenen Resonanz (4.0 ppm) nicht auf der Hauptdiagonalen. Aus den Konnektivitätssignaturen in der Doppelquantendimension läßt sich ersehen, daß bei der synthetischen Probe eine statistische Besetzung der oktaedrisch koordinierten Position vorliegt. Die in-vivo kristallisierten Zinkphosphatzemente wiesen hingegen eine Intensitätssignatur in der Doppelquantendimension auf, nach der eine bevorzugte Nachbarschaft von Magnesiumkationen vorliegt, d.h. der Einbau bevorzugt geordnet und nicht statistisch erfolgt. Mittels Röntgen- oder Neutronenbeugung sind solche Informationen nicht zu erhalten, da bei diesen Methoden über die entsprechende Position gemittelt wird.

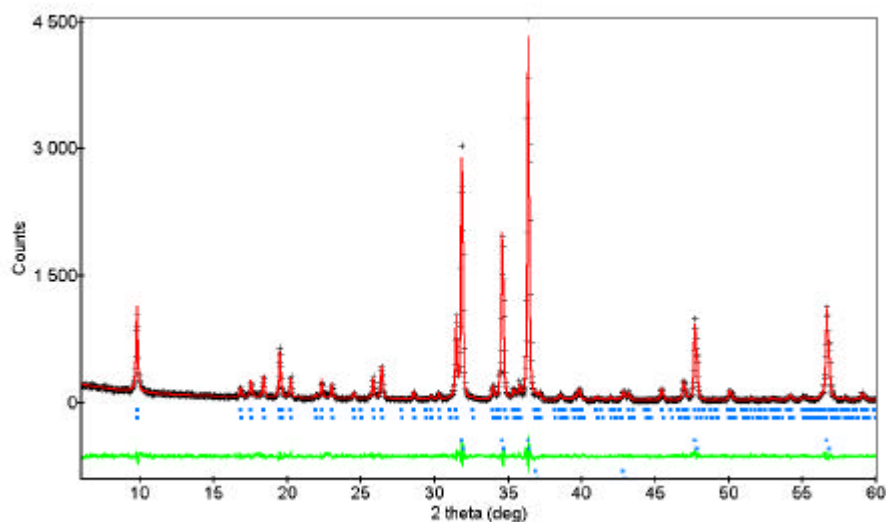
Die  $^{31}\text{P}$  Doppelquanten-NMR-Spektroskopie gibt einen Hinweis darauf, daß sich die Genesebedingungen der in-vivo kristallisierten Zinkphosphatzemente von denen der synthetischen Mischkristalle unterscheiden. Letztere wurden durch Fällung in essigsaurer Lösung erhalten. Die Synthesevorschrift befindet sich im Anhang A.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß es sich bei in-vivo kristallisiertem Zinkphosphatzement immer um einen Mehrphasenwerkstoff handelt. Neben unreaktierten  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  und  $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ -Mischkristallen liegen als Reaktionsprodukt Mischkristalle mit einer charakteristischen Zusammensetzung  $\text{Zn}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) vor. Mittels kombinierter Anwendung der Rietveldmethode sowie der  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR-Spektroskopie kann gezeigt werden, daß Magnesium ausschließlich die oktaedrisch koordinierte Metallkationenposition besetzt. Mit der  $^{31}\text{P}$ -Doppelquanten-NMR-Spektroskopie kann ferner nachgewiesen werden, daß der Einbau von Magnesium bevorzugt geordnet erfolgt, d.h. mit direkter Mg-Mg-Nachbarschaft.

## 7. Untersuchung der Abbindereaktion von Zinkphosphatzement bei Verwendung reiner Säure

### 7.1 Kalorimetrische und röntgenographische Untersuchungen

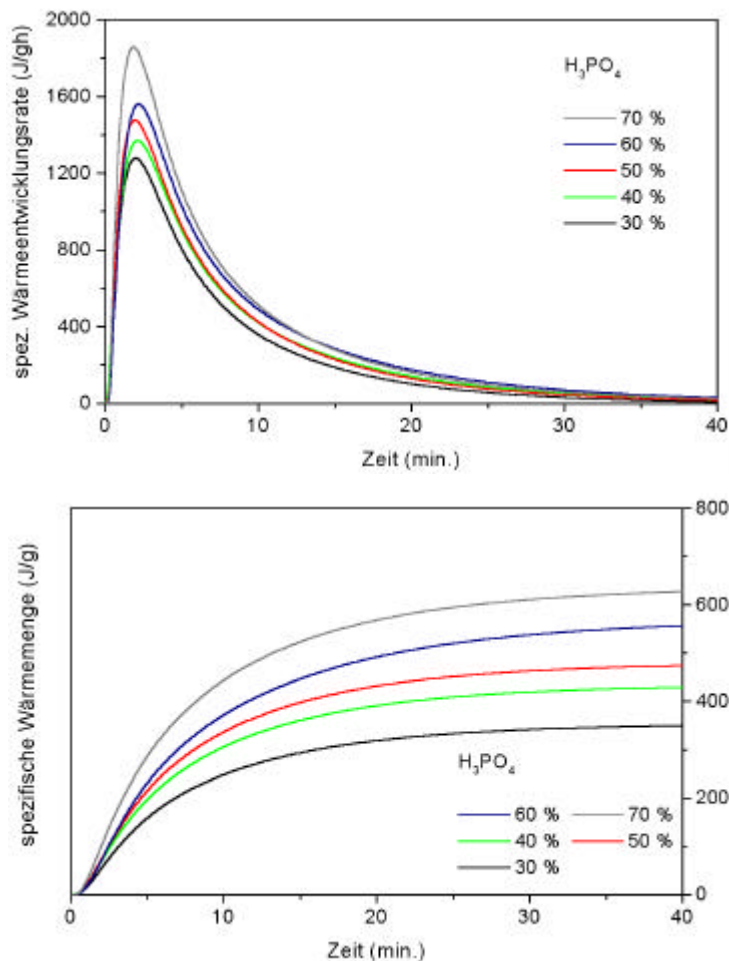
Für die Untersuchung der Abbindereaktion wurde reines Zinkoxidpulver oder ein kommerzielles Pulver (Harvard (a)) und eine reine Orthophosphorsäure verwendet. Die Komponenten wurden im Masseverhältnis Pulver / Flüssigkeit (P/F) 2.0 gemischt.



**Abb. 7.1-1** Rietveldverfeinerung von Zinkphosphatzement (Zinkoxid angemischt mit 50 %iger reiner Orthophosphorsäure)

Unabhängig von der Art des Pulvers und der Säurekonzentration sind die Pasten innerhalb von zwei bis drei Minuten nach dem Anmischen erhärtet. Im Röntgendiffraktogramm sind bei einer nach 5 Minuten pulverisierten Probe neben den Reflexen von unreaktiertem Zinkoxid die Reflexe von  $\alpha$ -Hopeit deutlich zu erkennen (Abb. 7.1-1). Für die Phasen  $\alpha$ -Hopeit,  $\text{Zn}_{0,94}\text{Mg}_{0,06}\text{O}$  und  $\text{Mg}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}$  ergab die Rietveldverfeinerung die quantitativen Anteile  $36.48 \pm 0.68$ ,  $61.08 \pm 0.62$  und  $2.44 \pm 0.19$  Masse%. Weitere kristalline Reaktionsprodukte lagen nicht vor. Bei Verwendung kommerziellen Zementpulvers kam es zur Bildung von Mischkristallen der Zusammensetzung  $\text{Zn}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  mit  $0.72 \leq x \leq 0.96$ .

Von einem vollständigen Verbrauch der Säure kann nach der makroskopisch erfolgten Erhärtung nicht ausgegangen werden (unter makroskopischer Erhärtung wird hier verstanden, daß der Zement nicht mehr mit dem Spatel eingedrückt werden konnte). So können entgegen dem makroskopischen Befund einer schnell abgelaufenen Reaktion mit der Differenzkalorimetrie noch nach 40 Minuten exotherme Signale detektiert werden (Abb. 7.1-2). Mit zunehmender Verdünnung der Säure konnte mittels DCA eine Beschleunigung der Reaktion festgestellt werden. Die maximale spezifische Wärmeentwicklungsrate ist von der Säurekonzentration abhängig (1280 - 1860 J/gh für Orthophosphorsäure der Konzentration 30 – 70 Masse%) und wird nach 2.0 bis 2.3 Minuten erreicht. Die entsprechenden Zeitintegrale (spezifische Wärmemengen) nach 40 Minuten liegen zwischen 350 und 628 J/g.



**Abb. 7.1-2** DCA – Messungen zur Abbindereaktion von Zinkphosphatzement (ZnO angemischt mit reiner Orthophosphorsäure), spezifische Wärmeentwicklungsrate (oben) und integrale Wärmemenge (unten)

Eine Induktionsperiode konnte bei allen DCA – Messungen nicht aufgelöst werden. Neben dem frühen exothermen Maximum, das Beiträge der Benetzungs- und der dominierenden Reaktionswärme enthält, traten auch bei einer Gesamtmeßzeit von 48 Stunden keine weiteren signifikanten thermischen Effekte auf. Das Auftreten des Maximums korrelierte bei allen Untersuchungen mit den makroskopischen Erhärtungszeiten der Zemente.

Die maximalen Temperaturen bei der Abbindereaktion (3 g Probe gemessen in PVC-Gefäß an Luft bei einer Ausgangstemperatur von 37°C) betragen bei Verwendung reiner Orthophosphorsäure und einem P/F-Verhältnis von 2.0 für Säurekonzentrationen von 30 – 70 Masse% ca. 47 bis 65°C.

Aufgrund dieser nicht-biokompatiblen Wärmeentwicklung und einer unzureichenden Druckfestigkeit der so präparierten Zemente wird für das Anmischen von Zinkphosphatzement in der Praxis keine reine Säure benutzt. Die DCA – Untersuchungen zeigen, daß die Abbindereaktion nach der makroskopischen Erhärtung der Zemente noch nicht abgeschlossen ist. Thermische Signale konnten noch bis zu einer Stunde nach Anmischung erfaßt werden. Das Maximum der Wärmeentwicklungsrates hing von der Art des verwendeten Pulvers (Zinkoxid- oder Harvard(a)-Pulver) sowie von der thermischen Deaktivierung der Pulverkomponente ab. Weitere DCA-Untersuchungen hierzu befinden sich im Anhang C.

## 7.2 Untersuchung der Abbindereaktion mittels Infrarot-Reflexionsspektroskopie

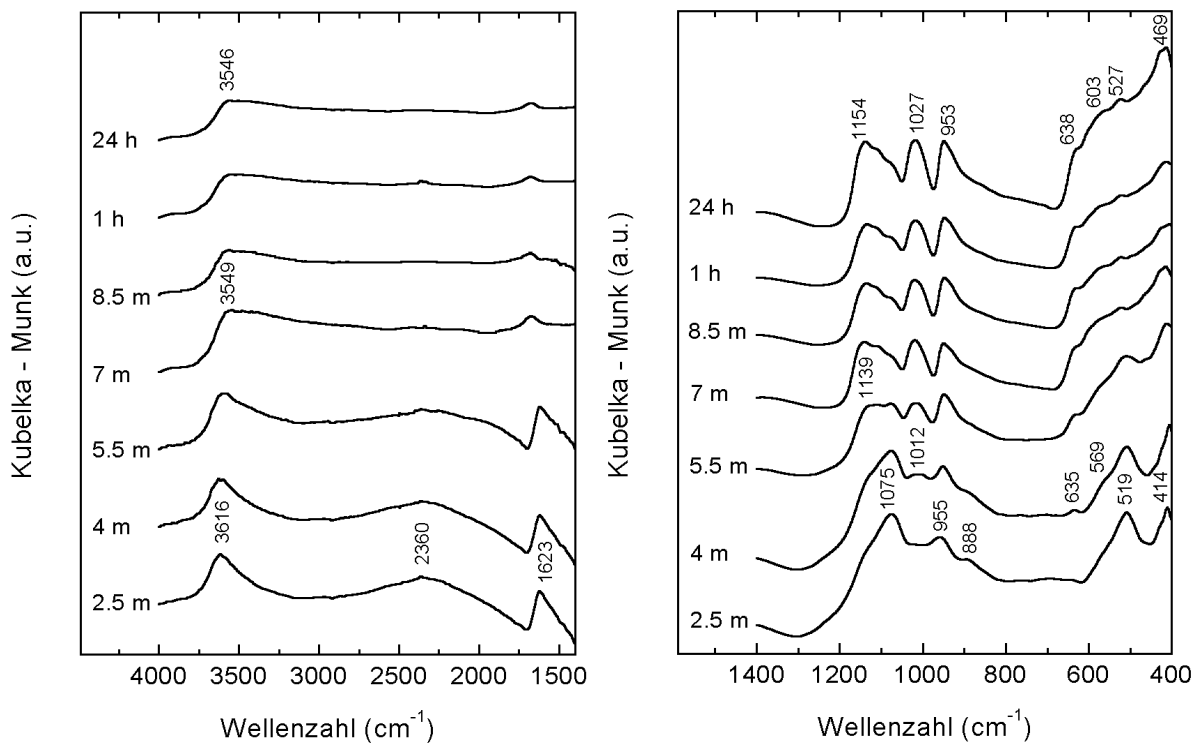
Die Phasenneubildung während der Abbindereaktion konnte zerstörungsfrei mit der Infrarot - Reflexionsspektroskopie verfolgt werden (Abb. 7.2-1).

Im Gegensatz zu einer unspezifischen Methode wie der Thermoanalytik können mit der Infrarotspektroskopie strukturelle Veränderungen erfaßt werden.

Durch den Einbau von Wassermolekülen in  $\alpha$ -Hopeit tritt eine zunehmend stärkere Wasserstoffbrückenbindung auf. Das Potential der O-H-Streckschwingung wird dann anharmonischer und bedingt eine deutlich sichtbare Bandenverbreiterung. Die Abnahme der O-H-Kraftkonstante führt ferner zu einer Rotverschiebung des Maximums der O-H-Streckschwingungen. Nach 2.5 Minuten befindet sich das Maximum der O-H-Streckschwingungen bei  $3616\text{ cm}^{-1}$ . Nach 7 Minuten liegt bereits eine Verschiebung des Maximums nach  $3549\text{ cm}^{-1}$  vor. Die weitere diffusionskontrollierte Reaktion verläuft sehr langsam. Nach 24 Stunden ist das Maximum der O-H-Streckschwingungen bei  $3546\text{ cm}^{-1}$

zu finden. Die Bande bei  $2360\text{ cm}^{-1}$  ist eine  $(2\nu_3+\nu_4)$ -Kombinationsschwingung des  $\text{PO}_4^{3-}$ -Tetraeders und tritt ausschließlich bei röntgenamorphen Phosphaten auf [301]. Nach ca. 7 Minuten ist die Kombinationsmode nicht mehr beobachtbar, da ausschließlich kristalliner  $\alpha$ -Hopeit als Reaktionsprodukt vorliegt.

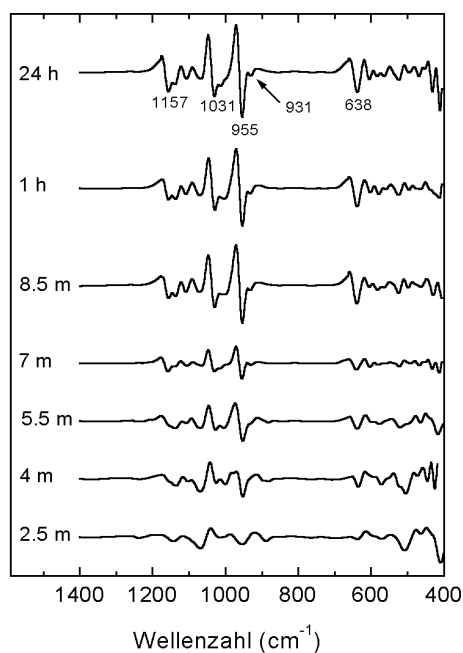
Die Kristallisation von  $\alpha$ -Hopeit aus einer amorphen Vorläuferphase zeigt sich ebenso im Bereich der P-O-Streck- und O-P-O-Deformationsschwingungen (Abb. 7.2-1). Eine fortschreitende Korrelationsfeldaufspaltung breiter unspezifischer Banden in mehrere Komponenten ist deutlich zu erkennen. Nach vier Minuten liegt noch ein amorphes Phosphat vor, da im Bereich der Deformationsschwingungen die Banden der  $\delta_{\text{as}}(\text{P-O-P})$  bzw.  $\delta_{\text{s}}(\text{P-O-P})$ -Mode bei  $519$  bzw.  $414\text{ cm}^{-1}$  nicht aufspalten und spektral getrennt vorliegen.



**Abb. 7.2-1** DRIFT – Spektren von Zinkphosphatzement ( $\text{ZnO}$  angemischt mit 50 %iger reiner Orthophosphorsäure). Bereich der Wasserbanden bei  $1450 - 4000\text{ cm}^{-1}$  (links) und der  $\text{PO}_4$ -Streck- und Deformationsschwingungen bei  $400 - 1400\text{ cm}^{-1}$  (rechts)

Im Streckschwingungsbereich findet man dementsprechend breite Banden der  $\nu_{\text{as}}(\text{P-O})$  bzw.  $\nu_{\text{s}}(\text{P-O})$ -Mode bei  $1075$  bzw.  $955\text{ cm}^{-1}$ .

Die Symmetrieverminderung des  $\text{PO}_4^{3-}$ -Tetraeders von  $C_{3v}$  ( $3m$ ) – Symmetrie (in der Flüssigkeit) bis auf  $C_1$  (1) – Lagesymmetrie (in  $\alpha$ -Hopeit) führt zur Aufhebung der Entartung einiger Moden. Ferner tragen intermolekulare Schwingungskopplungen innerhalb der Elementarzelle zur Bandenaufspaltung bei. Diese Effekte erscheinen deutlicher in Derivativspektren 2. Ordnung, die zudem zu einer Kompensation des nichtlinearen Untergrundes führen (Abb. 7.2-2). Sowohl im Bereich der Streck- als auch der Deformationsschwingungen entwickeln sich Banden mit abnehmender Halbwertsbreite und zunehmender Intensität im Derivativspektrum. Dies betrifft insbesondere eine  $\nu_{\text{as}}(\text{P-O})$ -Bande bei  $955\text{ cm}^{-1}$ , die der asymmetrischen P-O - Streckschwingung zwischen dem Phosphorzentrum und dem O(7)-Sauerstoff in  $\alpha$ -Hopeit zugeordnet wird. Analoge Bandenentwicklungen findet man im Bereich der Deformationsschwingungen. Kondensierte Phosphate zeigen im Wellenzahlbereich zwischen  $650$  und  $800\text{ cm}^{-1}$  charakteristische Banden der P-O-P-Brücke [76].

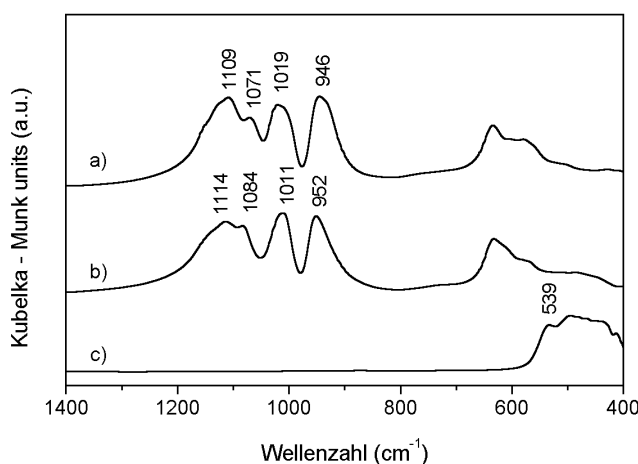


**Abb. 7.2-2** Derivativspektren zweiter Ordnung im Bereich  $400 - 1400\text{ cm}^{-1}$  (berechnet aus DRIFT-Spektren in Abb. 7.2-1)

In den Derivativspektren zeigt sich keine Bande, die einer P-O-P-Brücke zugeordnet werden kann. Die Anionenstruktur der amorphen Phosphat-Vorläuferphase besteht daher aus  $Q^0$ -Einheiten. Als Vorläuferphase kann es sich um röntgenamorphen  $\alpha$ -Hopeit selbst oder um ein niederes Hydrat, hier wahrscheinlich  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , handeln. In den DRIFT – Spektren synthetischer Proben von  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\alpha$ -Hopeit (Abb. 7.2-3) erkennt man als signifikanten Unterschied eine aus-

geprägtere Bandenaufspaltung bei  $\alpha$ -Hopeit, sowohl im Bereich der P-O–Streck- als auch der O-P-O–Deformationsschwingungen.

Die Kristallstruktur von  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ist bisher bis auf die Raumgruppe und die Zellmetrik nicht bestimmt worden. In der Wigner-Seitz-Zelle von  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sind 16  $\text{PO}_4^{3-}$ -Tetraeder enthalten und die Bandenmultiplizität sollte durch Schwingungskopplung dieser Polyeder stärker ausgeprägt sein als bei  $\alpha$ -Hopeit. Bei Raumtemperatur kann es jedoch aufgrund nahe beieinander liegender Schwingungsfrequenzen zu einer Bandenverbreiterung kommen, die eine höhere Symmetrie des Dihydrates vortäuscht.



**Abb. 7.2-3** DRIFT – Spektren von a)  $\alpha$ -Hopeit,  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , b)  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und c)  $\text{ZnO}$  im Bereich  $400 - 1400 \text{ cm}^{-1}$

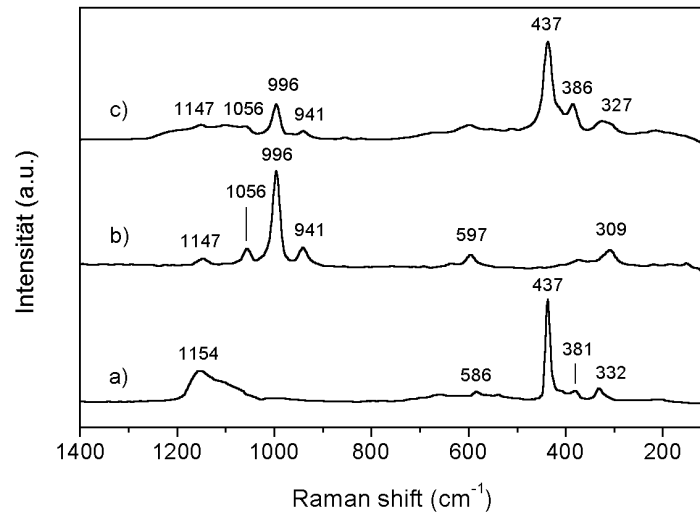
Die zunehmende Bandenmultiplizität in den DRIFT-Spektren kann daher auf die Bildung des Dihydrates als Vorläuferphase deuten. Eine Kristallisation eines zunächst röntgenamorphem  $\alpha$ -Hopeit ist jedoch nicht auszuschließen. Durch die Ausbildung der Fernordnung kann eine Korrelationsfeldaufspaltung (Schwingungskopplungen) resultieren, die zu einer erhöhten Bandenmultiplizität führt.

Unterschiedliche quantitative Phasenanteile von Zinkoxid haben im Infrarotspektrum keinen Einfluß auf die Banden im P-O–Streckschwingungsbereich, da Zinkoxid aufgrund seiner azentrischen Struktur (TO/LO–splitting) lediglich ein Bandenkontinuum zwischen ca.  $350$  und  $580 \text{ cm}^{-1}$  aufweist. Die Raman-Spektroskopie eignet sich nicht zur zeitaufgelösten Verfolgung der Abbindereaktion, da spektrale Überlagerungen auftreten können. Neben der intensitätsstarken  $E_2$ -Mode von Zinkoxid, die bei  $437 \text{ cm}^{-1}$  auftritt, betrifft dies eine breite, konturlose Bande mit einem Intensitätsmaximum bei



ca.  $1154\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 7.2-4), deren Auftreten nach Damen et al. [302] durch eine Multiphononanregung verursacht wird.

In der Raman-Spektroskopie ergeben sich daher sowohl im Bereich der P-O-Streck- als auch der O-P-O-Deformationsschwingungen spektrale Überlagerungen der Reaktionsprodukte mit noch unreaktiertem Zinkoxid.

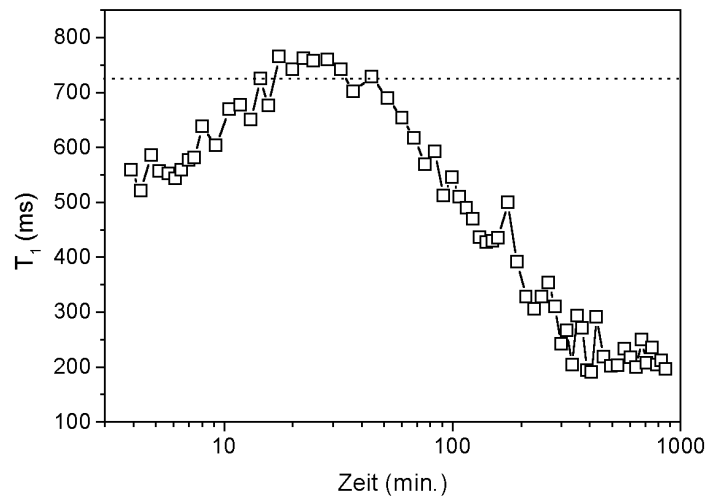


**Abb. 7.2-4** Raman-Spektren im Bereich  $100 - 1400\text{ cm}^{-1}$  von a) Zinkoxid, b)  $\alpha$ -Hopeit und c) Zinkphosphatzement (Zinkoxid angemischt mit 50 %iger reiner Orthophosphorsäure)

### 7.3 Untersuchung der Abbindereaktion mittels kernmagnetischer Resonanzspektroskopie

Die kernmagnetische Resonanzspektroskopie wurde neben der Kalorimetrie und Schwingungsspektroskopie eingesetzt, da es sich um eine zerstörungsfreie Methode handelt. In den DRIFT-Spektren werden die Banden unreaktierter Flüssigkeit von den Banden der festen Reaktionsprodukte überlagert, da der quantitative Anteil der Feststoffe überwiegt. Sofern die NMR-Messung weitgehend zerstörungsfrei, d.h. mit einer statischen Probe durchgeführt wird, sind die Resonanzen der festen Phasen stark verbreitert. Mittels geeigneter Pulsprogramme und Akquisitionszeiten können jedoch flüssige Phasen selektiv beobachtet werden. In den vorliegenden  $^1\text{H}$  NMR-Untersuchungen, für die ein Spektrometer mit einer Magnetfeldstärke von 2.35 T (bzw. Resonanzfrequenz = 100 MHz) zum Einsatz kam, wurde selektiv die Resonanz der unverbrauchten Zementflüssigkeit detektiert, um Einblicke in die Dynamik der Abbindereaktion zu erhalten.

