

**Untersuchung der symmetrischen
Phosphat-Valenzschwingung
in gemischten Calcium-Strontium-Apatiten**

Investigation on the Symmetric Phosphate
Stretching Vibration in
Mixed Calcium-Strontium-Apatites

M. C. Apella, S. B. Etcheverry und
E. J. Baran*

Area de Química Inorgánica,
Facultad de Ciencias Exactas,
Universidad Nacional de La Plata,
1900-La Plata, Argentinien

Z. Naturforsch. **36b**, 1190–1192 (1981);
eingegangen am 25. Mai 1981

Calcium-Strontium-Phosphate Apatites,
Phosphate Distortion, Vibrational Behaviour

The distortive effects produced by the substitution of Ca(II) for Sr(II) upon the PO_4^{3-} ions in the $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ and $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ lattices have been investigated. The study is based on the behaviour of the symmetric stretching frequency of the anion in series of solid solutions containing both cations.

Im Rahmen einer systematischen Untersuchung der strukturellen bzw. spektroskopischen Folgen von Substitutionsprozessen in Apatitgittern haben wir jetzt den Einfluß der Substitution von Ca^{2+} durch Sr^{2+} auf die inneren Schwingungen der Phosphat-Gruppen im Hydroxyl- bzw. Fluor-Apatit analysiert.

Solche Substitutionsprozesse sind vom biologischen Standpunkt her von besonderem Interesse, da beide Apatitgitter als „Modelle“ für die anorganische Phase von Knochen, Zähnen und anderen harten Geweben dienen können [1–3].

Eine genaue Kenntnis der Folgen des Strontium-Einbaues in diesen Geweben erscheint besonders wichtig, da der biologische Sr-Metabolismus demjenigen des Calciums ähnelt und bekanntlich der größte Teil des durch Säugetiere aufgenommenen Strontiums in den Knochen festgehalten wird (vgl. z. B. [4]).

Gewöhnlich wird vermutet, daß dieser Einbau durch Verdrängen des Calciums im Apatitgitter stattfindet [5]. Weiterhin besteht die Ansicht, daß eingebautes Strontium Rachitis verursacht [6] sowie wie Karies erleichtert [7].

Man könnte im Prinzip annehmen, daß die Substitution von Calcium durch das etwas größere Strontium, Verzerrungen im Kristallgitter verursachen kann. Kristallographische Untersuchungen an substituierten Hydroxylapatit [8] und Fluor-

apatit [9] haben jedoch gezeigt, daß die Gitterkonstanten beider Systeme einen linearen Anstieg mit zunehmendem Strontium-Einbau zeigen, d. h. Ca- und