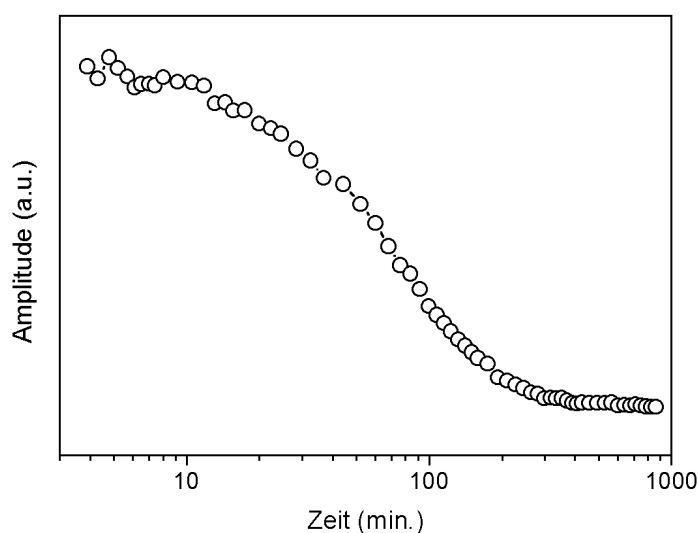
Nach dem Anmischen des Zementpulvers mit 50 %iger reiner Orthophosphorsäure ist eine Zunahme der Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  von 559 ms nach 4 min. auf maximal 758 ms nach 25 min. festzustellen (Abb. 7.3-1). Nach Durchlaufen des Maximums nimmt  $T_1$  kontinuierlich auf 196 ms nach 863 min. ab und stagniert auf diesem Niveau. Die Amplitude der Magnetisierung zeigt eine monotone Abnahme, bis nach ca. 400 min. ein Plateau erreicht wird (Abb. 7.3-2). Für 50 %ige reine Orthophosphorsäure wurde im Rahmen dieser Arbeit  $T_1$  in Magnetfeldern der Stärke 0.45 T (Resonanzfrequenz = 19 MHz) bzw. 2.35 T zu 1120 bzw. 723 ms bestimmt. Für eine 50 %ige Orthophosphorsäure gilt daher das Limit der schnellen Bewegung und die Spin-Gitter-Relaxationszeit wird von der dipolaren Kopplung bestimmt.



**Abb. 7.3-1** Zeitabhängiger Verlauf der Spin-Gitter – Relaxationszeit ( $T_1$ ) für Zinkphosphatzement (angemischt mit reiner 50 %iger Orthophosphorsäure), · · · ·  $T_1$  (50 %ige  $H_3PO_4$ )

Am Limit der schnellen Bewegung besteht eine inverse Proportionalität zwischen der Korrelationszeit der molekularen Bewegung und  $T_1$  (Gl. 3.1.12). Die  $T_1$ -Zeit von 559 ms (4 Minuten nach Reaktionsbeginn) ist auf bereits gelöste Spezies wie  $Zn(H_2PO_4)_2(aq)$  und hydratisierte  $Zn^{2+}$ -Kationen zurückzuführen. Das Auflösen von Zinkoxid führt so bereits im Frühstadium der Reaktion zu einer Viskositätserhöhung der Flüssigkeit bzw. einer Abnahme der mittleren Molekülmobilität. Wird das Löslichkeitsprodukt der ersten festen Reaktionsprodukte erreicht kommt es zur Bildung fester Phasen, wobei es sich um eine Fällungsreaktion oder um eine durch heterogene Keimbildung an Partikeloberflächen beeinflusste Abscheidung handeln kann. Die Bildung der festen Reaktionsprodukte bewirkt eine Konzentrationsabnahme der Säure und damit eine erhöhte Beweglichkeit der Flüssig-

keitsmoleküle. Am Limit der schnellen Bewegung resultiert daraus ein Anstieg von  $T_1$ , der im Experiment beobachtet werden kann (Abb. 7.3-1). Die Bildung fester Reaktionsprodukte mit einem großen Verhältnis von Oberfläche zu Volumen führt bei Verwendung einer 50 %igen reinen Orthophosphorsäure zu einer Überkompensation des Verdünnungseffektes und es resultiert eine Abnahme von  $T_1$  nach 25 Minuten. Obwohl die Verwendung einer reinen Orthophosphorsäure zur Ausbildung eines kristallinen Reaktionsproduktes ( $\alpha$ -Hopeit) führt, und auch nach Zugabe eines internen Standards mit der Rietveldmethode kein röntgenamorpher Anteil nachgewiesen werden konnte, ließen sich mit der  $N_2$ -Gasadsorption spezifische Oberflächen zwischen ca. 12 und 19  $m^2/g$  nachweisen. Die Werte der spezifischen Oberfläche lassen darauf schließen, daß poröse Reaktionsprodukte vorliegen, die von Ionen leicht penetriert werden können. Die Abbindereaktion verläuft daher bei Verwendung reiner Säure schnell.



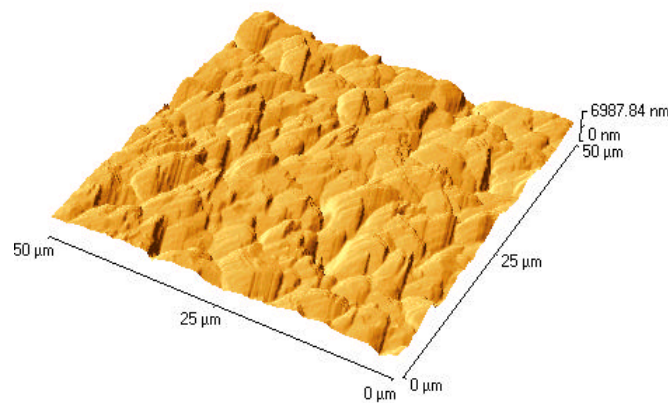
**Abb. 7.3-2** Zeitabhängiger Verlauf der Amplitude des  $^1H$ -Resonanzsignals für Zinkphosphatzement (angemischt mit reiner 50 %iger Orthophosphorsäure)

Der quantitative Anteil der Flüssigkeit nimmt bei der Bildung der festen Reaktionsprodukte stetig ab, bis nach ca. 400 min. eine remanente Amplitude des  $^1H$ -Resonanzsignals vorliegt. Die vollen Halbwertsbreiten dieses Signals lagen zwischen 1.2 und 1.4 kHz. Das Signal kann daher noch unverbrauchter Säure zugeordnet werden. Eine prozentuale Abschätzung bezogen auf die Ausgangsamplitude ist jedoch nicht möglich, da ein Großteil der Reaktion aufgrund der schnellen Kinetik bereits vor der Detektion stattgefunden hat.

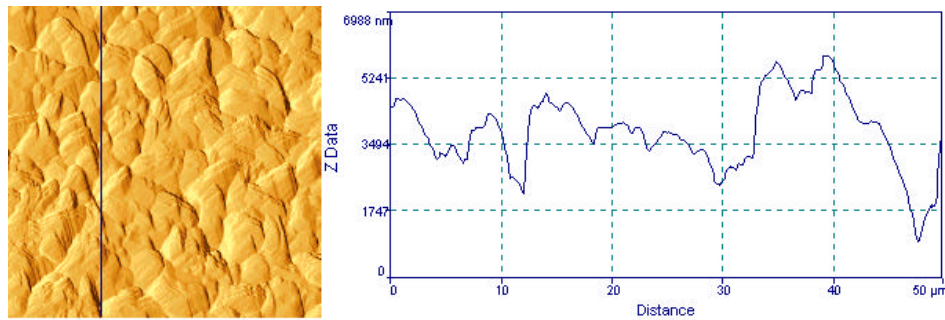
Zusammenfassend kann gesagt werden, daß bei der Abbindereaktion bei Verwendung reiner Orthophosphorsäure röntgenamorphe Vorläuferphasen gebildet werden. Die Strukturanalytik dieser Phase(n) wird aufgrund einer schnellen Umwandlungskinetik in die thermodynamisch stabile  $\alpha$ -Hopeit-Phase erschwert. So konnten selbst mittels zeitaufgelöster Schwingungsspektroskopie, außer der Detektion einer Anionenstruktur mit  $Q^0$ -Baueinheiten, keine weiteren Aussagen getroffen werden. Es ist aufgrund der schnellen Kinetik der Reaktion nicht auszuschließen, daß kondensierte Phosphate als Vorläuferphasen gebildet werden.

#### 7.4 Rasterkraftmikroskopie an Zinkphosphatzement-Oberflächen

Die Umwandlung der Infrarot- in DRIFT-Spektren setzt eine diffuse Streuung an den Oberflächen der Zementfilme voraus. Die Rasterkraftmikroskopie wurde daher zur Überprüfung der Oberflächenrauigkeiten eingesetzt, d.h. ob die Bedingungen der Kubelka-Munk-Theorie erfüllt sind. Weiterhin sollte, soweit möglich, eine Charakterisierung der  $\alpha$ -Hopeit-Kristallite vorgenommen werden. Nach 24 Stunden Reaktionszeit können mit der Rasterkraftmikroskopie Kristallite mit Abmessungen im Mikrometerbereich abgebildet werden (Abb. 7.4-1).



**Abb. 7.4-1** AFM - Abbildung einer Oberfläche von Zinkphosphatzement (ZnO angemischt mit 50 % iger reiner Orthophosphorsäure)



**Abb. 7.4-2** AFM - Linienscan über eine Oberfläche von Zinkphosphatzement (ZnO angemischt mit 50 %iger reiner Orthophosphorsäure) (links) und berechnetes Höhenprofil (rechts)

Die Kristallite sind idiomorph plättchenförmig ausgebildet und regeln bevorzugt mit der (010)-Oberfläche parallel zur Oberfläche ein. Wird Zinkphosphatzement mit reiner Orthophosphorsäure angemischt, so entstehen Oberflächen mit durchschnittlichen Rauigkeiten von ca. 900 nm (Abb. 7.4-2) und die Voraussetzungen zur Anwendung der Kubelka-Munk-Theorie sind erfüllt.

## 7.5 Reaktionen bei Anmischen von Zinkoxid und reiner Orthophosphorsäure

Die Reaktion zwischen Zinkoxid bzw. einem kommerziellem Zementpulver und reiner halbkonzentrierten Orthophosphorsäure verläuft sehr schnell. Makroskopisch scheint die Reaktion bereits nach wenigen Minuten abgeschlossen, und die Paste vollständig erhärtet zu sein.

Über das Frühstadium der Reaktion, d.h. den Phasenabbau von Zinkoxid bei Kontakt mit der Säure, können mit den vorliegenden Methoden keine detaillierten Aussagen getroffen werden.

Die Spezies  $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-(\text{aq})$  und  $\text{H}^+(\text{aq})$  sind die quantitativ überwiegenden ionischen Spezies in 50 %iger reiner Orthophosphorsäure. Der Säureangriff bzw. der Phasenabbau von Zinkoxid kann daher folgendermaßen formuliert werden:



Die dimere Spezies  $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-(\text{aq})$  dissoziiert unter Spaltung der intramolekularen Wasserstoffbrücke. Dabei kommt es zur Freisetzung der molekularen Spezies  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . In schwach sauren Lösungen löst

sich Zink als Aquakomplex  $Zn(H_2O)_n^{2+}$  mit  $n = 4,6$  [303]. Bei der hier vorliegenden Konzentration an Phosphatspezies ist jedoch eine unmittelbare und überwiegende Salzbildung anzunehmen.

Ist eine ausreichende Konzentration an Zink in der Lösungsphase erreicht kommt es zur Bildung der ersten festen Reaktionsprodukte. Die Phasenneubildung kann generell nach homo- oder heterogener Keimbildung erfolgen. Obwohl die Wahrscheinlichkeit für eine homogene Keimbildung exponentiell mit dem Grad der Übersättigung zunimmt [125] ist bei einer zementbildenden Reaktion mit einem hohen Feststoff / Flüssigkeits-Verhältnis der Einfluß von Grenzflächen (unreagierte Pulverkörner) und die sich daraus ergebende Möglichkeit einer heterogenen Keimbildung wahrscheinlicher.

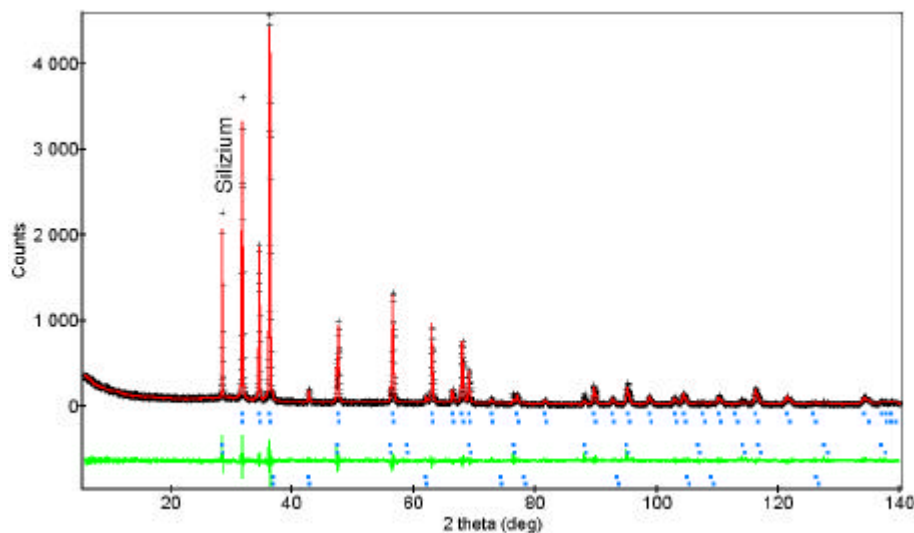
In den zeitaufgelösten Infrarotspektren konnte eine röntgenamorphe Vorläuferphase ( $\alpha$ -Hopeit oder  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ) mit einer  $Q^0$ -Anionenstruktur identifiziert werden. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß es sich bei dem ersten festen Reaktionsprodukt um ein kondensiertes Phosphat handelt, das durch Hydrolyse später in ein Orthophosphat umgewandelt wird.

Die Vorläuferphasen sind sämtlich röntgenamorph. In den IR-Derivativspektren kann die deutlich zunehmende Intensität bzw. abnehmende Halbwertsbreite einer P-O-Mode als Indikator für den Aufbau der Fernordnung, d.h. der Bildung und Vergrößerung von  $\alpha$ -Hopeit-Kristalliten, herangezogen werden. Es entstehen zunächst kleine Keime, die über die charakteristische Länge der Schwingungsspektroskopie (ca. 30 Å) und die Kohärenzlänge der Röntgendiffraktion (> 200 nm) hinaus wachsen, bis eine Detektion des thermodynamisch stabilen Reaktionsproduktes ( $\alpha$ -Hopeit) mit diesen Methoden möglich wird.

## 8. Untersuchung der Abbindereaktion von Zinkphosphatzement bei Verwendung modifizierter Säure

### 8.1 Kalorimetrische und röntgenographische Untersuchungen

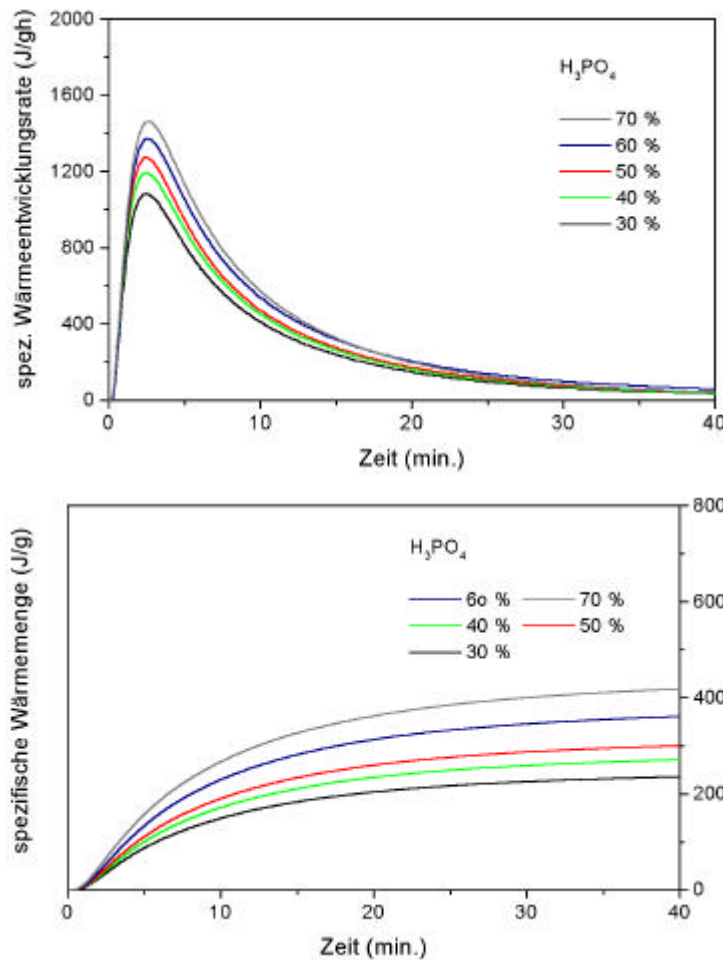
Für die Untersuchung der Abbindereaktion wurde reines Zinkoxidpulver oder ein kommerzielles Pulver (Harvard (a)) und eine modifizierte Orthophosphorsäure (Zugabe von jeweils 3 Masse% Al und Zn) verwendet. Die Komponenten wurden im Masseverhältnis Pulver / Flüssigkeit (P/F) 2.0 gemischt, um einen Vergleich zu den Experimenten mit reiner Säure vornehmen zu können.



**Abb. 8.1-1** Rietveldverfeinerung von Zinkphosphatzement (Zinkoxid angemischt mit modifizierter 50 %iger Orthophosphorsäure) nach 1 Monat Lagerung bei 37°C und 100% rel. Luftfeuchtigkeit

Wird reines Zinkoxid oder ein kommerzielles Zementpulver mit modifizierter Orthophosphorsäure angemischt, so entstehen als primäre Reaktionsprodukte röntgenamorphe Phosphate. Selbst nach einem Monat Lagerung bei 37°C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit sind außer ZnO bzw.  $\text{Zn}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}$  und  $\text{Mg}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}$  keine weiteren kristallinen Phasen im Röntgenpulverdiffraktogramm zu erkennen (Abb. 8.1-1). Die mit einem internen Siliziumstandard durchgeführte quantitative Rietveldanalyse ergab für die beispielhaft in Abb. 8.1-1 dargestellte Probe für  $\text{Zn}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}$ ,

$Mg_{0.7}Zn_{0.3}O$  und eine röntgenamorphe Phase die Massenanteile  $65.35 \pm 0.71$ ,  $2.93 \pm 0.27$  und  $31.72 \pm 0.84$  %.



**Abb. 8.1-2** DCA – Messungen zur Abbindereaktion von Zinkphosphatzement (ZnO angemischt mit modifizierter Orthophosphorsäure), spezifische Wärmeentwicklungsrate (oben) und integrale Wärmemenge (unten)

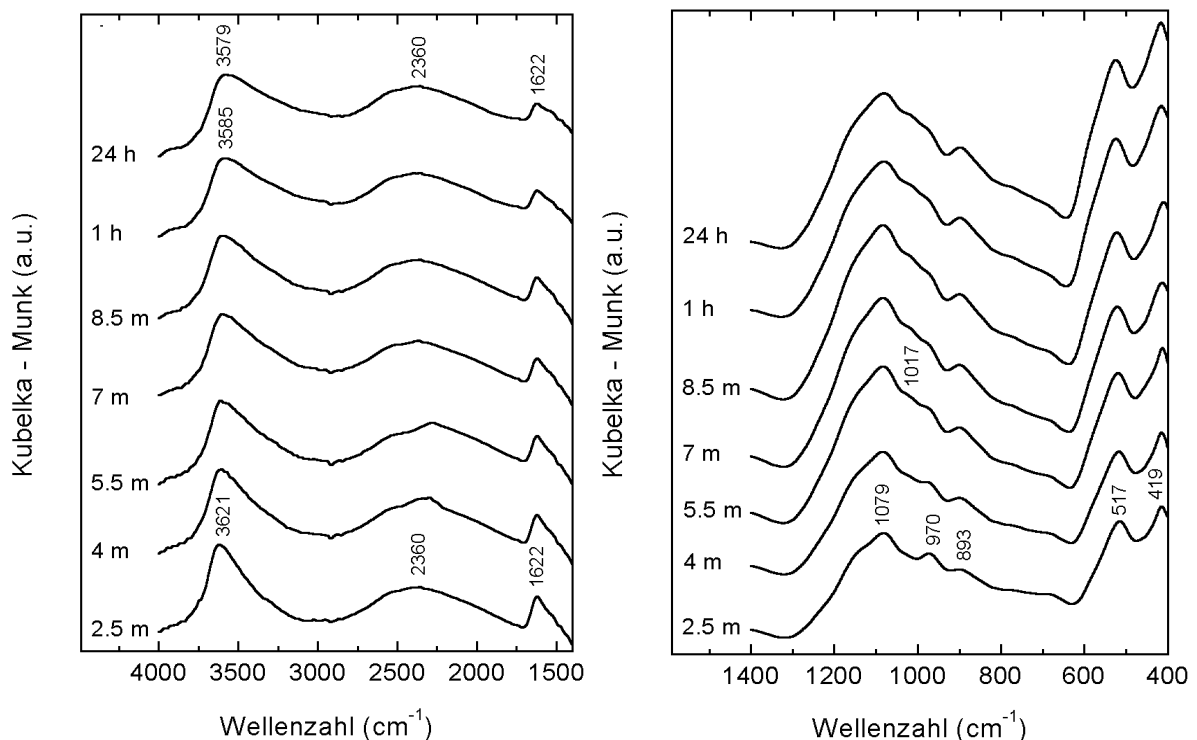
Im Vergleich zur reinen Orthophosphorsäure erhält man bei den DCA-Messungen der Reaktion zwischen Zinkoxid bzw. einem kommerziellem Pulver und modifizierter Säure verbreiterte Kurven der spezifischen Wärmeentwicklungsrate (Abb. 8.1-2). Die Maxima sind geringer (1086 bis 1462 J/gh) und erscheinen zeitlich verzögert (2.5 bis 2.75 min.). Eine Induktionsperiode konnte auch bei Verwendung der modifizierten Säure, unabhängig von den hier verwendeten Konzentrationen, nicht aufgelöst werden. Die spezifischen Wärmemengen sind im Vergleich zur Reaktion mit reiner Säure ebenfalls reduziert und betragen nach 40 Minuten 236 bis 419 J/g. Außer dem frühen Maximum traten selbst nach 48 Stunden keine weiteren meßbaren thermischen Effekte auf. Das Auftreten des



Maximums korrelierte mit den makros-kopischen Erhärtungszeiten der Zemente. Die Temperaturen bei der Abbindereaktion (3 g Probe gemessen in PVC-Gefäß an Luft bei einer Ausgangstemperatur von 37°C) betragen bei Verwendung modifizierter Säure der Konzentration 30 – 70 Masse% 39 bis 46 °C und sind als biokompatibel einzustufen, da durch diese Temperaturen noch keine Eiweißfällung in den Dentintubuli des Zahnhartgewebes induziert werden kann. Weitere DCA-Untersuchungen zur Reaktion zwischen Zinkoxid bzw. einem kommerziellen Zementpulver und modifizierter Orthophosphorsäure befinden sich im Anhang C.

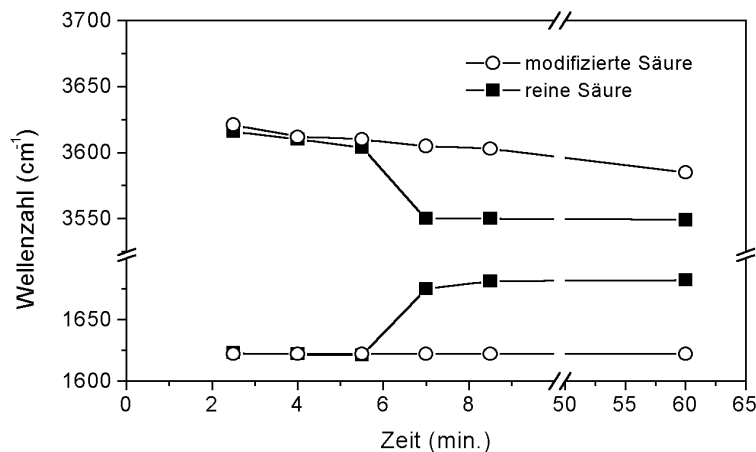
## 8.2 Untersuchung der Abbindereaktion mittels Infrarot-Reflexionsspektroskopie

Die Kohärenzlänge der Röntgendiffraktion beträgt ca. 200 nm. Die Schwingungsspektroskopie erweist sich aufgrund einer charakteristischen Länge von ca. 30 Å als vorteilhaft zur Aufklärung der Anionenstruktur röntgenamorpher Phasen.



**Abb. 8.2-1** DRIFT – Spektren von Zinkphosphatzement (ZnO angemischt mit modifizierter 50 %iger Orthophosphorsäure). Bereich der Wasserbanden bei 1450 – 4000 cm<sup>-1</sup> (links) und der Phosphat – Streck- und Deformationsschwingungen bei 400 – 1400 cm<sup>-1</sup> (rechts)

Sowohl im Bereich der P-O–Streck- als auch der O-P-O-Deformationsschwingungen findet man nach 24 Stunden Reaktionszeit nur breite unspezifische Banden (Abb. 8.2-1). Es liegt ein amorphes Phosphat vor, über dessen Anionenstruktur aus den normalen DRIFT-Spektren keine Aussage getroffen werden kann. Im Bereich der Wasserbanden erkennt man zwar eine Rotverschiebung und eine zunehmende Anharmonizität des Potentials der O-H–Streckschwingung, doch die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung im amorphen Phosphat ist deutlich schwächer als im  $\alpha$ -Hopeit.



**Abb. 8.2-2** Zeitabhängige Entwicklung des Maximums der O-H–Streckschwingung. Vergleich von Zinkphosphatzement angemischt mit 50 %iger reiner und modifizierter Orthophosphorsäure

Innerhalb der ersten fünf Minuten ist die Stärke der Wasserstoffbrücken unabhängig von der Art der zur Anmischung von Zinkphosphatzement verwendeten Säure (Abb. 8.2-2). Bei Verwendung reiner Säure kommt es nach ca. sechs Minuten zur Bildung von kristallinem  $\alpha$ -Hopeit. Die Wasserstoffbrückenbindungen werden stärker und es resultiert eine signifikante Rotverschiebung im Infrarotspektrum. Ein weiterer Indikator für die Änderung der Bindungsstärke ist die Blauverschiebung der O-H-O–Deformationsschwingung (Abb. 8.2-2). Bei Verwendung einer modifizierten Säure nimmt die gemittelte Bindungsstärke der Wasserstoffbrücken nur geringfügig zu. Im DRIFT-Spektrum ist eine Rotverschiebung von  $3621\text{ cm}^{-1}$  (nach 2.5 Minuten) nach  $3579\text{ cm}^{-1}$  (24 Stunden) zu beobachten (Abb. 8.2-1). Die Energie der Deformationsschwingung zeigt in diesem Zeitraum keine signifikante Änderung (Abb. 8.2-2). Auch die  $(2\nu_3+\nu_4)$ -Kombinationsschwingung der P-O–Moden ist nach 24 Stunden mit unveränderter Intensität im DRIFT-Spektrum zu erkennen. Im Raman-Spektrum, auf-

genommen nach 24 Stunden Lagerung bei 37°C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit, sind im P-O–Streckschwingungsbereich nur konturlose breite Banden zu erkennen (Abb. 8.2-3).

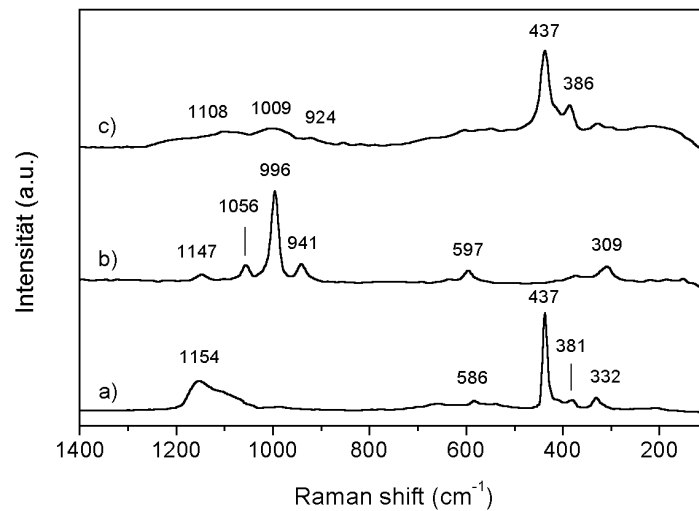


Abb. 8.2-3 Raman-Spektren von a) Zinkoxid, b)  $\alpha$ -Hopeit und c) Zinkphosphatzement (Zinkoxid angemischt mit modifizierter 50 %iger Orthophosphorsäure)

Zur Verbesserung der spektralen Auflösung wurden daher aus den DRIFT-Spektren Derivativspektren zweiter Ordnung berechnet, die in Abbildung 8.2-4 dargestellt sind.

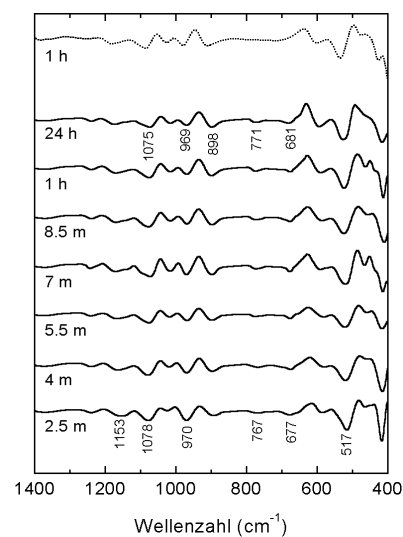


Abb. 8.2-4 Derivativspektren zweiter Ordnung im Bereich 400 – 1400 cm⁻¹ (berechnet aus DRIFT-Spektren in Abb. 8.2-1). Derivativspektrum nach 24 Stunden für Zinkphosphatzement (kommerzielles Pulver angemischt mit modifizierter Orthophosphorsäure)

Sowohl im Bereich der P-O-Streck- als auch der Deformationsschwingungen liegen selbst nach 24 Stunden breite Banden vor.

Mittels Profilanalyse nach einer Spektrenentfaltung kann jedoch festgestellt werden, daß die Halbwertsbreiten der Banden im Derivativspektrum geringfügig kleiner werden. Die entsprechenden relativen Änderungen betragen ca. 2 – 4 %. Die nur geringe Änderung weist auf eine sehr langsam zunehmende strukturelle Ordnung hin. Berücksichtigt man die charakteristische Länge der Schwingungsspektroskopie, so kann gefolgert werden, daß die nahgeordneten Bereiche nach 24 Stunden eine Ausdehnung kleiner als 30 Å besitzen.

Bei Verwendung einer modifizierten Säure können im Derivativspektrum bereits nach 2.5 Minuten Banden mit sehr schwachen Intensitäten bei 767 und 677  $\text{cm}^{-1}$  erkannt werden (Abb. 8.2-4). Umfangreiche schwingungsspektroskopische Untersuchungen an anorganischen Phosphaten haben gezeigt, daß P-O-P-Brücken von  $\text{PO}_4^{3-}$ -Tetraedern mit  $Q^2$ -Verknüpfung an infrarotaktiven Banden bei 900 und 700  $\text{cm}^{-1}$  erkannt werden können. Unter den kondensierten Phosphaten zeigen Cyclophosphate mit der Anionenstruktur  $(\text{PO}_3)_n^-$  im Infrarotspektrum Banden bei 900, 770 und 700  $\text{cm}^{-1}$ , die den Schwingungen  $\nu_{\text{as}}(\text{POP})$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{POP})$  und Harmonischen der  $\delta(\text{POP})$ -Grundschiwingung zugeordnet worden sind [304-307]. Die im Derivativspektrum (Abb. 8.2-4) bei 893, 767 und 677  $\text{cm}^{-1}$  infrarotaktiven Banden weisen daher auf ein kondensiertes Phosphat hin. Im ternären System  $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$  (Abb. 2.4-1) kristallisiert die Verbindung  $\text{Zn}_2\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Stöchiometrie  $2 \cdot \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) als Cyclotetraphosphat und tritt hier als röntgenamorphe Vorläuferphase auf. Nach 24 Stunden sind bei Verwendung reinen Zinkoxids und modifizierter Orthophosphorsäure die Banden von  $\text{Zn}_2\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  noch deutlich erkennbar. Unterschiedlich hierzu verhält sich Zinkphosphatzement, der mit kommerziellem Pulver und modifizierter Säure angemischt wurde. Bereits nach 1 Stunde sind die charakteristischen Banden von Dizink-Cyclotetraphosphat-Octahydrat nicht mehr zu erkennen (Abb. 8.2-4). Das kondensierte Phosphat hat sich umgewandelt und die verbleibenden Banden können sämtlich einem amorphen Phosphat mit  $Q^0$ -Anionenstruktur zugeordnet werden. Die Umwandlung von der  $Q^2$ - in die  $Q^0$ -Anionenstruktur kann theoretisch über ein Phosphat mit intermediärem Kondensationsgrad  $Q^1$  (Diphosphat) verlaufen. In den Infrarotspektren konnte jedoch kein Hinweis auf eine intermediäre  $Q^1$ -Anionenstruktur gefunden werden.

Bei Verwendung modifizierter Säure wird die Abbindereaktion von Zinkphosphatzement so verzögert, daß ein Anmischen mit P/F – Verhältnissen bis zu 2.8 möglich war. In den Infrarotspektren ergaben sich dabei außer Änderungen der Abbindekinetik keine signifikanten Unterschiede.

## 8.2.1 Untersuchung der Abbindereaktion mittels kernmagnetischer Resonanzspektroskopie

Bei der Reaktion zwischen Zinkoxid bzw. kommerziellem Zementpulver und einer modifizierten Orthophosphorsäure kommt es im Primärstadium zu einem Auflösen von Zinkoxid in der Flüssigkeit. Die Bildung von zunächst gelösten Zinkphosphaten führt zu einer erhöhten Viskosität der Lösungsphase. Die molekulare Beweglichkeit der gelösten Spezies nimmt ab und die gemittelte Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  wird kürzer als die  $T_1$ -Zeit einer 50 %igen modifizierten Säure (Abb. 8.3-1), deren  $T_1$ -Zeit in Magnetfeldern der Stärke 0.45 T ( $\omega_r = 19$  MHz) und 2.35 T ( $\omega_r = 100$  MHz) zu 67 bzw. 46.5 ms bestimmt wurde. Auch für die modifizierte Säure gilt daher das Limit der schnellen Bewegung, d.h. die inverse Proportionalität zwischen der Spin-Gitter-Relaxationszeit und der Korrelationszeit der molekularen Bewegung.

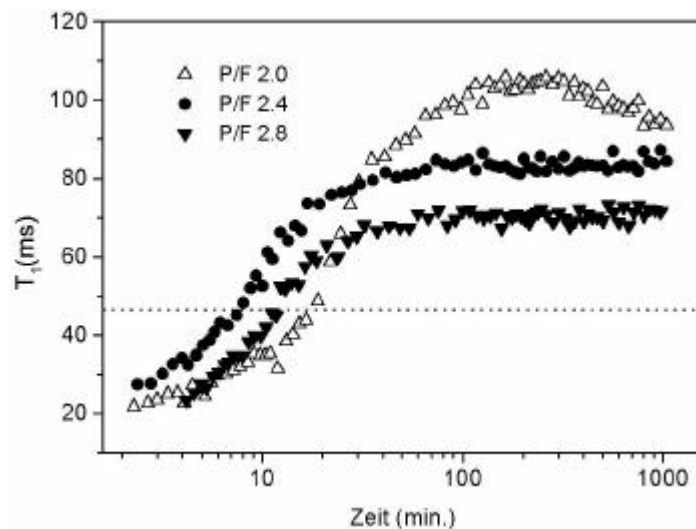
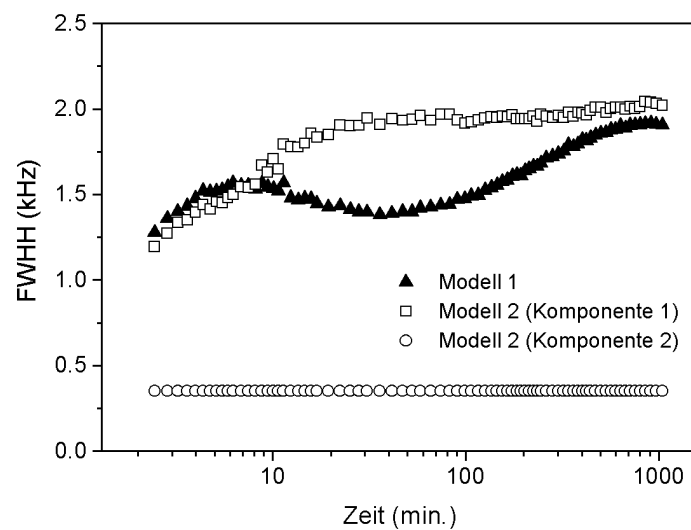


Abb. 8.3-1 Zeitabhängiger Verlauf der  $^1\text{H}$  Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  für Zinkphosphatzement (angemischt mit modifizierter 50 %iger Orthophosphorsäure). . . .  $T_1$ -Zeit einer 50 %igen modifizierten Säure

Mit der Bildung fester Reaktionsprodukte wird die Lösungsphase zunehmend verdünnt. Die zunächst durch das Auflösen von Zink bedingte Abnahme der Molekular dynamik protonenträger Spezies wird durch die Ausscheidung fester Phasen überkompensiert. Die zunehmende Korrelationszeit der molekularen Bewegung führt zu einer Verlängerung der gemittelten  $T_1$ -Zeit auf 70 – 110

ms (Abb. 8.3-1). Die weitere Änderung von  $T_1$  kann bei großem Oberfläche/Volumen-Verhältnis der entstehenden Reaktionsprodukte durch Oberflächeneffekte bestimmt werden. Bei Verwendung modifizierter Säure sind die spezifischen Oberflächen jedoch sehr gering. Mittels Kr-Adsorption wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit für Zinkphosphatzement ausschließlich spezifische Oberflächen kleiner als  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  gemessen. Der Einfluß der spezifischen Oberfläche ist daher gering, kann jedoch nicht als vernachlässigbar angenommen werden. Die  $T_1$ -Zeiten aller Proben erreichten nach ca. 17 Stunden ein Plateau, dessen Höhe vom P/F – Verhältnis abhängt. Nach dieser Zeit lag bei allen Zementen ein monoexponentieller Zerfall der Magnetisierung vor. Grundsätzlich kann dies auf eine monomodale Porenverteilung, das Vorliegen ausschließlich interkonnektierender Poren oder einen vernachlässigbaren Einfluß der Oberfläche von Reaktionsprodukten zurückgeführt werden. Eine sehr enge Verteilung nur weniger Poren ist wahrscheinlich der dominierende Faktor für die stabilisierten  $T_1$ -Zeiten. Das P/F-Verhältnis der Zemente korreliert mit den nach 17 Stunden erreichten  $T_1$ -Zeiten.



**Abb. 8.3-2** Zeitabhängiger Verlauf der vollen Halbwertsbreite (FWHH) des  $^1\text{H}$  NMR Resonanzsignals bei statischer Probe (P/F 2.4). Modell 1: Freigabe von Amplitude und FWHH. Modell 2: Freigabe von Amplitude und FWHH für Komponente 1, Freigabe von Amplitude aber konstante FWHH von 0.35 kHz für Komponente 2

Wird mehr Flüssigkeit verwendet so entsteht ein höherer Anteil an Reaktionsprodukten und der Beitrag der Oberfläche zu  $T_1$  wird deutlich erkennbar. Bei einem P/F-Verhältnis von 2.0 durchläuft  $T_1$  ein Maximum, da die Oberflächeneffekte die zunehmende Molekulardynamik überkompensieren. In Langzeitversuchen über 2 Wochen konnten keine Änderungen der Spin-Gitter-Relaxationszeiten mehr beobachtet werden. Wäre der Einfluß der Oberflächen vernachlässigbar, so würde die längste

$T_1$ -Zeit für den Zement mit P/F 2.8 zu erwarten sein, da die Lösungsphase schneller verbraucht werden würde. Es wäre eine rasche Zunahme der Korrelationszeit der Molekularbewegung und eine deutlich längere  $T_1$ -Zeit zu erwarten als für einen Zement mit niedrigerem P/F-Verhältnis. Um einen Einblick in die Umwandlungskinetik der Cyclotetraphosphat-Vorläuferphase zu erhalten wurde eine Profilanalyse der  $^1\text{H}$  NMR-Spektren durchgeführt (Abb. 8.3-2). In einem ersten Versuch (Modell 1) wurde eine einzelne Lorentzfunktion verwendet, die zu einer Oszillation der vollen Halbwertsbreite (FWHH) führte. Eine Oszillation in der Halbwertsbreite ist jedoch nicht zu erwarten, da Wassermoleküle bei der Phasenneubildung als Koordinationswasser in die festen Phasen eingebaut und damit immobilisiert werden. Die übrigen protonen tragenden Spezies  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  dissoziieren unter Abspaltung von Wasser. Der Säurerest wird als  $\text{PO}_4$ -Tetraeder beim Aufbau der festen Reaktionsprodukte verbraucht.

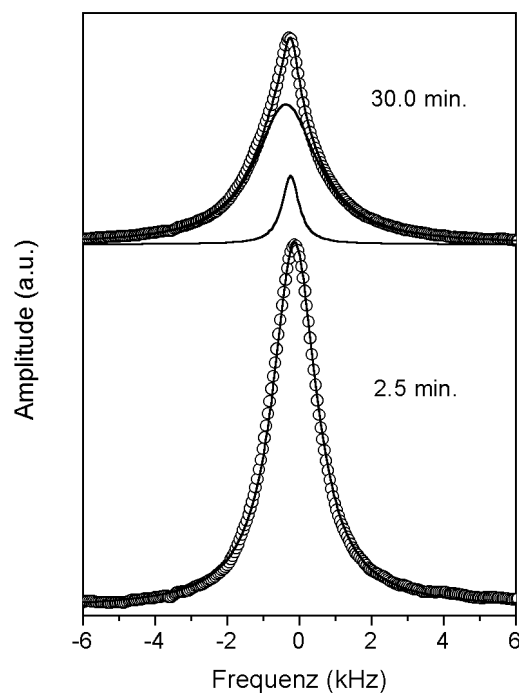


Abb. 8.3-3  $^1\text{H}$  NMR-Resonanzsignal (P/L 2.4) einer statischen Probe nach 2.5 und 30 Minuten. Anpassungen mit entfalteten Komponenten sind eingezeichnet

Die Immobilisierung der Wassermoleküle führt zu einer starken Verkürzung der Spin-Spin-Relaxationszeit  $T_2$ . Die Resonanzsignale werden stark verbreitert und können Linienbreiten bis zu ca. 50 kHz erreichen. Eine Oszillation der vollen Halbwertsbreite eines Resonanzsignals ist daher ein Hinweis auf eine chemische Reaktion und das Auftreten weiterer Komponenten. Eine Analyse des

$^1\text{H}$  NMR–Resonanzsignals nach 2.5 und 30 Minuten zeigt deutliche Unterschiede in der Linienform (Abb. 8.3-3). Zu Beginn der Reaktion ist eine einzelne Lorentzkomponente ausreichend, um das gemessene Spektrum korrekt zu beschreiben. Nach 30 Minuten erscheint das Signal verbreitert, nahe der Resonanzfrequenz jedoch mit einem steil zulaufenden Maximum. Von den weiteren getesteten Modellen wurde die beste Anpassung für ein Zweikomponenten–Modell erhalten (Abb. 8.3-2). Um neben der Anpassung das Vorliegen von zwei Komponenten auch experimentell zu verifizieren, wurden  $^1\text{H}$  MAS–NMR–Messungen vorgenommen. Die Ergebnisse bestätigen das Zweikomponenten–Modell (Abb. 8.3-4). Neben einer breiten Resonanz ist im  $^1\text{H}$  MAS–NMR–Spektrum eine dazu hochfeldverschobene, schmale Komponente aufgelöst. Beide Resonanzen erscheinen aufgrund der diamagnetischen Abschirmung der Protonen (stärkere Wasserstoffbrückenbindungen) gegenüber reinem Wasser tieffeldverschoben und können Phosphorsäuren verschiedener Konzentration zugeordnet werden. Beide Resonanzen zeigten eine zeitabhängige Hochfeldverschiebung, die auf eine fortschreitende Verdünnung der Lösungsphase zurückzuführen ist.

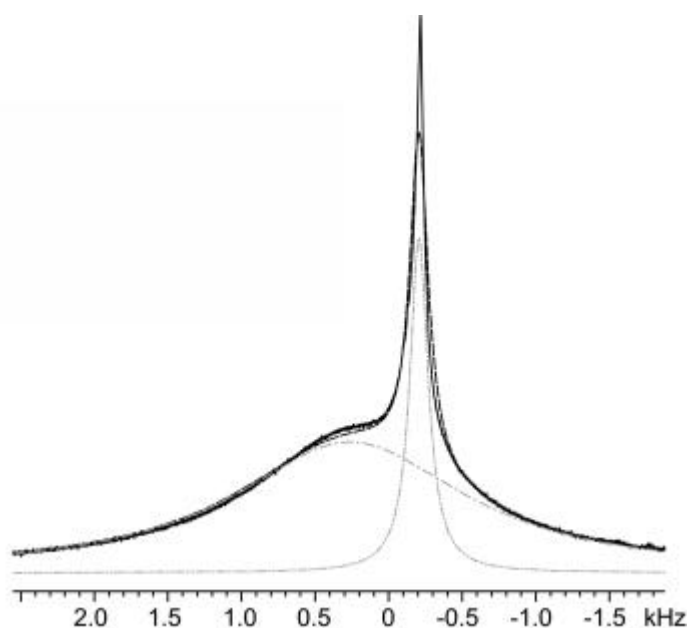


Abb. 8.3-4  $^1\text{H}$  MAS–NMR–Spektrum von Zinkphosphatzement nach 30 Minuten (25 KHz Rotationsfrequenz, 500 MHz–Feld, P/L 2.4)

Die vollen Halbwertsbreiten der breiten und schmalen Komponente betrug 1.9 bzw. 0.15 kHz. Die Breite der schmalen Resonanz in den statischen Messungen (0.35 kHz) war daher bereits durch die Inhomogenität des Magnetfeldes beschränkt. Bei einer  $^1\text{H}$  MAS–NMR–Messung auf einem 700



MHz-Spektrometer nahm die volle Halbwertsbreite der breiten Komponente nicht um den Faktor 5/7 ab. Es konnte daher nicht geklärt werden, ob es sich bei der breiten Resonanz um eine homogen oder inhomogen verbreiterte Resonanz handelt.

Die breite Resonanz, die aufgrund einer stärkeren diamagnetischen Abschirmung des Protons im  $^1\text{H}$  MAS-NMR-Spektrum gegenüber der schmalen Resonanz tieffeldverschoben auftritt, kann der unverbrauchten Flüssigkeit zugeordnet werden. Der zeitabhängige Anteil konnte aus den vorhandenen Spektren jedoch nicht bestimmt werden, da die bereits in den Festkörper eingebauten Protonen ein zu breites Signal verursachen, welches nicht mittels einer Kurvenanpassung integriert werden konnte. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden mittels  $^1\text{H}$  NMR in einem Feldgradienten von 48.75 T/m und einem supraleitenden Magneten der Feldstärke 6.4 T bei einer Temperatur von 298 K Selbstdiffusionskonstanten und kinematische Viskositäten für modifizierte und reine 50 %ige Orthophosphorsäure gemessen.

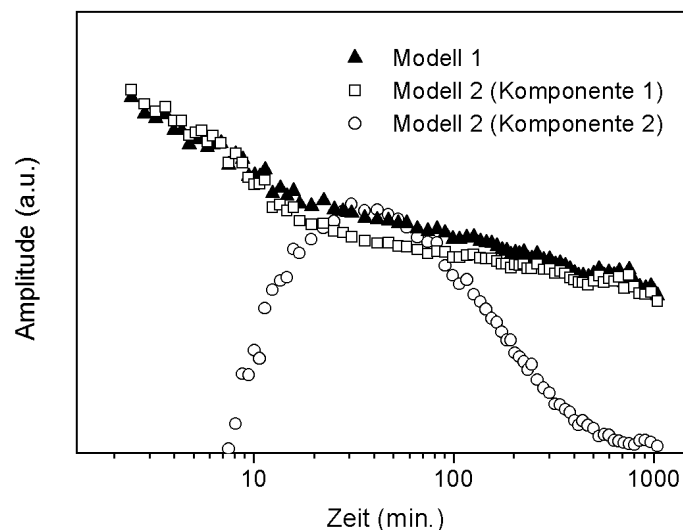


Abb. 8.3-5 Amplituden der entfaltenen Komponenten in den  $^1\text{H}$  NMR-Messungen mit statischer Probe (beispielhaft für P/F 2.4). Die Amplitude der schmalen Resonanz ist zur Verdeutlichung mit verstärkter Amplitude (Faktor 20) dargestellt

Die Bildung von Aluminophosphatkomplexen in der modifizierten Säure führt zu einer Erhöhung der kinematischen Viskosität von 3.3 (reine 50 %ige Säure) auf 24.5 cSt. Damit verbunden ist eine Abnahme des Selbstdiffusionskoeffizienten von  $6.9 \cdot 10^{-11}$  auf  $1.7 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ . Im Vergleich betragen bei 298 K die kinematische Viskosität sowie der Selbstdiffusionskoeffizient reinen Wassers 1cSt bzw.  $2.3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  [308].

Eine Kurvenanpassung der Experimente mit statischer Probe lieferte die zeitabhängigen Amplituden der Komponenten (Abb. 8.3-5). Die breite Komponente, deren Amplitude monoton abnimmt, kann noch unverbrauchter Flüssigkeit zugeordnet werden. Die schmale Resonanz, die erst nach ca. 8 Minuten mit signifikanter Amplitude auftritt, kann hingegen einer Phosphorsäure niedrigerer Viskosität zugeordnet werden. Aufgrund des zeitlichen Amplitudenverlaufes sowie der schmalen Halbwertsbreite im  $^1\text{H}$  MAS-NMR-Spektrum handelt es sich wahrscheinlich um eine reine Orthophosphorsäure, die während einer Phasenumwandlung freigesetzt wird. Die Amplitude dieser Komponente erreicht nach ca. 30 Minuten ein Maximum und fällt danach ab, bis nach ca. 17 Stunden kein dieser Komponente zuzuordnendes Signal mehr beobachtet werden kann. Die freigesetzte und die noch unreaktierte Säure müssen örtlich separiert sein, da beide Flüssigkeiten vollkommene Mischbarkeit zeigen. Würden beide Säuren z.B. in der gleichen Pore vorhanden sein, so wäre lediglich eine gemittelte Resonanz im  $^1\text{H}$  MAS-NMR-Spektrum detektierbar. Ferner würde sich aus der Profilanalyse nur eine gemittelte  $T_1$ -Zeit ergeben. Die Profilanalyse ermöglichte jedoch die Separation der  $T_1$ -Zeiten beider Komponenten aus den vorhandenen  $^1\text{H}$  NMR-Spektren mit statischer Probe.

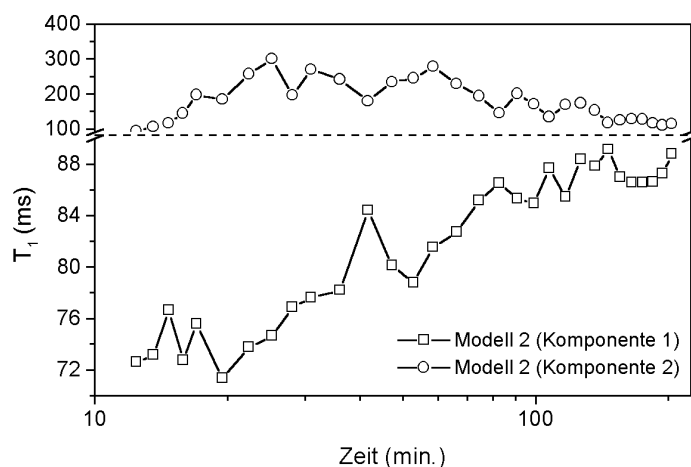


Abb. 8.3-5 Spin-Gitter-Relaxationszeiten ( $T_1$ ) der breiten und schmalen Resonanz im statischen  $^1\text{H}$  NMR-Experiment (P/F 2.4). ---- Hilfslinie. Dargestellt ist der Zeitbereich in dem die schmale Resonanz mit signifikanter Amplitude auftritt

Die  $T_1$ -Zeit der breiten Komponente nimmt monoton zu, da die Konzentration der noch unreaktierten Flüssigkeit durch die, im hier betrachteten Zeitintervall, diffusionskontrollierte Bildung von Zinkphosphaten abnimmt. Die  $T_1$ -Zeit der schmalen Komponente durchläuft hingegen nach ca. 30 bis 35 Minuten ein Maximum. Es ist wahrscheinlich, daß die reine Orthophosphorsäure während der Phasen-

umwandlung der Vorläuferphase  $\text{Zn}_2\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  in neu entstehende Poren freigesetzt wird. Diese Poren sind nicht mit Poren verbunden, die noch unverbrauchte initiale Flüssigkeit enthalten.

Um strukturelle Informationen über die röntgenamorphe Anionenstruktur nach erfolgter Phasenumwandlung zu erhalten, wurden die Zementproben nach 17 Stunden Reaktionszeit mittels  $^{31}\text{P}$  Einpuls und Doppelquanten-NMR untersucht. Bereits in  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR-Einpulsspektren konnten neben breiten Banden bei 5.6, 4.8 und 0.8 ppm schmalbandige Resonanzen bei 4.3 und 3.9 ppm beobachtet werden, die auf nahgeordnete Bereiche schließen lassen. Alle  $^{31}\text{P}$ -Resonanzen erscheinen tieffeldverschoben, und sind nach Untersuchungen von Kirkpatrick und Brow [309] über Zinkphosphate ausschließlich  $\text{Q}^0$ -Tetraedern zuzuordnen. Die FWHH-Werte der beiden intensitätsstarken Resonanzen betragen 0.39 bzw. 0.37 ppm. Die FWHH-Werte der breiten Banden liegen zwischen 0.8 und 3.7 ppm. Das Vorliegen der aufgelösten  $^{31}\text{P}$  NMR-Resonanzen (4.3 und 3.9 ppm), verbunden mit den unspezifischen Banden in den Infrarot und Raman-Spektren, läßt darauf schließen, daß nahgeordnete Bereiche auf einer Längenskala von 10 bis 30 Å vorliegen. Nach den chemischen Verschiebungen liegen im nahgeordneten Bereich bereits Baueinheiten der Hopeitstruktur vor, d.h.  $\text{ZnO}_2(\text{H}_2\text{O})_4$  und  $\text{MgO}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ -Oktaeder sowie  $\text{ZnO}_4$  und  $\text{PO}_4$ -Tetraeder. Nach den Ergebnissen in Abschnitt 6 können die Resonanzen bei 4.3 und 3.9 ppm magnetisch inäquivalenten Phosphoratomen mit den lokalen Umgebungen  $\text{P}(\text{OMg})(\text{OZn})_3$  bzw.  $\text{P}(\text{OZn})_4$  zugeordnet werden.

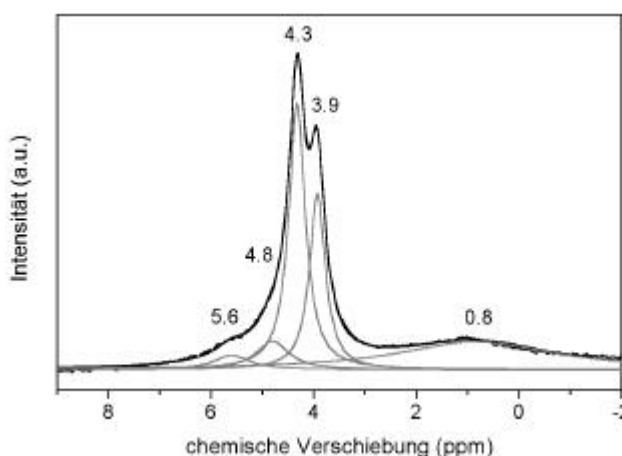


Abb. 8.3-6  $^{31}\text{P}$  CP-MAS-NMR-Spektrum von röntgenamorphem Zinkphosphatzement (hier beispielhaft anhand einer Probe mit P/F 2.4)

Die integralen Intensitäten dieser Resonanzen lag in allen hier untersuchten Fällen bei maximal 1.6, was theoretisch einem  $\alpha$ -Hopeit-Mischkristall der Zusammensetzung  $\text{Zn}_{1.85}\text{Mg}_{1.14}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  entspricht. Das Verhältnis von  $\text{MgO}_2(\text{H}_2\text{O})_4$  zu  $\text{ZnO}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ -Oktaedern in den nahgeordneten Bereichen ist damit zu hoch, als daß eine Fernordnung ausgebildet werden kann.

Die breiten Banden erscheinen relativ zu den schmalbandigen Resonanzen sowohl hoch- als auch tieffeldverschoben. In der amorphen Phase liegen daher stärker und schwächer abgeschirmte  $\text{PO}_4$ -Tetraeder als im  $\alpha$ -Hopeit vor. Turner et al. führten umfangreiche  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR-Untersuchungen an Orthophosphaten durch und stellten eine Korrelation zwischen der isotropen chemischen Verschiebung und des  $\pi$ -Bindungsanteils des  $\text{PO}_4$ -Tetraeders fest [310]. Mit den isotropen chemischen Verschiebungen der breiten Resonanzen von 0,8, 4,8 und 5,6 ppm erhält man hier  $\pi$ -Bindungsanteile (Anzahl von Elektronen in  $\pi$ -Orbitalen) von 1,24, 1,21 und 1,20. Van Wazer berechnete für ein tetraedrisch koordiniertes Phosphoratom einen  $\pi$ -Bindungsanteil von 1,0 bis 1,2 [311]. In Übereinstimmung mit neueren molekulardynamischen Simulationen [312] konnte ferner von Turner et al. festgestellt werden, daß ein zunehmender  $\pi$ -Bindungsanteil zu einer abnehmenden gemittelten P-O-Bindungslänge führt.

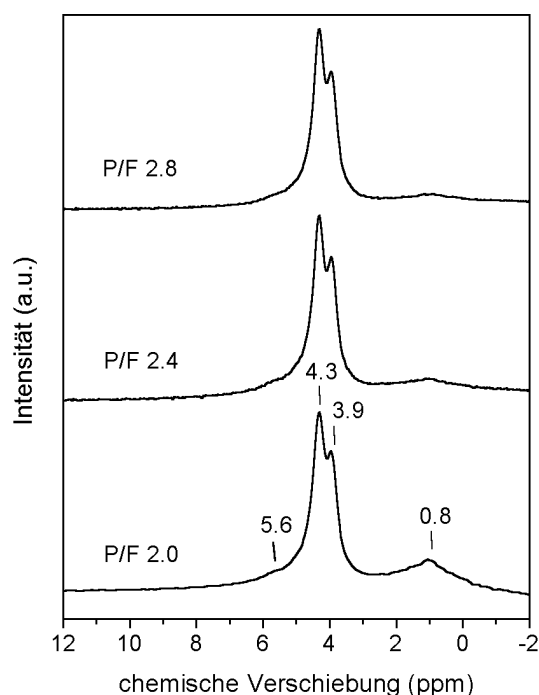


Abb. 8.3-7  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR-Spektren von Zinkphosphatzement angemischt mit modifizierter Säure und differierenden P/F-Verhältnissen

Mit der von Turner et al. angegebenen Korrelation lassen sich den  $\pi$ -Bindungsanteilen von 1,24, 1,21 und 1,20 gemittelte P-O-Bindungslängen von 1,53 bzw. 1,54 Å für die letzten beiden Werte zuordnen. In der amorphen Phase liegen daher  $\text{PO}_4$ -Tetraeder vor, die im Vergleich zum  $\text{PO}_4$ -Tetraeder des  $\alpha$ -Hopeit komprimiert bzw. aufgeweitet sind. Das gleichzeitige Vorliegen komprimierter und aufgeweiteter Koordinationspolyeder eines Kations ist für anorganische Gläser bzw. allge-

meiner für statistische Netzwerke charakteristisch, und sorgt für eine unter den gegebenen Zustandsbedingungen maximale Kompensation struktureller Spannungen [313].

In allen Fällen korrelierte der amorphe Anteil mit abnehmendem P/F-Verhältnis (Abb. 8.3-7), da ein höherer Anteil an Flüssigkeit zur vermehrten Bildung von Reaktionsprodukten führt. Das Verhältnis des nahgeordneten zum amorphen Anteil hängt von den experimentellen Parametern der Cross Polarization – Sequenz ab. Es konnte jedoch ein molarer Anteil von ca. 20 bis 30 % für den nahgeordneten Anteil abgeschätzt werden.

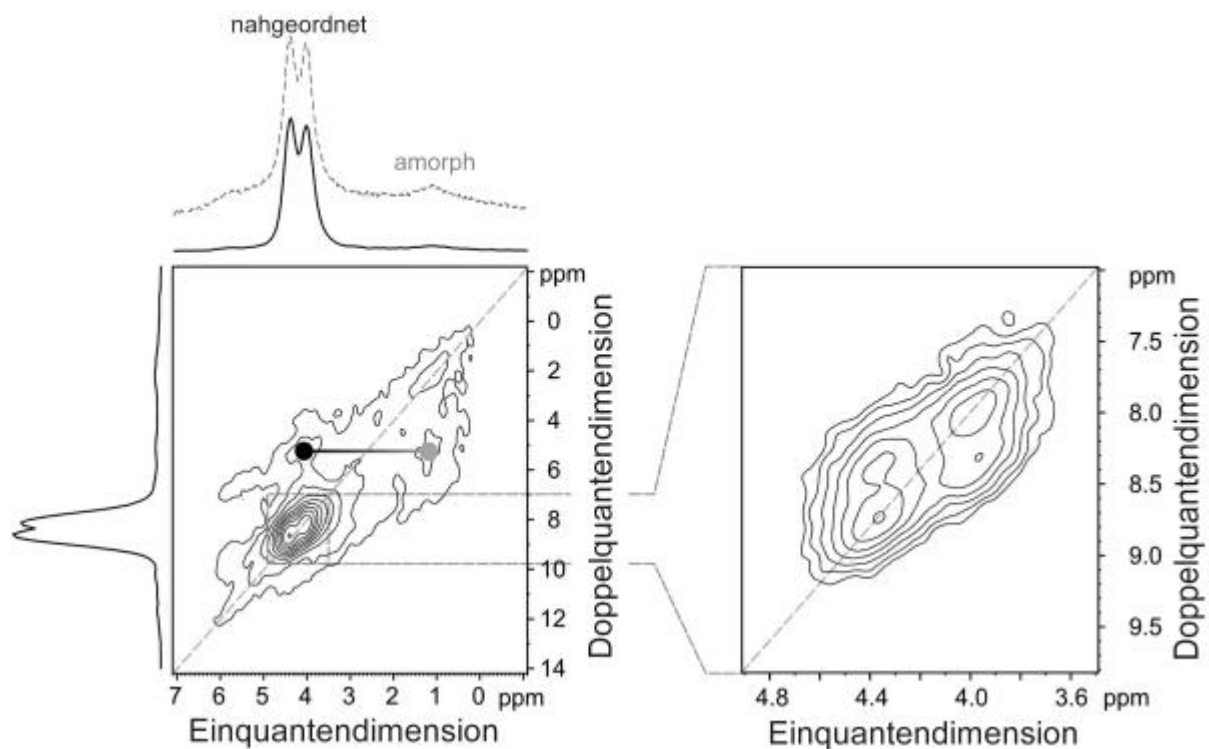


Abb. 8.3-6  $^{31}\text{P}$  Doppelquanten NMR – Spektrum von Zinkphosphatzement nach ca. 17 Stunden Reaktionszeit. Beispielhaft dargestellt ist eine Messung für eine Probe mit P/F 2.4. Gesamter Meßbereich signifikanter Intensitäten (links), vergrößerte Darstellung der Peaks, die dem nahgeordneten Bereich zugeordnet werden können (rechts)

Um eventuell vorhandene strukturelle Konnektivitäten zwischen dem amorphen und dem nahgeordneten Bereich aufzuklären, wurden  $^{31}\text{P}$  Doppelquanten-NMR-Messungen vorgenommen (Abb. 8.3-8). In der Doppelquantendimension ist deutlich eine Konnektivität zwischen dem amorphen und dem nahgeordneten Bereich zu erkennen. Konnektivitäten treten nur bei atomarem Kontakt auf. Die nahgeordneten Bereiche treten daher nicht phasensepariert von den amorphen Bereichen auf, sondern

bilden Domänen innerhalb der amorphen Phase. Die amorphe Phase ist thermodynamisch instabil. Es ist wahrscheinlich, daß lokal die Aktivierungsenergie ausreicht, um nahegeordnete, wachsende Domänen auszubilden.

Im vergrößerten Bereich der Resonanzen, die den nahegeordneten Bereichen zugeordnet werden, ist ferner eine signifikante Konnektivität der beiden Signale erkennbar (Abb. 8.3-6 rechts). Mittels Doppelquanten-NMR-Spektroskopie kann daher verifiziert werden, daß die beiden Resonanzen der nahegeordneten Bereiche einer Phase zuzuordnen sind.

Aufgrund geringer Intensitäten in der Doppelquantendimension kann kein Nachweis erfolgen, ob eine oder mehrere amorphe Phasen vorliegen. Die breiten Resonanzen zeigten in den  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR-Spektren von Proben mit differierenden P/F-Werten jedoch eine korrelierte Intensitätsänderung. Es handelt sich daher wahrscheinlich um nur ein amorphes Zinkphosphathydrat. Die Anionenstruktur dieser Phase konstituiert sich ausschließlich aus  $\text{Q}^0$ -Tetraedern. Würde es sich hierbei um amorphe Relikte der Vorläuferphase  $\text{Zn}_2\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  handeln, so sollten  $\text{PO}_4$ -Tetraeder mit einer  $\text{Q}^2$ -Verknüpfung im  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR-Spektrum zu beobachten sein. Das Vorliegen von  $\text{Q}^2$ -Tetraedern kann ausgeschlossen werden, da nach Kirkpatrick und Brow [309]  $\text{PO}_4$ -Tetraeder mit  $\text{Q}^2$ -Vernetzung zu hochfeldverschobenen Resonanzen bei ca.  $-30$  ppm führen.

### 8.3 Rasterkraftmikroskopie an Zinkphosphatzement-Oberflächen

Die Rasterkraftmikroskopie wurde zur Untersuchung der Morphologie und Rauigkeit der Oberflächen eingesetzt. Bei Verwendung modifizierter Orthophosphorsäure werden primär röntgenamorphe Phosphate gebildet. Eine Änderung der Oberflächeneigenschaften war daher zu erwarten und sollte zerstörungsfrei abgebildet werden.

Nach 24 Stunden Lagerung bei konstanter Temperatur ( $37^\circ\text{C}$ ) und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 100 % waren auf den Zinkphosphatzement – Oberflächen noch keine Kristallite, sondern von Reaktionsprodukten umhüllte Pulverteilchen zu erkennen (Abb. 8.4-1).

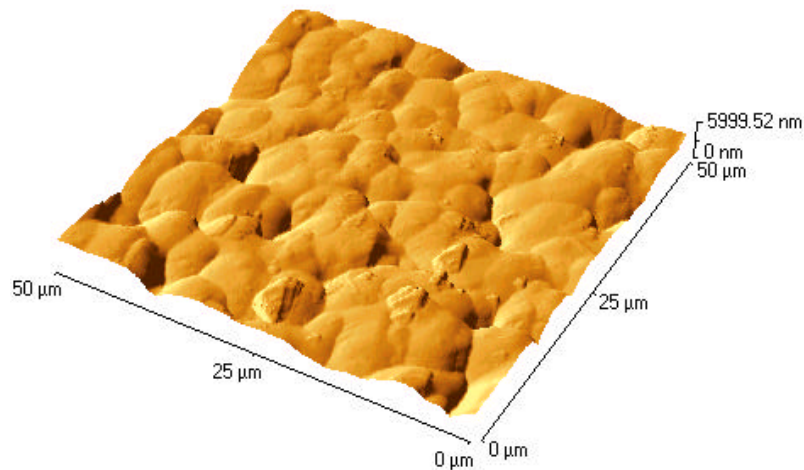


Abb. 8.4-1 AFM-Abbildung einer Oberfläche von Zinkphosphatzement nach 24 Stunden Lagerung bei 37 °C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit (kommerzielles Pulver angemischt mit 50%iger modifizierter Orthophosphorsäure)

Die Struktur wird dabei von der ursprünglichen Größe und individuellen Reaktivität der Pulverkörner bestimmt.

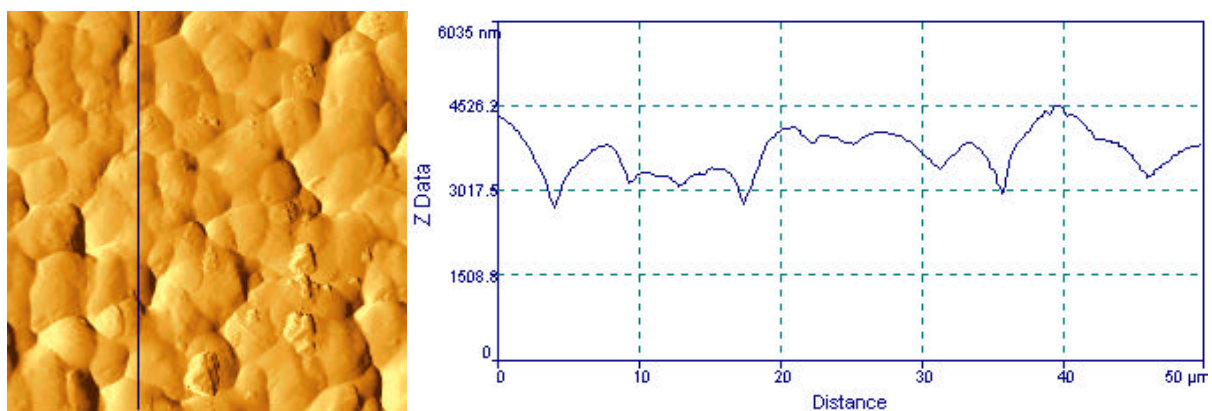


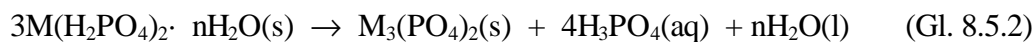
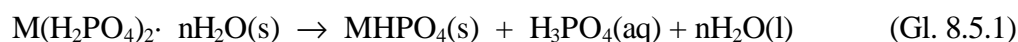
Abb. 8.4-2 AFM-Linienscan über eine Oberfläche von Zinkphosphatzement nach 24 Stunden Lagerung bei 37 °C und 100 % (kommerzielles Pulver angemischt mit 50 %iger modifizierter Orthophosphorsäure) (links) und berechnetes Höhenprofil (rechts)

Die Rauigkeit der Oberfläche ist geringer als bei Verwendung reiner Säure und beträgt ca. 560 – 600 nm. Wird zum Anmischen von Zinkphosphatzement modifizierte Orthophosphorsäure verwendet, ergeben sich im Vergleich zur Verwendung reiner Säure daher glattere Oberflächen, die eine bessere Adaption des Zementfilmes an das Zahnhartgewebe ermöglichen (Abb. 8.4-2).

## 8.4 Reaktionen bei Anmischen von Zinkoxid / kommerziellem Zementpulver und modifizierter Orthophosphorsäure

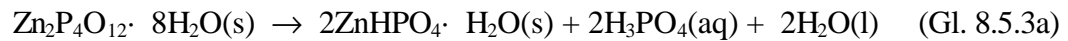
Mittels Infrarotspektroskopie konnte gezeigt werden, das bereits drei Minuten nach Reaktionsbeginn die röntgenamorphe, thermodynamisch instabile Phase  $\text{Zn}_2\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  vorliegt. Nach 10 Minuten beginnt die Zersetzung dieser Vorläuferphase. Die Umwandlungskinetik kann mit Hilfe der selektiven  $^1\text{H}$  NMR-Spektroskopie zerstörungsfrei und kontinuierlich verfolgt werden.

Es ist eine charakteristische Eigenschaft von Phosphaten bzw. Phosphathydraten zweiwertiger Metalle, sich unter Freisetzung von Orthophosphorsäure in niedrigere Phosphate bzw. Phosphate niedriger Hydratstufe umzuwandeln [76]. Die entsprechende Reaktion kann im einfachsten Fall ohne Berücksichtigung der vorliegenden Hydratstufe schematisch als Disproportionierungsreaktion dargestellt werden. In einer jeweils einstufigen Reaktion wird dabei aus einem primären Phosphat(hydrat) ein sekundäres bzw. tertiäres Phosphat gebildet:

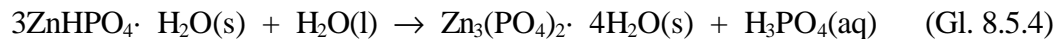


M repräsentiert hier ein zweiwertiges Metall. Obwohl postuliert wurde, daß die in Gl. 8.5.1 und Gl. 8.5.2 beschriebenen Reaktionen ausschließlich in anorganischen oder organischen Lösungen ablaufen [76] gelang mehreren Autoren unabhängig voneinander der experimentelle Nachweis, daß die Disproportionierungen auch als topochemische Reaktion im festen Zustand, d.h. ohne die vorangehende Auflösung der Vorläuferphase, ablaufen können. Insbesondere wurde gezeigt, daß das entsprechende Hydrogenphosphat von  $\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_4)$  nach längerem Stehen an Luft durch eine topotaktische Reaktion erhalten werden kann [314], und im Fall von  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  und  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  die entsprechenden Hydrogenphosphate selbst in organischen Lösungsmitteln gebildet wurden [315,316]. Es konnte ferner gezeigt werden, daß die Umwandlungsrate im röntgenamorphen Zustand höher ist als in wäßriger Lösung [317]. Die Hydrophosphate konnten jedoch nur erhalten werden, wenn die reinen Metallphosphate als Vorläuferphasen eingesetzt wurden. Die Phasenumwandlungen bis zur Bildung des thermodynamisch stabilen  $\alpha$ -Hopeit können wie folgt dargestellt werden:



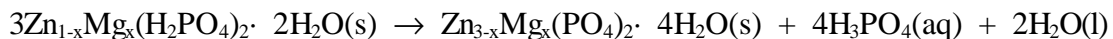


Beziehungsweise in formaler Schreibweise auch:



Die Gleichungen 8.5.3a und b beschreiben die gleiche Reaktion. In Gleichung 8.5.3b ist jedoch zum formalen Vergleich mit der in Gl. 8.5.1 dargestellten Disproportionierungsreaktion die Stöchiometrie der Vorläuferphase aufgeschlüsselt worden.

Würde die Abbindereaktion von Zinkphosphatzement gemäß Gl. 8.5.3 und 8.5.4 erfolgen, so würde es bei zwei zeitlich separierten Reaktionen zur Freisetzung einer Orthophosphorsäure kommen. Mittels  $^1\text{H}$  NMR-Spektroskopie konnte jedoch nur eine entsprechende Umwandlung beobachtet werden. Mit Hilfe der  $^{31}\text{P}$  Doppelquanten-NMR-Spektroskopie konnte darüberhinaus gezeigt werden, daß nach der Phasenumwandlung der Vorläuferphase  $\text{Zn}_2\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  die resultierende Anionenstruktur eine sehr enge Verwandtschaft zu der des  $\alpha$ -Hopeit aufweist. Die in Gleichung 8.5.3 beschriebene Reaktion tritt daher nicht auf und die Vorläuferphase wird in einer einstufigen Reaktion in das tertiäre Phosphat  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  umgewandelt. Nach einer Untersuchung von Shchegrov et al. [318] wird die Bildung des Hydrogenphosphats nach Gl. 8.5.3 inhibiert, wenn als Ausgangsphase ein Mischkristall der Zusammensetzung  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{Zn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  eingesetzt wird. Für die Abbindereaktion von Zinkphosphatzement muß die Umwandlung der Vorläuferphase daher gemäß Gl. 8.5.5a:



bzw. Gl. 8.5.5b:



beschrieben werden. Unmittelbar nach der Phasenumwandlung liegt eine amorphe Phase vor. In statistisch verteilten Bereichen dieser Phase bilden sich jedoch lokal nahgeordnete Bereiche, die bereits Strukturelemente des  $\alpha$ -Hopeit enthalten, insbesondere  $\text{ZnO}_2(\text{H}_2\text{O})_4$  und  $\text{MgO}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ -Oktaeder.

Die Phasenabfolge ist in Abbildung 8.5-1 schematisch dargestellt. Es handelt sich um eine stark abstrahierte Darstellung der tatsächlich vorliegenden Verhältnisse. Insbesondere ist ein niedrigeres P/F-Verhältnis als in der Praxis gewählt worden, um die Bildung der Reaktionsprodukte zu verdeutlichen.

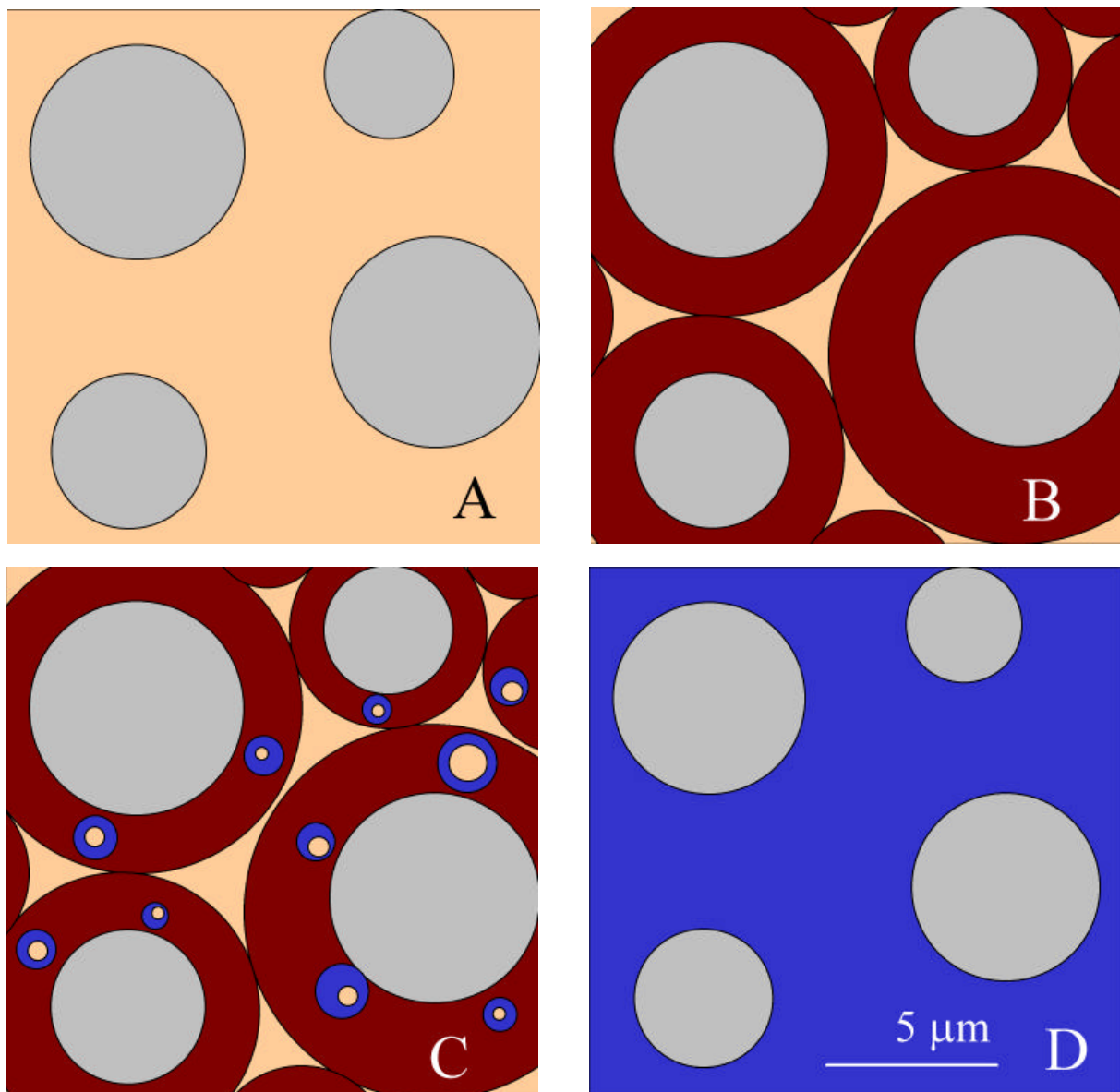


Abb. 8.5-1 Schematische Darstellung der Abbindereaktion von Zinkphosphatzement (Die Zeitspanne zwischen A und D beträgt im oralen Milieu Wochen bzw. Monate)

Unmittelbar vor der Bildung der ersten Reaktionsprodukte liegen Oxidkörner (grau) vor, die von modifizierter Orthophosphorsäure (beige) umgeben sind (A). Anschließend kommt es zur Bildung der röntgenamorphen Vorläuferphase  $\text{Zn}_2\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (braun) (B). Die Vorläuferphase ist ein kondensiertes Phosphat und damit thermodynamisch instabil. Es schließt sich eine topochemische Umwandlung in eine röntgenamorphe Phase an. Im Volumen der röntgenamorphen Phase liegen naheordnete Bereiche vor, die eine mit  $\alpha$ -Hopeit vergleichbare Anionenstruktur aufweisen (C). Im Verlauf der Phasenumwandlung, die im Volumen der Vorläuferphase  $\text{Zn}_2\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  abläuft, kommt es zur Freisetzung einer reinen Orthophosphorsäure. Die naheordneten Bereiche wachsen zu Kristalliten und enthalten einen zunehmenden Anteil an  $\text{ZnO}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ -Oktaedern. Es entstehen  $\alpha$ -Hopeit-Mischkristalle  $\text{Zn}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (blau) als thermodynamisch stabiles Reaktionsprodukt (D). Der Porenanteil im kristallisierten Zinkphosphatzement ist vernachlässigbar gering.

Die Anwesenheit von Aluminophosphatkomplexen in der Zementflüssigkeit ist die Ursache für die Ausbildung röntgenamorpher Phasen als primäre Reaktionsprodukte. Bei pH-Werten größer als zwei bilden sich aus den zunächst gelösten Aluminophosphaten größere Aggregationspolymere, die bei ausgeprägter Vernetzung auch als Hydrogel bezeichnet werden können [293,294]. Der Ionenradius von Aluminium beträgt nach Shannon [72] für  $\text{Al}^{3+}$  mit der Koordination  $\text{Al}^{[4]}$  bzw.  $\text{Al}^{[6]}$  0.39 bzw. 0.535 Å. Die Abweichung zu den entsprechenden Radien von Zink und Magnesium liegt damit zwischen 28.5 und 35 %. Diese Abweichungen liegen außerhalb der empirischen Toleranzgrenze von ca. 15 %, und ein zusätzlicher Einbau von Aluminium in die  $\text{Zn}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -Mischkristalle, der zudem einen Ladungsausgleich erforderlich machen würde, ist nicht anzunehmen. Es ist vielmehr davon auszugehen, daß das Aluminophosphat-Hydrogel phasensepariert von den Zinkphosphaten abgeschieden wird. Die kristallisationsinhibierende Funktion resultiert wahrscheinlich aus der molekularen Struktur des Aluminophosphat-Hydrogels. In umfangreichen molekulardynamischen Simulationen entwickelten Oliver et al. [319,320] ein Modell, nach dem sich aus den zunächst gelösten Aluminophosphatkomplexen durch wiederholte Hydrolyse- und Kondensationsprozesse Ketten bilden, die sich im neutralen pH-Bereich miteinander zu dreidimensionalen, flexiblen Gerüsten verbinden können. Obwohl bereits im schwach sauren Milieu die Strukturvielfalt ausgeprägt ist, existiert nach den Autoren eine sterisch nicht anspruchsvolle "Mutterkettenstruktur", aus der sich die folgenden Strukturhierarchien entwickeln. Im Hinblick auf die Abbindereaktion von Zinkphosphatzement ist es wahrscheinlich, daß Aluminophosphatketten bzw. -netzwerke das Wachstum von Zinkphosphatkeimen sterisch behindern, z.B. durch Einschnürung und/oder Ausbildung einer Sperrschicht. Die Umwand-

lung der Aluminophosphatketten in komprimierte dreidimensionale Netzwerke wird durch die Anwesenheit von Wasser beträchtlich katalysiert. Bei hohen relativen Luftfeuchtigkeiten bzw. im oralen Milieu erfolgen diese raumschaffenden Umwandlungen daher auf endlicher Zeitskala. Kolloidale Keime bzw. bereits nahgeordnete Bereiche können wachsen und bezüglich ihrer Ausdehnung die Kohärenzlänge der Röntgendiffraktion überschreiten bis das kristalline Reaktionsprodukt  $\alpha$ -Hopeit vorliegt. Dem Aluminium kommt damit die Schlüsselrolle für die Ausbildung der primär röntgenamorphen Reaktionsprodukte zu.

Die Aluminophosphatketten bzw. -netzwerke bewerkstelligen darüberhinaus die hohe Druckfestigkeit des kommerziellen Zinkphosphatzementes. Andererseits sind die festen Aluminophosphat-Struktur motive stark hydrolyseempfindlich und bedingen bei hohen Feuchtigkeiten die nicht zu vernachlässigende Löslichkeit von Zinkphosphatzement durch Aufhebung der strukturellen Integrität.

Der molare Anteil der Aluminophosphate erwies sich als zu gering, als daß im Rahmen der vorliegenden Arbeit mittels  $^1\text{H}$ ,  $^{27}\text{Al}$  bzw.  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR-Spektroskopie eine strukturelle Charakterisierung vorgenommen werden konnte.

## 9. Zusammenfassung und Schlußfolgerung

Zinkphosphatzement wird in der restaurativen Zahnheilkunde aufgrund adäquater mechanischer Eigenschaften und einer hervorragenden Biokompatibilität seit Jahrzehnten als Befestigungszement für Kronen und Inlays verwendet. Über den Abbindechemismus war bislang lediglich bekannt, daß es sich bei den primär gebildeten Reaktionsprodukten um röntgen-amorphe Phasen handelt. Diese wandeln sich nach Wochen bzw. Monaten teilweise in das kristalline und thermodynamisch stabile Reaktionsprodukt  $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\alpha$ -Hopeit) um.

Für breitere Anwendungen von Zinkphosphatzement sind bessere oder optimierte Eigenschaften notwendig. Hierzu sind als Basis ausreichende Kenntnisse über Reaktionsmechanismen bzw. die Abbindereaktion notwendig.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher, mit der Aufklärung der Abbindereaktion von Zinkphosphatzement eine Grundlage für eine gezielte Modifikation zu schaffen.

Hierzu wurden insbesondere zerstörungsfreie Methoden zur Strukturanalytik kristalliner und röntgen-amorpher Phasen eingesetzt, um eine Beeinflussung der primären, thermodynamisch instabilen Reaktionsprodukte zu minimieren. Insbesondere war zu klären, ob als primäres Reaktionsprodukt eine nahgeordnete Phase vorliegt, die bereits wesentliche Motive der Struktur von  $\alpha$ -Hopeit enthält, oder ob während der Primärreaktionen kondensierte Phosphate gebildet werden und erst nach einer (mehreren) Phasenumwandlung(en) das thermodynamisch stabile Reaktionsprodukt  $\alpha$ -Hopeit kristallisiert. Die Untersuchungen fokussierten daher im wesentlichen auf die Aufklärung der Anionenstruktur der röntgenamorphen Vorläuferphasen.

Die Untersuchung in-vivo kristallisierter Zinkphosphatzemente ergab, daß als Reaktionsprodukt ausschließlich  $\alpha$ -Hopeit-Mischkristalle der Zusammensetzung  $\text{Zn}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (mit  $0 < x < 1$ ) vorliegen. Durch einen Vergleich mit entsprechenden synthetischen Mischkristallen konnte mittels  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR-Spektroskopie und der Rietveldmethode der geordnete Einbau von Magnesiumkationen auf die oktaedrisch koordinierte Position nachgewiesen werden.

Wird Zinkphosphatzement mit halbkonzentrierter, reiner Orthophosphorsäure angemischt, so entstehen innerhalb weniger Minuten die bereits bei in-vivo kristallisierten Zinkphosphatzementen gefunde-

nen Mischkristalle  $Zn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  (mit  $0 < x < 1$ ). Die Reaktion verläuft hier zu schnell, als daß mit Hilfe von in-situ-Untersuchungen die Existenz von Vorläuferphasen eindeutig nachgewiesen werden konnte.

Bei der Abbindereaktion von kommerziellem Zinkphosphatzement, der mit modifizierter Orthophosphorsäure (ca. 50 %ige  $H_3PO_4$  modifiziert mit jeweils ca. 3 Masse% Zink und Aluminium) angemischt wird, sind die primär gebildeten Reaktionsprodukte röntgenamorph. Die Bildung der oben erwähnten Mischkristalle erfolgt im oralen Milieu erst nach Wochen bzw. Monaten.

Mittels Reflexions-Infrarotspektroskopie gelang die Identifikation von Dizink Cyclotetraphosphat-Octahydrat  $Zn_2P_4O_{12} \cdot 8H_2O$  als röntgenamorpher Vorläuferphase. Dieses Zinkphosphathydrat ist thermodynamisch instabil und zudem aufgrund der P-O-P-Bindungen hydrolyseempfindlich. So findet bereits nach ca. 10 Minuten eine Phasenumwandlung (topochemische Disproportionierung) in ein zunächst röntgenamorphes Orthophosphat statt. Die Phasenumwandlung, bei der reine Orthophosphorsäure in ein separiertes Porensystem freigesetzt wird, konnte in-situ mittels  $^1H$  NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Es kann erwartet werden, daß im Gitter der Vorläuferphase Zink teilweise durch Magnesiumkationen ersetzt werden. Die Ausbildung des Mischkristalls bedingt, daß die Umwandlung des Cyclophosphats in das röntgenamorphe Orthophosphat ohne die Bildung weiterer intermediärer kondensierter Phosphate verläuft.

Mittels  $^{31}P$  Doppelquanten-NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, daß innerhalb des röntgenamorphen Bereiches nach der Phasenumwandlung lokal naheordnete (nanokristalline) Bereiche auftreten. Die Ordnung in diesen Bereichen erstreckt sich auf einer Längenskala von ca. 10 bis 30 Å. Es kann angenommen werden, daß die Nanokristallite wachsen, bezüglich ihrer Ausdehnung die Kohärenzlänge der Röntgendiffraktion überschreiten, und schließlich als  $\alpha$ -Hopeit-Kristalle mit Ausdehnungen im Mikrometerbereich vorliegen.

Die Ursache für die Ausbildung von zunächst röntgenamorphen Reaktionsprodukten liegt in der Zugabe von Aluminium zur Zementflüssigkeit. Bei hinreichend niedrigen pH-Werten liegen gelöste Aluminophosphatkomplexe vor. Während der Abbindereaktion steigt der pH-Wert und die Aluminophosphatkomplexe bilden ein Hydrogel, das phasensepariert von den Zinkphosphathydraten abgeschieden wird. Das Hydrogel besteht aus vernetzten Kettenstrukturen, die im neutralen bzw. alkalischen Milieu dreidimensionale Strukturen ausbilden.

Die im Primärstadium der Abbindereaktion gebildeten Zinkphosphatkristallite werden von den phasensepariert vorliegenden Alumophosphaten sterisch am Wachstum behindert. Durch feuchtigkeitskatalysierte Rekonstruktionsprozesse (wiederholte Hydrolyse und Kondensation) der Alumophosphate wird jedoch zunehmend Raum für ein Wachstum der Zinkphosphat-kristallite geschaffen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist die Abbindereaktion von Zinkphosphatzement erstmals nahezu vollständig aufgeklärt worden. Es konnte gezeigt werden, daß die Bildung des thermodynamisch stabilen Reaktionsproduktes  $\alpha$ -Hopeit über thermodynamisch instabile Zwischenzustände verläuft. Die Abbindereaktion von Zinkphosphatzement erfolgt daher nach der Ostwaldschen Stufenregel. Mit den vorliegenden Erkenntnissen eröffnet sich die Möglichkeit, die Abbindereaktion von Zinkphosphatzement zu modifizieren bzw. zu optimieren, was für einen Einsatz des Materials mit höherer Dauerbeständigkeit von Bedeutung ist.

Darüberhinaus besitzen die an Zinkphosphatzement gewonnenen Erkenntnisse einen Modellcharakter für die Gruppe der Säure-Base-Zemente, die neben Dentalzementen auch andere Anwendungsgebiete umfassen. Damit ergibt sich die Möglichkeit, aufbauend auf den im Rahmen dieser Arbeit erlangten Kenntnisse auch Optimierungsansätze für andere Vertreter dieser Werkstoffgruppe abzuleiten.

## 10. Literaturverzeichnis

- [1] P.J. Brekhus, W.D. Armstrong, *J. Am. Dent. Assoc.* 23 (1936) 1459.
- [2] B.W. Weinberger, *History of Dentistry*, Mosby: St. Louis, 1948.
- [3] R. Nolden, *Zahnerhaltungskunde*, Thieme: Stuttgart, 1994.
- [4] F. Bramsted, W. Büttner, F. Gehring, *Kariesforschung*, Steiner: Wiesbaden, 1970.
- [5] Institut der Deutschen Zahnärzte, *Dritte Mundgesundheitsstudie*, 1997.
- [6] J.R. Mackert, A. Berglund, *Crit. Rev. Oral Biol. Med.* 8 (1997) 410
- [7] F. Steinmann, K. Ott, *Dtsch. Zahnärztl. Z.* 53 (1998) 152
- [8] R. Hickel, W. Dasch, R. Janda, M. Tyas, K. Anusavice, *Int. Dent. J.* 48 (1998) 3
- [9] G. Keller, B. Willershausen, C.P. Ernst, S. Vrana, *Acta Med. Dent. Helv.* 4 (1999) 68
- [10] C.A. Mitchell, M. Abbaraki, J.F. Orr, *Dent. Mater.* 16 (2000) 198
- [11] R. Weiner, *J. Mass. Dent. Assoc.* 48 (1999) 32
- [12] O. Fardal, R.S. Turnbull, *J. Am. Dent. Assoc.* 112 (1986) 863
- [13] W:W. Brackett, S. Rosen, *Oper. Dent.* 19 (1994) 106
- [14] J. Li, S. Forberg, R. Söremark, *Acta Odontol. Scand.* 52 (1994) 209
- [15] R.G. Craig, *Restorative Dental Materials*, Mosby: St. Louis, 1993.
- [16] A.D. Wilson, J.W. Nicholson, *Chemistry of Solid State Materials Vol.3; Acid-base Cements, Their Biomedical and Industrial Applications*, University Press: Cambridge, 1993.
- [17] A.D. Wilson, *Chem. Soc. Rev.* 7 (1978) 265.
- [18] H. Knoblauch, U. Schneider, *Bauchemie*, Werner: Düsseldorf, 1995.
- [19] D.C. Smith, *Br. Dent. J.* 125 (1968) 381.
- [20] A.D. Wilson, B.E. Kent, *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 21 (1971) 313.
- [21] A.D. Wilson, B.E. Kent, *Br. Dent. J.* 132 (1972) 133.
- [22] A.M. Diaz-Arnold, M.A. Vargas, D.R. Haselton, *J. Prosthet. Dent.* 81 (1999) 135.
- [23] H.J. Staehle, *Dtsch. Zahnärztl. Z.* 48 (1993) 670.
- [24] H. Sigel, *Metal Ions in Biological Systems Vol. 15; Zinc and its Role in Biology and Nutrition*, Marcel Dekker Inc.: New York, 1983.



- [25] H.J. Holtmeier, M. Kuhn, K. Rummel, *Zink, ein lebensnotwendiges Mineral. Physiologie und Pathophysiologie des Zinkstoffwechsels beim Menschen*, Wiss. Verlagsgesellschaft mbH: Stuttgart, 1976.
- [26] J.M. Berg, Y. Shi, *Science* 271 (1996) 1081.
- [27] N. Wellinghausen, L. Rink, *J. Leukoc. Biol.* 64 (1998) 571.
- [28] A.S. Prasad, *Trace Elements in Human Health and Disease Vol.1; Zinc and Copper*, Academic Press: New York, 1976.
- [29] E. Sorel, *Compt. Rend.* 41 (1855) 784.
- [30] C.S. Rostaing, *Deutsche Reichspatente* 6045 (1878), 11 253 (1880).
- [31] C.N. Peirce, *Dent. Cosmos* 21 (1879) 696.
- [32] J.S. King, *Dent. Cosmos* 14 (1872) 193.
- [33] L.C. Chisholm, *Dent. Reg.* 27 (1873) 517.
- [34] J. Komrska, V. Šatava, *Silikáty* 13 (1969) 135.
- [35] J. Komrska, V. Šatava, *Dtsch. Zahnärztl. Z.* 25 (1970) 914.
- [36] J. Margerit, B. Cluzel, J.M. Leloup, J. Nurit, B. Pauvert, A. Terol, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 7 (1996) 623.
- [37] K. Miyaura, Y. Matsuka, M. Morita, A. Yamashita, T. Watanabe, *J. Oral Rehabil.* 26 (1999), 223.
- [38] I.J. Pluim, J. Arends, *Dent. Mater.* 3 (1987) 13.
- [39] H. Murakami, Y. Matsuya, S. Matsuya, *Biomater.* 11 (1990) 435.
- [40] V. Dupuis, O. Laviolle, M. Potin-Gautier, A. Castetbon, F. Moya, *Biomater.* 13 (1992) 467.
- [41] ISO 9917, *Zahnärztliche wasserhärtende Zemente*, 1991.
- [42] D.C. Smith, D.F. Williams, *Biocompatibility of Dental Materials Vol. 2; Biocompatibility of Preventive Dental Materials and Bonding Agents*, CRC Press: Boca Raton, 1982.
- [43] G.W. Marshall, M. Balooch, R.J. Tench, J.H. Kinney, S.J. Marshall, *Dent. Mater.* 9 (1993) 265.
- [44] C. Cassinelli, M. Morra, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 5 (1994) 606.
- [45] G.W. Marshall, M. Balooch, J.H. Kinney, S.J. Marshall, *J. Biomed. Mater. Res.* 29 (1995) 1381.

- [46] J.I. Rosales, G.W. Marshall, S.J. Marshall, L.G. Watanabe, M. Toledano, M.A. Cabreri-  
zo, R. Osario, *J. Dent. Res.* 78 (1999) 1554.
- [47] L. Lorton, B.K. Moore, M.L. Swartz, R.W. Phillips, *J. Dent. Res.* 59 (1980) 1486.
- [48] Y. Shimada, Y. Kondo, S. Inokoshi, J. Tagami, J.M. Antonucci, *Quintess. Intern.* 30  
(1999) 267.
- [49] T. Kanie, S. Nishioka, S. Nagaoka, H.J. Liu, M. Kawagoe, H. Arikawa, K. Fujii, K. Jy-  
oshin, K. Inoue, *Dent. Mater. J.* 4 (1985) 40.
- [50] K.H. Utz, M. Grüner, R. Vothknecht, *Dtsch. Zahnärztl. Z.* 44 (1989) 901.
- [51] J.T. Andrews, J.H. Hembree, *J. Prosthet. Dent.* 35 (1976) 532.
- [52] W.H.M. Raab, *Dtsch. Zahnärztl. Z.* 45 (1990) 345.
- [53] P. Grund, W.H.M. Raab, *Dtsch. Zahnärztl. Z.* 45 (1990) 736.
- [54] A. Schedle, A. Franz, X. Rausch-Fan, A. Splittler, T. Lucas, P. Samorapoompichit, W.  
Sperr, G. Boltz-Nitulescu, *Dent. Mater.* 14 (1998) 429.
- [55] C.J. Kirkpatrick, C. Mittermayer, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 1 (1990) 9.
- [56] W.L. Kydd, J.I. Nicholls, G. Harrington, M. Freeman, *J. Prosthet. Dent.* 75 (1996) 9.
- [57] N.H.J. Creugers, A.F. Käyser, M.A. Van't Hof, *Comm. Dent. Oral Epidemiol.* 22  
(1994) 448.
- [58] A. Jokstad, I.A. Mjör, *J. Dent.* 24 (1996) 309.
- [59] J. Valderhaug, A. Jokstad, E. Ambjornsen, P.W. Norheim, *J. Dent.* 25 (1997) 97.
- [60] J.P. Duncan, C.H. Pameijer, *J. Prosthet. Dent.* 80 (1998) 423.
- [61] M. Gladwin, M. Bagby, *Clinical Aspects of Dental Materials*, Williams & Wilkins: New  
York, 1999.
- [62] R. Branco, T. Hegdahl, *Acta Odontol. Scand.* 41 (1983) 349.
- [63] R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer, D.F. Williams, *Materials Science and Technology*  
*Vol. 14. Medical and Dental Materials*, Wiley VCH: Weinheim, 1992.
- [64] K.H. Utz, M. Grüner, R. Vothknecht, *Dtsch. Zahnärztl. Z.* 44 (1989) 901.
- [65] G. Aminoff, *Z. Krist.* 56 (1921) 116.
- [66] L. Weber, *Z. Krist.* 56 (1921) 495.
- [67] H. Sawada, R. Wang, A.W. Sleight, *J. Solid State Chem.* 122 (1996) 148.
- [68] S.C. Abrahams, J.L. Bernstein, *Acta Cryst.* B25 (1969) 1233.
- [69] R.C. Evans, *Introduction to Crystal Chemistry*, University Press: Cambridge, 1966.

- [70] F. Liebau, *Fortschr. Miner.* 42 (1966) 266.
- [71] W.H. Baur, *Acta Cryst* B30 (1974) 1195.
- [72] R.D. Shannon, *Acta Cryst.* A32 (1976) 751.
- [73] V. Shomaker, D.P. Stevenson, *J. Am. Chem. Soc.* 63 (1941) 37.
- [74] E. Thilo, *Condensed Phosphates and Arsenates, Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry Vol. 4*, Academic Press: New York, 1962.
- [75] J.R. Van Wazer, *Phosphorus and its Compounds*, Interscience Publishers: New York, 1958.
- [76] D.E.C. Corbridge, *Phosphorus, an Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology, Studies in Inorganic Chemistry Vol. 10*, Elsevier: Amsterdam, 1990.
- [77] E. Thilo, *Angew. Chem.* 77 (1965) 1056.
- [78] M.V. Goloshapov, T.N. Filatova, *Russ. J. Inorg. Chem.* 14 (1969) 424
- [79] E.A. Nikonenko, I.I. Olikov, I.N. Marenkova, L.N. Margolin, L.A. Reznikova, *Russ. J. Inorg. Chem.* 30 (1985) 25
- [80] E.A. Nikonenko, I.N. Marenkova, *Russ. J. Inorg. Chem.* 31 (1986) 397
- [81] H.M.A. Al-Maydama, P.J. Gardner, I.W. McAra, *Thermochim. Acta* 194 (1992) 117
- [82] H.M.A. Al-Maydama, P.J. Gardner, I.W. McAra, *Thermochim. Acta* 196 (1992) 117
- [83] R.J. Hill, J.B. Jones, *Am. Miner.* 61 (1976) 987.
- [84] A. Whitaker, *Acta Cryst.* B31 (1975) 2026.
- [85] C.J. Clark, M.B. McBride, *J. Solid State Chem.* 55 (1984) 106.
- [86] Y. Arnaud, E. Sahakian, J. Lenoir, A. Roche, *Appl. Surf. Sci.* 32 (1988) 296.
- [87] K. Molt, M. Pohl, R. Seidel, B. Mayer, *Mikrochim. Acta* 116 (1994) 101.
- [88] N. Sato, T. Minami, H. Kono, *Surf. Coat. Technol.* 37 (1989) 23.
- [89] N. Sato, T. Minami, *J. Mater. Sci.* 24 (1989) 4419.
- [90] N. Sato, *J. Mater. Sci. Lett.* 10 (1991) 115.
- [91] G.Y. Chao, *Z. Krist.* 130 (1969) 261.
- [92] A. Riou, Y. Cudennec, Y. Gerault, *Rev. Chim. Miner.* 23 (1986) 810.
- [93] M.T. Averbuch-Pouchot, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 503 (1983) 231.
- [94] H. Worzala, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 421 (1976) 122.
- [95] H. Worzala, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 445 (1978) 27.
- [96] Y. Arnaud, E. Sahakian, M. Romand, J.C. Charbonnier, *Appl. Surf. Sci.* 32 (1988) 281.

- [97] P.A. Sandomirski, C.P. Klientova, M.A. Simonov, N.V. Belov, *Dokl. Akad. Nauk. Cryst.* 236 (1977) 597.
- [98] R.J. Hill, *Am. Miner.* 62 (1977) 812.
- [99] I.M. Thomas, M.T. Weller, *J. Mater. Chem.* 2 (1992) 1123.
- [100] N.E. Eberly, C.V. Gross, W.S. Crowell, *J. Am. Chem. Soc.* 42 (1920) 1433
- [101] J.E. Salmon, H. Terrey, *J. Chem. Soc.* 3 (1950) 2813
- [102] M.V. Goloshapov, T.N. Filatova, *Russ. J. Inorg. Chem.* 14 (1969) 424
- [103] H. Rau, *Chemische Gleichgewichtsthermodynamik*, Vieweg: Braunschweig, 1995
- [104] P. Vieillard, Y. Tardy in J.O. Nriagu, P.B. Moore (Eds.), *Phosphate Minerals*, Springer: Berlin, 1984
- [105] R.C. Weast, M.J. Astle, W.H. Beyer (Eds.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics 73<sup>rd</sup> Edition*, CRC Press, Boca Raton, 1985
- [106] R. Egan, D. Luff, *J. Phys. Chem.* 65 (1961) 523
- [107] Y. Saito, *Statistical Physics of Crystal Growth*, World Scientific: Singapore, 1996
- [108] P. Glansdorff, I. Prigogine, *Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations*, Wiley: New York, 1971
- [109] M. Volmer, A. Weber, *Z. Phys. Chem.* 119 (1926) 227
- [110] R. Becker, W. Döring, *Ann. Phys.* 24 (1935) 719
- [111] R.P. Sear, *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 2001
- [112] W. Stumm, *Chemistry of the Solid-Water Interface*, Wiley: New York, 1992
- [113] P. Van Capellen, *PhD Thesis*, Yale University, USA, 1991
- [114] M. Gebhardt, A. Neuhaus, *Naturwiss.* 15 (1964) 358
- [115] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* 22 (1897) 289
- [116] E.D. Eanes, I.H. Gillissen, A.S. Posner, *Nature* 208 (1965) 365
- [117] J.L. Meyer, E.D. Eanes, *Calcif. Tissue Res.* 25 (1978) 59
- [118] R.J. Francis, D. O'Hare, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 19 (1998) 3133
- [119] A.E. Nielsen, *Mechanisms and Rate Laws in Electrolyte Crystal Growth from Aqueous Solutions*, Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 323 (1986) 600
- [120] A. Keller, M. Hikosaka, S. Rastogi, A. Toda, P.J. Barham, G. Goldbeckwood, *J. Mater. Sci.* 29 (1994) 2579
- [121] G.H. Nancollas, W.J. Wu, *J. Cryst. Growth* 211 (2000) 137

- [122] P. Schindler, *Advances in Chemistry: Equilibrium Concepts in Natural Water Systems*, American Chemical Society, Washington, 1967
- [123] A.E. Nielsen, O. Söhnel, *J. Cryst. Growth* 11 (1971) 233
- [124] W.J. Wu, G.H. Nancollas, *Pure and Appl. Chem.* 70 (1998) 1867
- [125] A.E. Nielsen, *Kinetics of Precipitation*, Pergamon Press, Oxford, 1964
- [126] J.W. Mullin, *Crystallization*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1993
- [127] J. Nýlt, *Industrial Crystallization from Solutions*, Butterworths: London, 1971
- [128] J. Nýlt, O. Söhnel, M. Matuchová, M. Broul, *The Kinetics of Industrial Crystallization*, Elsevier: Amsterdam, 1985
- [129] R.A. Van Santen, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 5768
- [130] W.H. Casey, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 226
- [131] P.R. ten Wolde, D. Frenkel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 2191
- [132] E.M. Purcell, H.C. Torrey, R.V. Pound, *Phys. Rev.* 69 (1946) 37
- [133] F. Bloch, W.W. Hansen, M. Packard, *Phys. Rev.* 70 (1946) 474
- [134] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press, Oxford, 1961
- [135] M. Mehring, *Principles of High Resolution NMR in Solids*, Springer: Berlin, 1983
- [136] R.R. Ernst, G. Bodenhausen, G. Wokaun, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Wiley: New York, 1987
- [137] D. Canet, *NMR – Konzepte und Methoden*, Springer: Berlin, 1994
- [138] N. Bloembergen, E.M. Purcell, R.V. Pound, *Phys. Rev.* 73 (1948) 679
- [139] J. L. Sudmeier, S. E. Anderson, J.S. Frye, *Conc. Magn. Res.* 2 (1990) 197
- [140] H.Y. Carr, E.M. Purcell, *Phys. Rev.* 94 (1954) 630
- [141] J.S. Frye, *Conc. Magn. Res.* 1 (1989) 27
- [142] R. Freeman, H.D.W. Hill, *J. Chem. Phys.* 54 (1971) 3367
- [143] L.M. Jackman, F.A. Cotton, *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance*, Academic Press: New York, 1975
- [144] G.A. Webb, *Rotational Correlation Times in Nuclear Magnetic Relaxation*, Academic Press: London, 1982
- [145] J. Mc Connell, *The Theory of Nuclear Magnetic Relaxation in Liquids*, University Press: Cambridge, 1987
- [146] R. Kimmich, W. Unrath, G. Schnur, E. Rommel, *J. Magn. Res.* 91 (1991) 136

- [147] J. Klafter, J.M. Drake, *Molecular Dynamics in Restricted Geometries*, Wiley: New York, 1989
- [148] J.P. Korb, S. Delville, G. Xu, J. Jonas, *J. Chem. Phys.* 91 (1994) 848
- [149] J.P. Korb, S. Delville, G. Xu, P. Demeuleneare, J. Costa, J. Jonas, *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 7074
- [150] F. D'Orazio, J.C. Tarczoz, W.P. Halperin, K. Eguchi, T. Mizusaki, *J. Appl. Phys.* 65 (1989) 742
- [151] W.P. Halperin, J.Y. Jehng, Y.Q. Song, *Magn. Res. Imag.* 12 (1994) 169
- [152] J. Tabony, J.P. Korb, *Mol. Phys.* 56 (1985) 1281
- [153] K.S. Mendelson, W.P. Halperin, J.Y. Jehng, Y.Q. Song, *Magn. Res. Imag.* 12 (1994) 207
- [154] R. Blinc, J. Dolinsek, G. Lahajnar, A. Sepe, I. Zupancic, S. Zumer, F. Milia, M.M. Pintar, *Z. Naturforsch.* 43A (1988) 1026
- [155] R. Blinc, G. Lahajnar, S. Zumer, M.M. Pintar, *Phys. Rev. B* 38 (1988) 2873
- [156] J. Dolinsek, T. Apih, G. Lahajnar, R. Blinc, G. Papavassiliou, M.M. Pintar, *J. Appl. Phys.* 77 (1995) 3343
- [157] J.J. Thomas, H.M. Jennings, A.J. Allen, *Concr. Sci. Eng.* 1 (1999) 45
- [158] A.C. de Dios, E. Oldfield, *Solid State Nucl. Magn Res.* 6 (1996) 101
- [159] F.A.L. Anet, D.J. O'Leary, *Conc. Magn. Res.* 4 (1992) 35
- [160] E.R. Andrew, A. Bradbury, R.G. Eades, *Nature* 182 (1957) 1659
- [161] I.J. Lowe, *Phys. Rev. Letters* 2 (1958) 285
- [162] J.W. Hennel, J. Klinowski, *Fundamentals of Nuclear Magnetic Resonance*, Longman: Harlow, 1993
- [163] H.W. Spiess, *NMR 15: Basic Principles and Progress, Rotation of Molecules and Nuclear Spin Relaxation*, Springer: Heidelberg, 1978
- [164] A. Pines, M.G. Gibby, I.S. Waugh, *J. Chem. Phys.* 59 (1973) 569
- [165] J. Schaefer, E.O. Steijskal, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1031
- [166] C.S. Yannoni, *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 201
- [167] C.A. Fyfe, *Solid State NMR for Chemists*, C.F.C. Press: Ontario, 1983
- [168] G. Engelhardt, D. Michel, *High Resolution Solid State NMR of Silicates and Zeolithes*, John Wiley & Sons: New York, 1987

- [169] R.R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Clarendon Press: Oxford, 1987
- [170] H. Kessler, M. Gehrke, C. Griesinger, *Angew. Chem.* 100 (1988) 507
- [171] A. Hagemeyer, K. Schmidt-Rohr, H.W. Spiess, *Adv. Magn. Res.* 13 (1989) 85
- [172] K. Schmidt-Rohr, H.W. Spiess, *Multidimensional Solid State NMR and Polymers*, Academic Press: New York, 1994
- [173] H.W. Spiess, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 101 (1997) 153
- [174] R. Freeman, *A Handbook of Nuclear Magnetic Resonance*, Longman Publishers: Harlow, 1988
- [175] C. Jäger, M. Feike, R. Born, H.W. Spiess, *J. Non-Cryst. Solids* 180 (1994) 91
- [176] P. Hartmann, J. Vogel, B. Schnabel, *J. Non-Cryst. Solids* 176 (1994) 157
- [177] M. Feike, C. Jäger, H.W. Spiess, *J. Non-Cryst. Solids* 223 (1998) 200
- [178] R. Witter, P. Hartmann, J. Vogel, C. Jäger, *Solid State Nucl. Magn. Res.* 13 (1998) 189
- [179] M. Feike, R. Graf, I. Schnell, C. Jäger, H.W. Spiess, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 9631
- [180] H.W. Spiess, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 4
- [181] J. Kärgler, H. Pfeifer, W. Heink, *Adv. Magn. Res.* 12 (1988) 1
- [182] P.G. Morris, *Nuclear Magnetic Resonance Imaging in Medicine and Biology*, Clarendon Press: Oxford, 1986
- [183] F.W. Wehrli, D. Shaw, J.B. Kneeland, *Biomedical Magnetic Resonance Imaging*, VCH-Verlag: Weinheim, 1988
- [184] B. Blümich, W. Kuhn, *Magnetic Resonance Microscopy: Methods and Applications to Materials S*
- [185] P.T. Callaghan, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*, Clarendon Press: Oxford, 1993
- [186] B. Schrader (Ed.), *Infrared and Raman Spectroscopy - Methods and Applications*, VCH Publishers: Weinheim, 1995
- [187] F.A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, John Wiley & Sons: New York, 1990
- [188] E.B. Wilson, J.C. Decius, P.C. Cross, *Molecular Vibrations in Crystals*
- [189] H. Poulet, J.P. Mathieu, *Vibrational Spectra and Symmetry of Crystals*, Gordon and

- Breach: New York, 1976
- [190] H.D. Lutz, H. Häuseler, *J. Mol. Struct.* 511/512 (1999) 69
- [191] P.R. Griffiths, J.A. de Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, John Wiley & Sons: New York, 1986
- [192] J.R. Ferraro, K. Krishnan, *Practical Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Academic Press Inc.: New York, 1990
- [193] P. Kubelka, F. Munk, *Z. Techn. Phys.* 12 (1931) 593
- [194] G. Kortüm, *Reflexionsspektroskopie*, Springer: Berlin, 1969
- [195] D. Reinecke, A. Jansen, F. Fister, U. Schernau, *Anal. Chem.* 60 (1988) 1221
- [196] E.L. Fuller, N.R. Smyrl, *Appl. Spectrosc.* 44 (1990) 451
- [197] Y. Dauphin, *Appl. Spectrosc.* 47 (1993) 52
- [198] D.O. Henderson, R. Mu, Y.S. Tung, G.C. Huston, *Appl. Spectrosc.* 49 (1995) 444
- [199] A.A. Christy, O.M. Kvalheim, R.A. Velapoldi, *Vibr. Spectrosc.* 9 (1995) 19
- [200] W.E. Vargas, G.A. Niklasson, *Appl. Optics* 36 (1997) 5580
- [201] K. Moradi, C. Depecker, J. Barbillat, J. Corset, *Spectrochim. Acta A* 55 (1999) 43
- [202] P.R. Griffiths, S.L. Pentoney, G.L. Pariente, K.L. Norton, *Mikrochim. Acta* 3 (1987) 47
- [203] A. Otto, E.H. Korte, *Mikrochim. Acta* 2 (1988) 141
- [204] T. Hirschfeld, *Appl. Spectrosc.* 40 (1986) 1082
- [205] J.K. Kauppinen, D.J. Moffat, H.H. Mantsch, D.G. Cameron, *Appl. Spectrosc.* 35 (1981) 271
- [206] J.K. Kauppinen, D.J. Moffat, D.G. Cameron, H.H. Mantsch, *Appl. Optics* 29 (1981) 1866
- [207] M. Otto, *Chemometrics*, VCH:Weinheim, 1999
- [208] A. Savitzky, M. Golay, *Anal. Chem.* 36 (1964) 1627
- [209] J.M. Schmitt, *Appl. Spectrosc.* 52 (1998) 840
- [210] M.A. Czarnecki, Y. Ozaki, *Spectrochim. Acta A* 52 (1996) 1593
- [211] C.V. Raman, K.S. Krishnan, *Nature* 121 (1928) 501
- [212] M. Cardona, *Light Scattering in Solids - Topics in Applied Physics Vol.8*, Springer: Berlin, 1983
- [213] D.A. Long, *Raman Spectroscopy*, McGraw-Hill: London, 1977



- [214] T. Hirschfeld, B. Chase, *Appl. Spectrosc.* 40 (1986) 133
- [215] P. Hendra, C. Jones, G. Warnes, *Fourier Transform Raman Spectroscopy*, Ellis Horwood Ltd.: Chichester, 1991
- [216] J.G. Grasselli, B.J. Bulkin, *Analytical Raman Spectroscopy*, Wiley: New York, 1991
- [217] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley: New York, 1986
- [218] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, Thieme: Stuttgart, 1982
- [219] E. Steger, K. Herzog, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 331 (1964) 169
- [220] A. Müller, B. Krebs, *J. Mol. Spectrosc.* 24 (1967) 180
- [221] H. Poulet, J.P. Mathieu, *Vibration Spectra and Symmetry of Crystals*, Gordon and Breach: New York, 1976
- [222] F.A. Miller, C.H. Wilkins, *Anal. Chem.* 24 (1952) 1253
- [223] F.A. Miller, G.L. Carlson, F.F. Bentley, W.H. Jones, *Spectrochim. Acta* 16 (1960) 135
- [224] W.S. Benedict, N. Yailar, E.K. Plyler, *J. Chem. Phys.* 24 (1956) 1139
- [225] J.W. Nibler, G.C. Pimentel, *J. Mol. Spectrosc.* 26 (1968) 294
- [226] H.D. Lutz, *Structure and Bonding* 69 (1988) 97
- [227] M. Falk, *Spectrochim. Acta A* 40 (1984) 43
- [228] B. Welz, *Atomabsorptionsspektrometrie*, VCH Publishers: Weinheim, 1983
- [229] J.E. Cantele, *Atomic Absorption Spectrometry*, Elsevier: Amsterdam, 1982
- [230] W. Slavin, *Anal. Chem.* 54 (1982) 685
- [231] H.M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* 2 (1969) 65
- [232] G. Malmross, J.O. Thomas, *J. Appl. Cryst.* 10 (1977) 7
- [233] R.A. Young, D.B. Wiles, *J. Appl. Cryst.* 15 (1982) 430
- [234] A. March, *Z. Krist.* 81 (1932) 2285
- [235] W.A. Dollase, *J. Appl. Cryst.* 19 (1986) 267
- [236] R.J. Hill, R.X. Fischer, *J. Appl. Cryst.* 23 (1990) 462
- [237] R.J. Hill, C.J. Howard, *J. Appl. Cryst.* 20 (1987) 467
- [238] R.J. Hill, I.C. Madsen, *Powder Diffraction* 2 (1987) 146
- [239] R.A. Young (Hrsg.), *The Rietveld Method*, Oxford: University Press, 1995

- [240] W.F. Hemminger, H.K. Cammenga, *Methoden der Thermischen Analyse*, Springer: Berlin, 1989
- [241] C.D. Duval, *Inorganic Thermogravimetric Analysis*, Elsevier: Amsterdam, 1963
- [242] W.W. Wendlandt, *Thermal Methods of Analysis*, John Wiley & Sons: New York, 1974
- [243] R. Riesen, G. Widmann, *Thermoanalyse. Anwendungen, Begriffe, Methoden*, Hüthig: Heidelberg, 1984
- [244] A. Tian, *J. Chim. Phys.* 20 (1922) 132
- [245] E. Calvet, *C.R. Acad. Sci.* 226 (1948) 1702
- [246] V.S. Ramachandran, J.J. Beaudoin, R.M. Paroli, *Thermochim. Acta* 190 (1991) 325
- [247] M. Gawlicki, D. Czarmarska, *J. Therm. Anal.* 38 (1992) 2157
- [248] V.S. Ramachandran, M.S. Lowery, *Thermochim. Acta* 195 (1992) 373
- [249] W. Kurdowski, W. Nocun-Wczelik, *J. Therm. Anal.* 45 (1995) 923
- [250] J. Bensted, *Adv. Cem. Res.* 1 (1987) 35
- [251] H. Tachoire, V. Torra, *Thermochim. Acta* 266 (1995) 239
- [252] I. Wadsö, *Thermochim. Acta*, 294 (1997) 1
- [253] P. Hahn-Weinheimer, A. Hirner, K. Weber-Diefenbach, *Grundlagen und praktische Analyse der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)*, Vieweg: Braunschweig/Wiesbaden, 1984
- [254] R. Jenkins, *X-ray fluorescence spectrometry*, John Wiley & Sons: New York, 1988
- [255] R. Jenkins, *Anal. Chem.* 56 (1988) 1099
- [256] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Letters* 56 (1986) 930
- [257] G. Binnig, C. Gerber, E. Stoll, T.R. Albrecht, C.F. Quate, *Europhys. Letters* 3 (1987) 1281
- [258] T.R. Albrecht, C.F. Quate, *J. Appl. Phys.* 62 (1987) 2599
- [259] D. Rugar, H.J. Mamin, R. Erlandson, J.E. Stern, B.D. Terris, *Rev. Sci. Instrum.* 59 (1988) 2337
- [260] H.J. Mamin, D. Rugar, J.E. Stern, B.D. Terris, S.E. Lambert, *Appl. Phys. Letters* 53 (1988) 1563
- [261] B.N.J. Persson, *Chem. Phys. Letters* 141 (1987) 366
- [262] F.F. Abraham, I.P. Batra, S. Ciraci, *Phys. Rev. Letters* 60 (1988) 1314

- [263] A.L. Weisenhorn, P.K. Hansma, T.R. Albrecht, C.F. Quate, *Appl. Phys. Letters* 54 (1989) 2651
- [264] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press: New York, 1982
- [265] S. Lowell, J.E. Shields, *Powder Surface Area and Porosity*, Chapman and Hall: New York, 1991
- [266] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309
- [267] A.W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley & Sons: New York, 1990
- [268] J. Goldstein, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, Plenum Press: New York, 1981
- [269] L. Reimer, G. Pfefferkorn, *Rasterelektronenmikroskopie*, Springer: Berlin, 1977
- [270] D.L. Perry (Hrsg.), *Instrumental Surface Analysis of Geologic Materials*, VCH-Verlag: Weinheim, 1990
- [271] A. Terence, *Particle Size Measurement*, Chapman and Hall: London, 1990
- [272] A. Hösch, *Diplomarbeit*, TU-Berlin, 1991
- [273] R.D. Shannon, *Acta Cryst.* A32 (1976) 751
- [274] E.R. Segnit, A.R. Holland, *J. Am. Ceram. Soc.* 48 (1965) 409
- [275] S. Raghavan, J.P. Hajra, G.N.K. Iyengar, K.P. Abraham, *Thermochim. Acta* 189 (1991) 151
- [276] J.F. Sarver, F.L. Katnack, F.A. Hummel, *J. Electrochem. Soc.* 106 (1959) 960
- [277] Y.D. Kondrashev, Y.A. Omelchenko, *Zh. Neorg. Chim.* 9 (1964) 937
- [278] D.S. Kenny, A. Navrotsky, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 34 (1972) 2115
- [279] G. Heiland, P. Kunstmann, H. Pfister, *Z. Phys.* 176 (1963) 485
- [280] M. Casarin, C. Maccato, G. Tabacchi, A. Vittadani, *Surf. Sci.* 352-354 (1996) 341
- [281] W. Büchner, R. Schliebs, G. Winter, K.H. Büchel, *Industrielle Anorganische Chemie*, VCH: Weinheim, 1986
- [282] M. Öner, J. Norwig, W.H. Meyer, G. Wegner, *Chem. Mater.* 10 (1998) 460
- [283] S. Jain, T.T. Kodas, M. Hampden-Smith, *Chem. Vapor Depos.* 4 (1998) 51
- [284] J.I. Partanen, P.O. Minkkinen, *Acta Chem. Scand.* 50 (1996) 1081
- [285] K.L. Elmore, J.D. Hatfield, R.L. Dunn, A.D. Jones, *J. Phys. Chem.* 69 (1965) 3520

- [286] K.S. Pitzer, L.F. Silvester, *J. Soln. Chem.* 5 (1976) 269
- [287] B. Rumpf, G. Maurer, *J. Soln. Chem.* 23 (1994) 37
- [288] C. Jiang, *Chem. Eng. Sci.* 51 (1996) 689
- [289] C.M. Preston, W.A. Adams, *Can. J. Spectrosc.* 22 (1977) 125
- [290] W. Rudolph, W.E. Steger, *Z. Phys. Chem.* 172 (1991) 49
- [291] R.F. Jameson, J.E. Salmon, *J. Chem. Soc.* (1954) 4013
- [292] J.W. Akitt, N.N. Greenwood, G.D. Lester, *J. Chem. Soc. A* (1971) 2450
- [293] R.F. Mortlock, A.T. Bell, C.J. Radke, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 767
- [294] R.F. Mortlock, A.T. Bell, C.J. Radke, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 775
- [295] I.K. O'Neill, H.J. Prosser, C.P. Richards, A.D. Wilson, *J. Biomed. Mater. Res.* 16 (1982) 39
- [296] V. Petrushevski, B. Soptrajanov, *J. Mol. Struct.* 175 (1988) 349
- [297] G. Chiari, G. Ferraris, *Acta Cryst.* B38 (1982) 2331
- [298] R.J.B. Jakeman, A.K. Cheetham, N.J. Clayden, C.M. Dobson, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6249
- [299] C. Calvo, *J. Phys. Chem. Solids* 24 (1963) 141
- [300] A.G. Nord, *Mater. Res. Bull.* 12 (1977) 563
- [301] C. Dayanand, G. Bhikshamajah, V.J. Tyagaraju, M. Salagram, A.S.R. Krishna Murty, *J. Mater. Sci.* 31 (1996) 1945
- [302] T.C. Damen, S.P.S. Porto, B. Tell, *Phys. Rev.* 142 (1966) 570
- [303] S.E. Ziemniak, M.E. Jones, K.E.S. Combs, *J. Solution Chem.* 21 (1992) 1153
- [304] E.D. Bergmann, U.Z. Littauer, S. Pinchas, *J. Chem. Soc.* 1 (1952) 847
- [305] D.E.C. Corbridge, E.J. Lowe, *J. Chem. Soc.* 1 (1954) 493
- [306] E. Steger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 294 (1958) 146
- [307] K. Meyer, H. Hobert, A. Barz, D. Stachel, *Vibr. Spectrosc.* 6 (1994) 323
- [308] M. Holz, S.R. Heil, A. Sacco, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 4740
- [309] R.J. Kirkpatrick, R.K. Brow, *Solid State Nucl. Magn. Res.* 5 (1995) 9
- [310] G.L. Turner, K.A. Smith, R.J. Kirkpatrick, E. Oldfield, *J. Magn. Res.* 70 (1986) 408
- [311] J.R. Van Wazer, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 5709
- [312] E.R. Andrew, D.J. Bryant, E.M. Cashell, B.A. Dunell, *Chem. Phys. Lett.* 77 (1981) 614
- [313] A. Feltz, *Amorphous Inorganic Materials and Glasses*, VCH: Weinheim, 1993

- [314] K.H. Jost, M. Schneider, H. Worzala, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* 51/52 (1990) 105
- [315] M. Bayramoglu, B. Keskinler, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992) 1602
- [316] V.V. Samuskevich, O.A. Lukyanchenko, L.N. Samuskevich, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 4791
- [317] E.A. Prodan, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* 51/52 (1990) 109
- [318] L. Shchegrov, N. Antraptseva, V. Lopilevich, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* 51/52 (1990) 149
- [319] S. Oliver, A. Kuperman, A. Lough, G.A. Ozin, *Chem. Mater.* 8 (1996) 2391
- [320] S. Oliver, A. Kuperman, G.A. Ozin, *Angew. Chem. Int. Ed.* 37 (1998) 46
- [321] W. Tieli, Y. Long, P. Wengin, *J. Solid State Chem.* 89 (1990) 392
- [322] C.D.H. Chisholm, *Group Theoretical Techniques in Quantum Chemistry*, Academic Press: New York, 1976
- [323] M. Hamermesh, *Group Theory and its Application to Physical Problems*, Dover Publications: New York, 1989
- [324] S.S. Mitra, *Solid State Phys.* 13 (1962) 1
- [325] W.G. Fateley, N.T. McDevitt, F.F. Bentley, *Appl. Spectrosc.* 25 (1971) 155
- [326] W.G. Fateley, F.R. Dolish, N.T. McDevitt, F.F. Bentley, *Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations – The Correlation Method*, John Wiley & Sons: New York, 1972
- [327] D.L. Rousseau, R.P. Baumann, S.P.S. Porto, *J. Raman. Spectrosc.* 10 (1981) 253

## Anhang A: Faktorgruppenanalysen und Synthesen von $\alpha$ -Hopeit und Phosphophyllit

### A 1 Grundlagen der Faktorgruppenanalyse: Wichtige Begriffe der Darstellungstheorie

Umfassende Abhandlungen der Darstellungstheorie findet man in den Monographien von Chisholm [326] und Hamermesh [327]. Ohne Beweis werden hier einige wichtige Resultate der Darstellungstheorie endlicher Gruppen aufgeführt. Bei kristallographischen Punktgruppen handelt es sich um endliche Gruppen.

1. Eine Darstellung  $\Gamma$  einer Gruppe  $G$  heißt irreduzibel, wenn ihr Darstellungsraum  $V$  keine nicht-trivialen bzgl.  $\Gamma$  invarianten Teilräume  $W$  besitzt.
2. Eine Darstellung, die nicht irreduzibel ist, heißt reduzibel. In diesem Fall läßt sich bei endlichen Gruppen stets eine Äquivalenztransformation so angeben, daß alle Darstellungsmatrizen  $\Gamma(g)$  gleichzeitig auf die Blockdiagonalgestalt

$$A \Gamma(g) A^{-1} = \begin{pmatrix} \Gamma^*(g) & 0 \\ 0 & \Gamma^{**}(g) \end{pmatrix},$$

in der  $\Gamma^*(g)$  und  $\Gamma^{**}(g)$  quadratische Matrizen sind, gebracht werden können. Bei irreduziblen Darstellungen ist eine Überführung in die angegebene Gestalt nicht möglich.

3. Jede endliche Gruppe  $G$  hat  $k$  irreduzible, nichtäquivalente Darstellungen  $\Gamma^{(i)}$  ("Irreps" = Symmetrierassen, -species), wobei  $k$  die Anzahl der Klassen ist (Zahl der Mengen jeweils zueinander äquivalenter Gruppenelemente entsprechend den Spalten der Charaktertafel).

4. Es sei  $g$  die Ordnung der Gruppe (Zahl sämtlicher Gruppenelemente) sowie  $n_\mu$  die Dimension der irreduziblen Darstellung  $\Gamma^{(\mu)}$ , dann gilt:

$$\sum_m^{\text{Rassen}} n_m^2 = g$$

Die Summation läuft über alle Rassen oder Species entsprechend den Zeilen der Charaktertafel.

5. Sei  $\Gamma_{ij}^{(m)}(R)$  das Matrix-Element  $ij$  der Darstellungsmatrix des Gruppenelementes  $\hat{R}$  der  $\mu$ -ten irreduziblen Darstellung  $\Gamma^{(\mu)}$ , so gilt:

$$\sum_R \Gamma_{il}^{(m)}(R) \cdot \Gamma_{jm}^{(n)*}(R) = \frac{g}{n_m} \mathbf{d}_{lm} \mathbf{d}_{ij} \mathbf{d}_{im}$$

6. Sei  $\chi^{(\mu)}(R)$  der Charakter des Gruppenelementes  $\hat{R}$  innerhalb der irreduziblen Darstellung  $\Gamma^{(\mu)}$ , die Spur der Darstellungsmatrix  $\mathbf{G}^{(\mu)}(R)$ , so gilt:

$$\sum_R \mathbf{c}^{(m)}(R) \cdot \mathbf{c}^{(n)*}(R) = g \mathbf{d}_{mn}$$

Hierbei ist über alle Elemente der einzelnen Klassen zu summieren. Läuft die Summe nur über die Elementklassen, so muß jeder Summand mit  $g$ , der Zahl der Gruppenelemente pro Klasse, multipliziert werden.

Die Zeilen einer Charaktertafel können als orthogonale Zeilenvektoren mit dem Betragsquadrat  $g$  aufgefaßt werden.

Ein sehr nützlicher Ausdruck ergibt sich aus der folgenden Überlegung

7. Ist  $\Gamma$  eine reduzible Darstellung einer Gruppe  $G$ , so kann sie als eine Direkte Summe irreduzibler Darstellungen angesehen werden (ggf. nach Transformation auf Blockdiagonalform):

$$\mathbf{G}(\mathbf{R}) = \sum_n^{\oplus} a_n \mathbf{G}^{(n)}(\mathbf{R})$$

wobei die Direkte Summe  $\oplus$  folgendermaßen zu verstehen ist:

$$\mathbf{A} \oplus \mathbf{B} = \begin{pmatrix} \mathbf{A} & 0 \\ 0 & \mathbf{B} \end{pmatrix}$$

Gehört das Gruppenelement  $\hat{R}$  zur  $i$ -ten Klasse, so gilt:

$$\mathbf{c}_i = \sum_n a_n \mathbf{c}_i^{(n)}$$

was aufgrund der Invarianz der Spur unter unitären Transformationen auch für eine beliebige, nicht-blockdiagonale Darstellung gilt. Bildet man die Summe über alle Klassen so erhält man

$$\begin{aligned} \sum_i^{\text{Klassen}} \mathbf{c}_i^{(n)*} \mathbf{c}_i g_i &= \sum_n^{\text{Irreps}} a_n \sum_i^{\text{Klassen}} g_i \mathbf{c}_i^{(m)*} \mathbf{c}_i^{(n)} \\ &= \sum_n^{\text{Irreps}} a_n g \mathbf{d}_m \\ &= a_m g \end{aligned}$$

Dies ist das sogenannte "Orthogonalitätstheorem" (in der Literatur auch häufig als "magische Formel der Darstellungstheorie" bezeichnet). Die irreduzible Darstellung  $\mu$  ist in der reduzierten Darstellung

$$a_m = \frac{1}{g} \sum_i^{\text{Klassen}} g_i \mathbf{c}_i^{(m)*} \mathbf{c}_i$$

mal enthalten.



## A 2 Faktorgruppenanalysen von $\alpha$ -Hopeit und Phosphophyllit

Mittels des in A 1 vorgestellten Orthogonalitätstheorems wurde nach Ableitung der reduziblen Charaktere die vollständige Faktorgruppenanalyse berechnet. Die Ableitung der reduziblen Charaktere aufgrund von Symmetrieüberlegungen wird von Mitra [328] erläutert. Zur weiteren Aufschlüsselung der inneren Schwingungen wurde die von Fateley et al. [329,330] entwickelte Korrelationsmethode benutzt. Die Berechnung der inneren Schwingungen erfolgte zusätzlich nach der tabellarischen Methode von Rousseau et al. [331]. Sämtliche Berechnungen erwiesen sich als konsistent.

Mit der Methode nach Mitra erhält man zunächst die Gesamtzahl  $n(N)$  der Phononen für das Zentrum der Brillouinzone. Nach Abzug der akustischen Phononen  $n(T)$  verbleiben die optischen Phononen, die Translations-  $n(T')$  und Librationsmoden  $n(L)$  zugeordnet werden können. Es verbleiben die den inneren Schwingungen zuzuordnenden Phononen  $n(int.)$ , die nach Fateley bzw. Rosseau weiter aufgeschlüsselt werden können.

### Faktorgruppenanalyse von $\alpha$ -Hopeit

**Tab. A 2-1** Vollständige Faktorgruppenanalyse von  $\alpha$ -Hopeit

$D_{2h}$	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	Moden der Elementarzelle					Aktivität	
									$n(N)$	$n(T)$	$n(T')$	$n(L)$	$n(int.)$	IR	Raman
$A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1	39	0	15	8	16	-	XX,YY,ZZ
$B_{1g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	36	0	12	10	14	-	XY
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	39	0	15	8	16	-	XZ
$B_{3g}$	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	36	0	12	10	14	-	YZ
$A_u$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	36	0	12	10	14	-	-
$B_{1u}$	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	39	1	14	8	16	Z	-
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	36	1	11	10	14	Y	-
$B_{3u}$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	39	1	14	8	16	X	-
									300	3	105	72	120		
$U_R(p)$	100	0	0	0	0	0	12	0							
$U_R(s)$	36	0	0	0	0	0	12	0							
$U_R(s-v)$	24	0	0	0	0	0	8	0							
$\chi_p(R)_N$	300	0	0	0	0	0	12	0							
$\chi_p(R)_T$	3	-1	-1	-1	-1	1	1	1							
$\chi_p(R)T'$	105	1	1	1	3	-1	11	-1							
$\chi_p(R)_L$	72	0	0	0	0	0	8	0							

**Tab. A 2-2** Korrelationstabelle für die Fundamentalschwingungen des PO<sub>4</sub>-Tetraeders in α-Hopeit  
(R: Raman-aktiv, IR: Infrarotaktiv, 0: inaktiv)

Freier PO <sub>4</sub> - Tetraeder		PO <sub>4</sub> -Tetraeder in α-Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O (α-Hopeit)		
Interne Moden	T <sub>d</sub> Symmetrie	Anzahl Moden	C <sub>1</sub> Lage- symmetrie	D <sub>2h</sub> Faktorgruppe Symmetrie
v <sub>1</sub>	A <sub>1</sub> <sup>(R)</sup>	8	8(A <sup>(R,IR)</sup> )	A <sub>g</sub> <sup>(R)</sup> + A <sub>u</sub> <sup>(0)</sup> + B <sub>1g</sub> <sup>(R)</sup> + B <sub>1u</sub> <sup>(IR)</sup> + B <sub>2g</sub> <sup>(R)</sup> + B <sub>2u</sub> <sup>(IR)</sup> + B <sub>3g</sub> <sup>(R)</sup> + B <sub>3u</sub> <sup>(IR)</sup>
v <sub>2</sub>	E <sup>(R)</sup>	16	8(2A <sup>(R,IR)</sup> )	2(A <sub>g</sub> <sup>(R)</sup> + A <sub>u</sub> <sup>(0)</sup> + B <sub>1g</sub> <sup>(R)</sup> + B <sub>1u</sub> <sup>(IR)</sup> + B <sub>2g</sub> <sup>(R)</sup> + B <sub>2u</sub> <sup>(IR)</sup> + B <sub>3g</sub> <sup>(R)</sup> + B <sub>3u</sub> <sup>(IR)</sup> )
v <sub>3</sub>	F <sub>2</sub> <sup>(R,IR)</sup>	24	8(3A <sup>(R,IR)</sup> )	3(A <sub>g</sub> <sup>(R)</sup> + A <sub>u</sub> <sup>(0)</sup> + B <sub>1g</sub> <sup>(R)</sup> + B <sub>1u</sub> <sup>(IR)</sup> + B <sub>2g</sub> <sup>(R)</sup> + B <sub>2u</sub> <sup>(IR)</sup> + B <sub>3g</sub> <sup>(R)</sup> + B <sub>3u</sub> <sup>(IR)</sup> )
v <sub>4</sub>	F <sub>2</sub> <sup>(R,IR)</sup>	24	8(3A <sup>(R,IR)</sup> )	3(A <sub>g</sub> <sup>(R)</sup> + A <sub>u</sub> <sup>(0)</sup> + B <sub>1g</sub> <sup>(R)</sup> + B <sub>1u</sub> <sup>(IR)</sup> + B <sub>2g</sub> <sup>(R)</sup> + B <sub>2u</sub> <sup>(IR)</sup> + B <sub>3g</sub> <sup>(R)</sup> + B <sub>3u</sub> <sup>(IR)</sup> )

**Tab. A 2-3** Korrelationstabelle für die Fundamentalschwingungen der H<sub>2</sub>O-Moleküle in α-Hopeit  
(R: Raman-aktiv, IR: Infrarotaktiv)

Freies H <sub>2</sub> O- Molekül		H <sub>2</sub> O-Moleküle in α-Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O (α-Hopeit)		
Interne Moden	C <sub>2v</sub> Lage- symmetrie	Anzahl Moden	C <sub>s</sub> Lage- symmetrie	D <sub>2h</sub> Faktorgruppe Symmetrie
v <sub>s</sub>	A <sub>1</sub> <sup>(R,IR)</sup>	8	8(A <sup>·(R,IR)</sup> )	2(A <sub>g</sub> <sup>(R)</sup> + B <sub>1u</sub> <sup>(IR)</sup> + B <sub>2g</sub> <sup>(R)</sup> + B <sub>3u</sub> <sup>(IR)</sup> )
δ	A <sub>1</sub> <sup>(R,IR)</sup>	8	8(A <sup>·(R,IR)</sup> )	2(A <sub>g</sub> <sup>(R)</sup> + B <sub>1u</sub> <sup>(IR)</sup> + B <sub>2g</sub> <sup>(R)</sup> + B <sub>3u</sub> <sup>(IR)</sup> )
v <sub>as</sub>	B <sub>2</sub> <sup>(R,IR)</sup>	8	8(A <sup>··(R,IR)</sup> )	2(A <sub>u</sub> <sup>(0)</sup> + B <sub>1g</sub> <sup>(R)</sup> + B <sub>2u</sub> <sup>(IR)</sup> + B <sub>3g</sub> <sup>(R)</sup> )

Faktorgruppenanalyse von Phosphophyllit

**Tab. A 2-4** Vollständige Faktorgruppenanalyse von Phosphophyllit

C <sub>2h</sub>	E	C <sub>2</sub> (z)	i	σ(xy)	Moden der Elementarzelle					Aktivität	
					n(N)	n(T)	N(T')	n(L)	n(int)	IR	Raman
A <sub>g</sub>	1	1	1	1	36	0	12	9	15	-	XX,YY,ZZ,XY
B <sub>g</sub>	1	-1	1	-1	39	1	14	9	15	-	XZ,YZ
A <sub>u</sub>	1	1	-1	-1	36	0	12	9	15	Z	-
B <sub>u</sub>	1	-1	-1	1	39	2	13	9	15	X,Y	-
					150	3	51	36	60		
U <sub>R</sub> (p)	50	0	2	0							
U <sub>R</sub> (s)	18	0	2	0							
U <sub>R</sub> (s-v)	12	0	0	0							
χ <sub>p</sub> (R) <sub>N</sub>	150	0	-6	0							
χ <sub>p</sub> (R) <sub>T</sub>	3	-1	-3	1							
χ <sub>p</sub> (R) <sub>T'</sub>	51	1	-3	-1							
χ <sub>p</sub> (R) <sub>L</sub>	36	0	0	0							

**Tab. A 2-5** Korrelationstabelle für die Fundamentalschwingungen des PO<sub>4</sub>-Tetraeders in Phosphophyllit (R: Raman-aktiv, IR: infrarotaktiv)

Freier PO <sub>4</sub> -Tetraeder		PO <sub>4</sub> -Tetraeder in Zn <sub>2</sub> Fe(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O (Phosphophyllit)		
Interne Moden	T <sub>d</sub> Symmetrie	Anzahl Moden	C <sub>1</sub> Lage-Symmetrie	C <sub>2h</sub> Faktorgruppe Symmetrie
v <sub>1</sub>	A <sub>1</sub> <sup>(R)</sup>	4	4(A <sup>(R,IR)</sup> )	A <sub>g</sub> <sup>(R)</sup> + A <sub>u</sub> <sup>(IR)</sup> + B <sub>g</sub> <sup>(R)</sup> + B <sub>u</sub> <sup>(IR)</sup>
v <sub>2</sub>	E <sup>(R)</sup>	8	4(2A <sup>(R,IR)</sup> )	2(A <sub>g</sub> <sup>(R)</sup> + A <sub>u</sub> <sup>(IR)</sup> + B <sub>g</sub> <sup>(R)</sup> + B <sub>u</sub> <sup>(IR)</sup> )
v <sub>3</sub>	F <sub>2</sub> <sup>(R,IR)</sup>	12	4(3A <sup>(R,IR)</sup> )	3(A <sub>g</sub> <sup>(R)</sup> + A <sub>u</sub> <sup>(IR)</sup> + B <sub>g</sub> <sup>(R)</sup> + B <sub>u</sub> <sup>(IR)</sup> )
v <sub>4</sub>	F <sub>2</sub> <sup>(R,IR)</sup>	12	4(3A <sup>(R,IR)</sup> )	3(A <sub>g</sub> <sup>(R)</sup> + A <sub>u</sub> <sup>(IR)</sup> + B <sub>g</sub> <sup>(R)</sup> + B <sub>u</sub> <sup>(IR)</sup> )

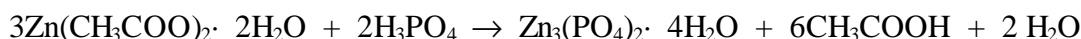
**Tab. A 2-6** Korrelationstabelle für die Fundamentalschwingungen der H<sub>2</sub>O-Moleküle in Phosphophyllit (R: Raman-aktiv, IR: infrarotaktiv)

Freies H <sub>2</sub> O Molecule		H <sub>2</sub> O-Moleküle in Zn <sub>2</sub> Fe(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O (Phosphophyllit)		
Interne Moden	C <sub>2v</sub> Symmetry	Anzahl Moden	C <sub>1</sub> Lage- Symmetrie	C <sub>2h</sub> Faktorgruppe Symmetrie
v <sub>s</sub>	A <sub>1</sub> <sup>(R,IR)</sup>	8	8(A <sup>(R,IR)</sup> )	2(A <sub>g</sub> <sup>(R)</sup> + A <sub>u</sub> <sup>(IR)</sup> + B <sub>g</sub> <sup>(R)</sup> + B <sub>u</sub> <sup>(IR)</sup> )
δ	A <sub>1</sub> <sup>(R,IR)</sup>	8	8(A <sup>(R,IR)</sup> )	2(A <sub>g</sub> <sup>(R)</sup> + A <sub>u</sub> <sup>(IR)</sup> + B <sub>g</sub> <sup>(R)</sup> + B <sub>u</sub> <sup>(IR)</sup> )
v <sub>as</sub>	B <sub>2</sub> <sup>(R,IR)</sup>	8	8(A <sup>(R,IR)</sup> )	2(A <sub>g</sub> <sup>(R)</sup> + A <sub>u</sub> <sup>(IR)</sup> + B <sub>g</sub> <sup>(R)</sup> + B <sub>u</sub> <sup>(IR)</sup> )

### A 3                    Synthese von $\alpha$ -Hopeit und Phosphophyllit

#### Synthese von $\alpha$ -Hopeit sowie $Zn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ -Mischkristallen

Die Synthese von polykristallinem  $\alpha$ -Hopeit erfolgte über eine Fällungsreaktion in wässriger Lösung. Als Ausgangssubstanzen wurde Zinkacetat-Dihydrat und 85 %ige Orthophosphorsäure verwendet.



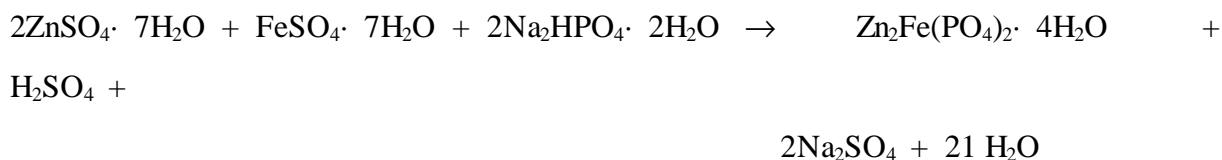
Der pH-Wert der essigsäuren Lösung wurde mit 1M KOH auf 4.0 eingestellt. Mittels eines Wasserbades wurde die Temperatur des Ansatzes für 2 Stunden konstant auf 50°C gehalten. Die weiße Fällung wurde abfiltriert und mit 60°C warmen VE-Wasser gewaschen. Die Trocknung erfolgte für 24 Stunden bei 50°C im Trockenschrank. Nach der Trocknung wurde der Kristallwassergehalt mittels thermogravimetrischer Analyse überprüft.

Zur Synthese der Mischkristalle wurde für den Syntheseansatz die erforderliche Menge an Magnesiumacetat-Tetrahydrat ( $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ ) benutzt. Alle verwendeten Chemikalien waren vom Reinheitsgrad puriss. (Fluka).

#### Synthese von Phosphophyllit

Die Synthese von Phosphophyllit wurde bezüglich der Reaktionsführung analog zur Synthese von  $\alpha$ -Hopeit durchgeführt. Als Ausgangssubstanzen wurde Zinksulfat-Heptahydrat, Eisensulfat-Heptahydrat sowie eine wässrige Lösung von Dinatriumhydrogenphosphat-Dihydrat verwendet. Alle Chemikalien waren vom Reinheitsgrad puriss. (Fluka).

Um eine Oxidation des  $Fe^{2+}$  zu  $Fe^{3+}$  zu verhindern, wurde die gesamte Synthese unter  $N_2$ -Inertgasatmosphäre ( $N_2$  reinst, Messer Griesheim GmbH) durchgeführt.





## Anhang B: Ergebnisse der Rietveldverfeinerung

In den folgenden Tabellen sind beispielhaft die Ergebnisse (Atomparameter, Bindungslängen und –winkel) der Rietveldverfeinerung eines in-vivo kristallisierten  $\alpha$ -Hopeit-Mischkristalls der Zusammensetzung  $\text{Zn}_{2.05}\text{Mg}_{0.95}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  angegeben. Es werden lediglich die wichtigsten Bindungslängen und –winkel aufgeführt. Die Auflistung ist nach Koordinationspolyedern gegliedert.

Die Gitterkonstanten betragen  $a = 10.593(4)$ ,  $b = 18.331(2)$  und  $c = 5.028(3)$  Å. Die Residualwerte bzw. der Goodness of Fit (GoF) der konvergierten Verfeinerung betragen  $R_{\text{wp}}$ : 12.76,  $R_p$ : 9.25,  $R_{\text{Bragg}}$ : 3.17 und  $R_{\text{exp}}$ : 10.72 % sowie GoF 1.42.

**Tab. B-1** Atomparameter für  $\text{Zn}_{2.05}\text{Mg}_{0.95}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$   
( $B_{\text{iso}}$ : isotroper Temperaturkoeffizient, SOF: site occupancy factor (Besetzungsfaktor))

Atom	Wyckoff- Position	Punktlagen- symmetrie	x	y	z	$B_{\text{iso}}$ [Å]	SOF
Zn1	4c	.m.	0.2613(6)	0.25	0.0727(1)	1.1(3)	0.025(3)
Mg1	4c	.m.	0.2613(6)	0.25	0.0727(1)	1.1(3)	0.474(2)
Zn2	8d	1	0.1423(3)	0.4988(2)	0.2081(4)	1.42(2)	1.0
P1	4c	1	0.3972(6)	0.4045(4)	0.2268(2)	1.76(4)	0.5
O1	4c	.m.	0.1063(3)	0.25	0.2579(4)	2.3(2)	0.5
O2	8d	.m.	0.1138(3)	0.25	0.3452(2)	2.7(4)	0.5
O3	8d	1	0.3364(2)	0.6701(1)	0.3392(3)	3.3(3)	1.0
O4	8d	1	0.3587(1)	0.3271(2)	0.2821(4)	2.4(2)	1.0
O5	8d	1	0.0995(3)	0.5791(3)	0.4304(2)	2.8(1)	1.0
O6	8d	1	0.0251(2)	0.4216(1)	0.1417(2)	1.9(1)	1.0
O7	8d	1	0.3007(4)	0.4594(4)	0.3614(5)	2.5(3)	1.0

**Tab. B-2** Bindungslängen und –winkel im  $\text{PO}_4$ -Tetraeder

Bindungslänge [Å]		Bindungswinkel [°]	
P-O(4)	1.517(3)	O(5)i-P-O(7)	108.8(2)
P-O(5)i	1.518(2)	O(5)i-P-O(4)	111.0(1)
P-O(6)ii	1.542(1)	O(5)i-P-O(6)ii	111.4(2)
P-O(7)	1.572(3)	O(7)-P-O(4)	110.3(1)
Mittlerer P-O-Abstand	1.537(2)	O(7)-P-O(6)ii	105.4(1)
		O(4)-P-O(6)ii	109.6(1)
Mittelwert	1.537(2)	Mittelwert	109.4(1)

Symmetrietransformationen für Atome außerhalb der asymmetrischen Einheit:

i.  $\frac{1}{2}x, 1-y, z-1/2$     ii.  $\frac{1}{2}x, y, \frac{1}{2}z$     iii.  $\frac{1}{2}x, y-1/2, z-1/2$     iv.  $x, \frac{1}{2}y, z$

**Tab. B-3** Bindungslängen und –winkel im ZnO<sub>4</sub>-Tetraeder

Bindungslänge [Å]		Bindungswinkel [°]	
Zn-O(5)	1.901(1)	O(5)-Zn-O(7)	104.6(1)
Zn-O(6)	1.913(2)	O(5)-Zn-O(7)i	106.9(2)
Zn-O(7)	1.982(2)	O(5)-Zn-O(6)	121.3(1)
Zn-O(7)i	1.994(3)	O(7)-Zn-O(7)i	110.3(1)
		O(7)-Zn-O(6)ii	105.4(1)
		O(4)-Zn-O(6)ii	109.6(1)
Mittelwert	1.948(2)	Mittelwert	109.7(1)

Symmetrietransformationen für Atome außerhalb der asymmetrischen Einheit:

i.  $\frac{1}{2}x, 1-y, z-1/2$     ii.  $\frac{1}{2}x, y, \frac{1}{2}z$     iii.  $\frac{1}{2}x, y-1/2, z-1/2$     iv.  $x, \frac{1}{2}y, z$



**Tab. B-4** Bindungslängen und –winkel im  $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_4\text{O}_2$ -Oktaeder (Me = Mg, Zn)  
a: eigene Daten, b: nach Hill und Jones [83]

		Bindungslänge [Å]		Bindungswinkel [°]	
Me-O(4)	(2)	2.034(2) <sup>a</sup>	2.046(3) <sup>b</sup>	O(3)i-Me-O(3)iii	85.7(1)
Me-O(1)iii		2.098(3) <sup>a</sup>	2.099(4) <sup>b</sup>	O(3)-Me-O(1)iii	84.9(2)
Me-O(2)		2.087(4) <sup>a</sup>	2.102(4) <sup>b</sup>	O(3)-Me-O(4)	92.8(1)
Me-O(3)iii	(2)	2.155(1) <sup>a</sup>	2.171(3) <sup>b</sup>	O(3)-Me-O(2)	89.3(1)
				O(1)iii-Me-O(4)	93.5(1)
				O(4)-Me-O(4)iv	88.2(2)
				O(4)-Me-O(2)	92.2(1)
				O(1)iii-Me-O(2)	172.1(2)
				O(4)-Me-O(3)iii	178.3(1)
Mittelwert		2.094(2) <sup>a</sup>	2.106(2) <sup>b</sup>		

Symmetrietransformationen für Atome außerhalb der asymmetrischen Einheit:

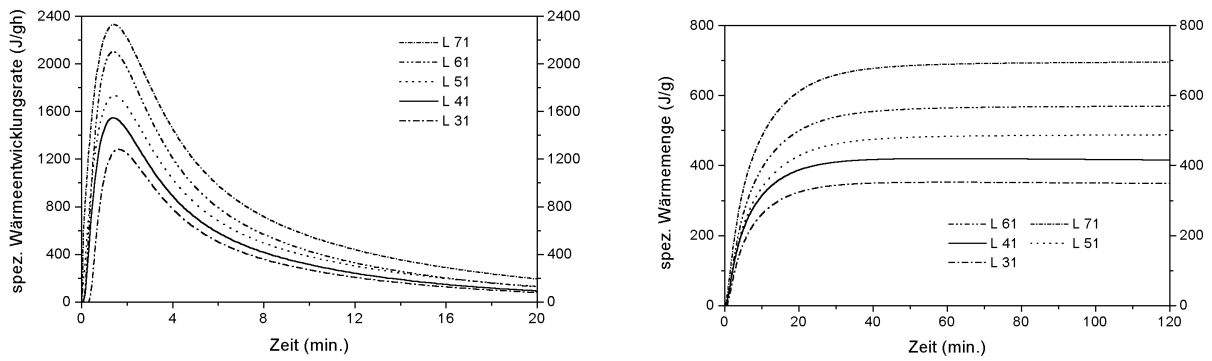
i.  $\frac{1}{2}x, 1-y, z-1/2$     ii.  $\frac{1}{2}x, y, \frac{1}{2}z$     iii.  $\frac{1}{2}x, y-1/2, z-1/2$     iv.  $x, \frac{1}{2}y, z$

## Anhang C: DCA-Meßkurven der Versuchszemente

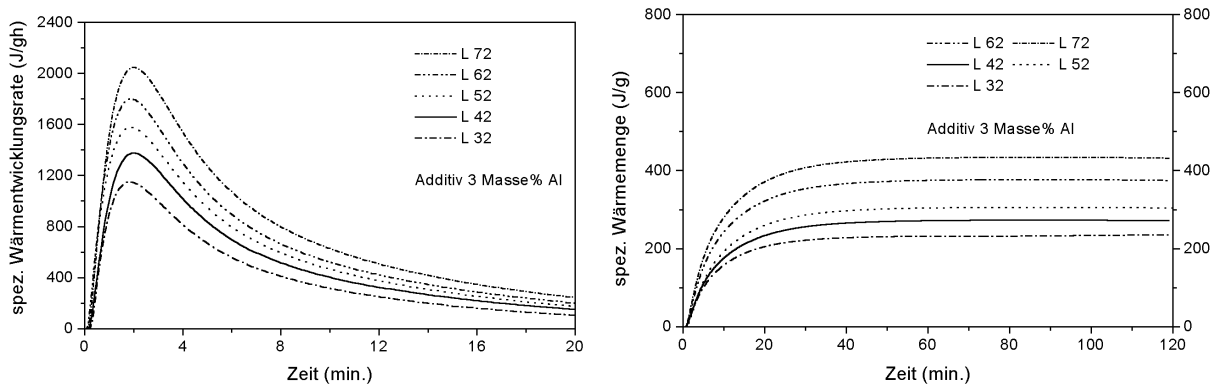
In den folgenden Grafiken werden die DCA-Meßkurven der Versuchszemente dargestellt. Es wurden zwei verschiedene Pulver und verschiedenen Zementflüssigkeiten zum Anmischen benutzt. Bei den Pulvern Z1 und Z2 handelt es sich um thermisch deaktiviertes ZnO-Pulver (puriss., Fluka) sowie ein experimentelles Pulver, für dessen Herstellung 90Masse% ZnO und 10 Masse% MgO entsprechend den Herstellbedingungen für kommerzielles Harvard-Pulver [272] unter Luftatmosphäre gebrannt wurden. Der Brennprozeß wurde eingestellt wenn mittels Rietveldanalysen sichergestellt war, daß eine zu kommerziellen Zementen vergleichbare Misch-kristallbildung vorlag. Die Flüssigkeiten wurden für jede Messung frisch zubereitet. Hierzu wurden die in Tabelle C-1 angegeben Massen an Aluminium und Zink in Orthophosphorsäuren unterschiedlicher Massekonzentrationen gelöst.

**Tab. C-1** Bezeichnung der Testflüssigkeiten

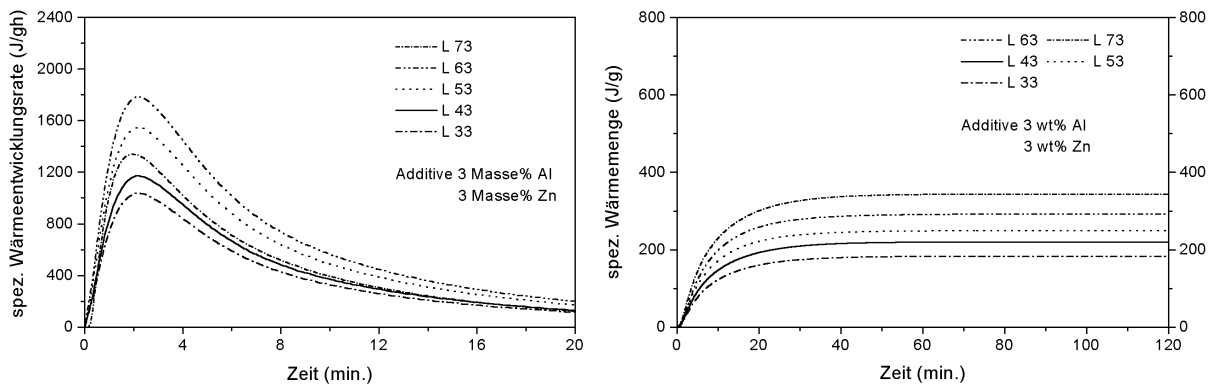
Additiv in Masse%	-	3 Al	3 Al / 3 Zn
30 wt% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	L31	L32	L33
40 wt% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	L41	L42	L43
50 wt% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	L51	L52	L53
60 wt% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	L61	L62	L63
70 wt% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	L71	L72	L73



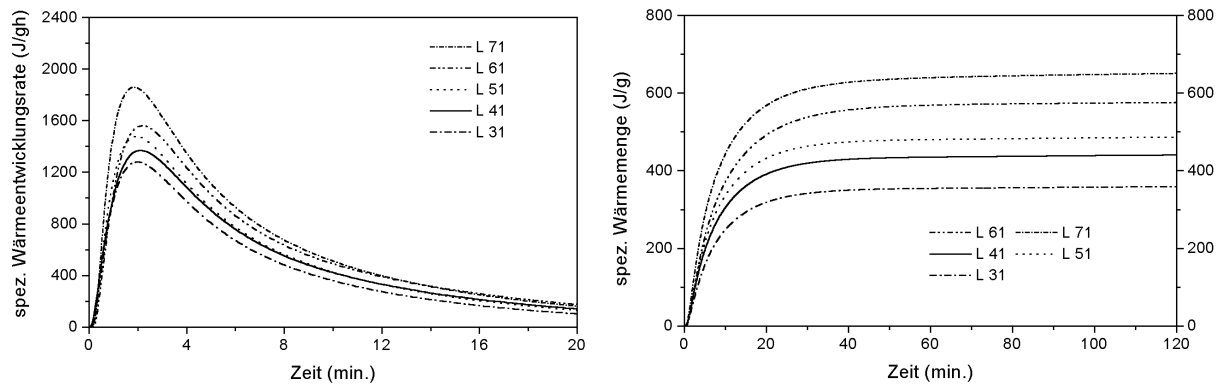
**Abb. C-1** Pulver Z1 angemischt mit Testflüssigkeiten L31-L71. Zeitabhängigkeit der spezifischen Wärmeentwicklungsrate (links) und der spezifischen Wärmemenge (rechts)



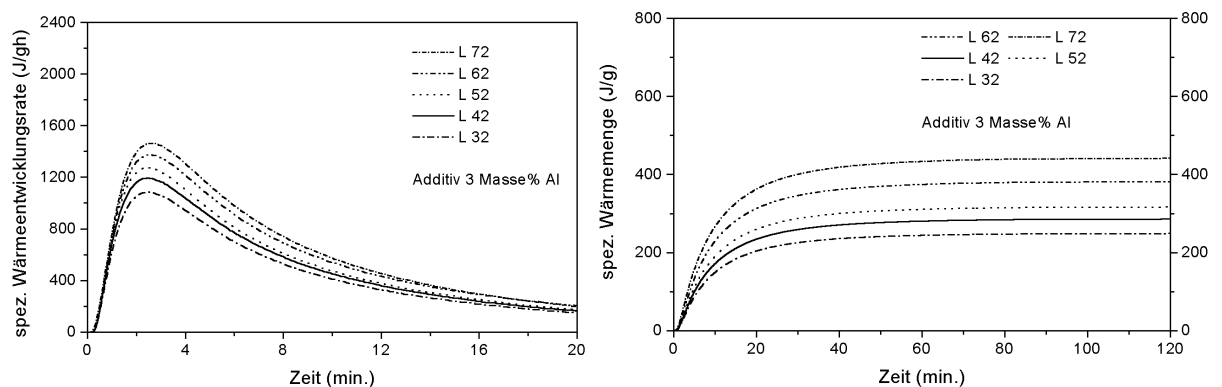
**Abb. C-2** Pulver Z1 angemischt mit Testflüssigkeiten L32-L72. Zeitabhängigkeit der spezifischen Wärmeentwicklungsrate (links) und der spezifischen Wärmemenge (rechts)



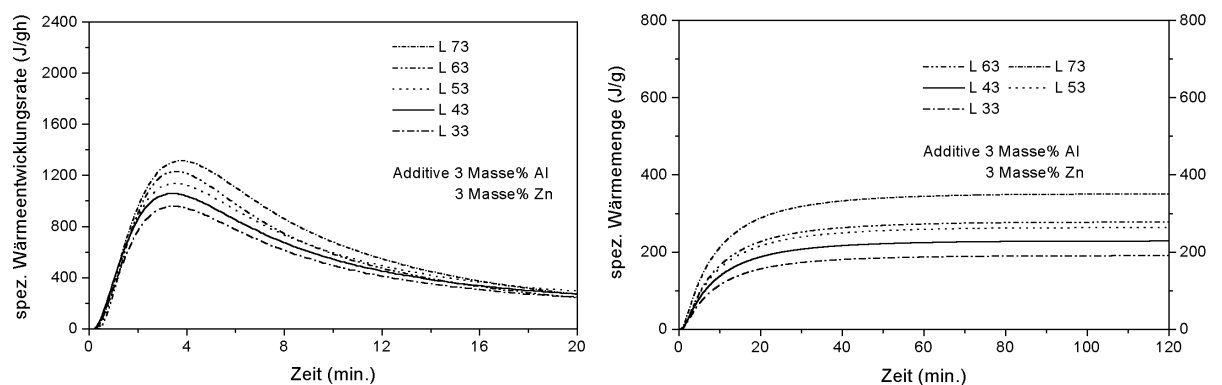
**Abb. C-3** Pulver Z1 angemischt mit Testflüssigkeiten L33-L73. Zeitabhängigkeit der spezifischen Wärmeentwicklungsrate (links) und der spezifischen Wärmemenge (rechts)



**Abb. C-4** Pulver Z2 angemischt mit Testflüssigkeiten L33-L73. Zeitabhängigkeit der spezifischen Wärmeentwicklungsrate (links) und der spezifischen Wärmemenge (rechts)



**Abb. C-5** Pulver Z2 angemischt mit Testflüssigkeiten L32-L72. Zeitabhängigkeit der spezifischen Wärmeentwicklungsrate (links) und der spezifischen Wärmemenge (rechts)



**Abb. C-6** Pulver Z2 angemischt mit Testflüssigkeiten L33-L73. Zeitabhängigkeit der spezifischen Wärmeentwicklungsrate (links) und der spezifischen Wärmemenge (rechts)

## Anhang D: Verwendete Geräte und Meßparameter

### Röntgenfluoreszenzanalyse

Für die RFA-Analysen wurde ein wellenlängendispersives Sequenzspektrometer PW 1404 (Philips) benutzt. Die Bestimmung der Hauptelemente erfolgte mit Glastabletten (Lithiummetaborat  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  als Flußmittel), die Bestimmung der Nebenbestandteile erfolgte mit Pulvertabletten. Für die besondere Matrix von Zinkphosphatzement (hoher Masseanteil an ZnO) war eine Kalibration mit entsprechend präparierten Glastabletten notwendig.

### Röntgendiffraktometrie und Rietveldanalyse

Sämtliche Röntgendiffraktogramme wurden auf einem Röntgendiffraktometer XRD 3000 (Seifert) mit Horizontalgoniometer in Bragg-Brentano-Geometrie, automatischer Divergenzschlitzblende, sekundärseitigem Graphitmonochromator und Szintillationszähler aufgenommen. Alle Messungen erfolgten mit Cu  $K_\alpha$ -Strahlung (40 kV, 30 mA).

Die Rietveldmessungen erfolgten mit Silizium-Einkristall-Probenträgern im step-scan-mode im Beugungsbereich  $6^\circ$ - $140^\circ$   $2\theta$  in Schritten von  $0.03^\circ$   $2\theta$  und Zählzeiten von 8-30 Sekunden/Schritt. Die Verfeinerungsrechnungen wurden mit dem Programm RIETICA (B.A. Hunter: RIETICA for 95/NT, Version 1.54, Australian nuclear science and technology organization: Lucas heights research laboratories. Menai, Australia. 1997) durchgeführt.

### Infrarot und Raman-Spektroskopie

Die Infrarotspektroskopischen Analysen polykristalliner Pulver wurden an einem Bruker IFS 113 v FT-IR-Spektrometer mit DTGS-Detektor vorgenommen. Im MIR-Bereich wurde ein KBr-Strahlteiler, im FIR-Bereich hingegen eine mit Germanium beschichtete Mylarfolie benutzt. Die spektrale Auflösung betrug  $< 2 \text{ cm}^{-1}$ . Die Proben wurden als KBr-Preßling, Nujol-bzw. Polyöl-Anreibung präpariert. Infrarot-Tiefemperaturmessungen wurden mit Hilfe einer variablen Tempera-

turzelle (P/N 21500 Graseby Specac, St. Mary Gray, UK) gemessen. Die Temperatursteuerung erfolgte über einen Eurotherm 808 – Regler.

DRIFT-Messungen wurden an einem Paragon 1000 (Perkin-Elmer) mit entsprechendem Aufsatz (Perkin-Elmer) gemessen.

Die Ramanspektren wurden mittels eines RFS 100 (Bruker) FT-Ramanspektrometers mit einer spektralen Auflösung  $< 2 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Als Anregungsstrahlung diente ein  $\text{Nd}^{3+}$ :YAG-Laser mit einer Emissionswellenlängen von 1064 nm. Die Detektion erfolgte mit einem  $\text{N}_2$ -gekühlten Germaniumdetektor. Die Proben wurden in Glaskapillaren in Rückstreugeometrie gemessen. Die Laserleistung betrug 40 – 250 mW. Raman-Tieftemperaturspektren wurden mit Hilfe einer variablen Temperaturzelle R 495 (Bruker) und einer I 0454 Kontrolleinheit (Bruker) bei einer Laserleistung von 800 mW detektiert.

Für die konfokale Ramanspektroskopie wurde ein Renishaw System 1000 benutzt. Die Anregung erfolgte mit einem  $\text{Ar}^+$ -Laser (Emissionswellenlänge 514.5 nm), die Detektion mit einer Peltiergekühlten CCD-Detektor.

## Rasterkraftmikroskopie

AFM-Messungen wurden mit einem Discoverer TMX 2010 (Topometrix) im non-contact-mode durchgeführt. Zur Messung wurden Siliziumspitzen mit einer Länge von 226  $\mu\text{m}$ , Resonanzfrequenzen im Bereich 100-120 kHz und Federkonstanten von 36-71  $\text{Nm}^{-1}$  benutzt. Alle Messungen erfolgten mit Amplitudendetektion und 50% Feedback bezogen auf den freien Cantilever. Die Rastergeschwindigkeit lag bei ca. 400  $\text{nms}^{-1}$ .

## Kernmagnetische Resonanzspektroskopie

Zerstörungsfreie  $^1\text{H}$  NMR-Messungen mit statischer Probe wurden an einem 100 MHz (Oxford) supraleitendem Magneten gemessen. Die Spin-Gitter-Relaxationszeitmessungen wurden in Abständen von 20 Sekunden vorgenommen. Die experimentellen Parameter wurden so eingestellt, daß selektiv die Signale der flüssigen Phase(n) aufgenommen werden konnten, d.h. Signallängen von ca. 1 ms und eine Optimierung der Totzeit auf ca. 20  $\mu\text{s}$ .

Die Messungen kinematischer Viskositäten wurden durch Flüssigkeitstransport in einer 1.5 m langen ( $\varnothing$  1.5 mm) Glaskapillare ermöglicht. Die Kalibration erfolgte mittels Flüssigkeiten bekannter Viskosität.

Selbstdiffusionskoeffizienten wurden in einem inhomogenen Magnetfeld mit einem Gradienten von 48.75 T/m gemessen. Hierzu wurde ein supraleitender Magnet mit einer Feldstärke von 6.4 T benutzt.

$^1\text{H}$  und  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR-Messungen wurden mit Hilfe eines Festkörper-NMR-Spektrometers (Bruker Avance solid-state NMR) mit einer Feldstärke von 11.7 T durchgeführt. Die polykristallinen Pulver wurden in gesinterten  $\text{ZrO}_2$ -Rotoren ( $\varnothing$  2.5 mm) präpariert und die Datenaufnahme erfolgte bei Rotationsfrequenzen zwischen 2 und 25 kHz. Die  $90^\circ$ -Pulse hatten eine typische Länge von 2.5  $\mu\text{s}$ . Die Hartmann-Hahn-Bedingung (cross polarization, CP) wurde mit variabler Amplituden-CP reguliert. Bei den  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Messungen wurde gegen reine 85 %ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$  referenziert.

$^{31}\text{P}$  Doppelquanten-NMR-Messungen wurden mit der Back-to-Back (BABA) Pulssequenz aufgenommen. Die Anregungs- und Rekonversionszeit wurde auf 0.8 ms eingestellt. Mittels der TPPI-Methode wurde die Empfindlichkeit signifikant verbessert.

## Thermoanalytische Messungen

Für sämtliche DCA-Messungen wurde ein Kalorimeter 7335 (Toni Technik Baustoffprüfsysteme) verwendet. Vor Beginn der Messungen wurden die Pulver- und Flüssigkeitskomponenten separat für mindestens zwei Stunden equilibriert.

Thermogravimetrische bzw. DSC-Messungen erfolgten mit einer TG-DTA 92-16 (Setaram) Thermowaage bzw. einer DSC 131 (Setaram). Die TG-Messungen und DSC-Messungen wurden in Pt bzw. Al-Tiegeln unter Ar bzw.  $\text{N}_2$ -Atmosphäre durchgeführt.

## Atomabsorptionsspektrometrie

Die elementanalytischen Bestimmungen der Zementflüssigkeiten wurden mittels Flammen-AAS (FAAS) an einem SpectrAA-300 (Varian) vorgenommen. Die Bestimmung von Aluminium erfolgte auf der 309.3 nm-Linie bei Verwendung einer Lachgas/Acetylen-Flamme. Aufgrund der Ionisation von Al (ca. 10 %) wurde den Proben- und Bezugslösungen ca. 0.1 % Kalium (als Chlorid) zugege-



ben. Die Bestimmung von Zink erfolgte auf der 307.6 nm-Linie bei Verwendung einer Luft/Acetylen-Flamme.

## BET-Oberflächenbestimmung

Messungen der spezifischen Oberfläche wurden an einer ASAP 2010 (Micromeritics) durchgeführt. N<sub>2</sub> bzw. Kr dienten hierbei als Meßgase.

## Rasterelektronenmikroskopie

REM-Aufnahmen wurden mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops DSM 962 (Zeiss) aufgenommen. Um Artefakte zu vermeiden wurden die Proben nicht bedampft.

## Laser-Granulometrie

Korngrößenbestimmungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden an einem Laser-Granulometer Typ Rhodos T 4.1 (Sympatec) vorgenommen.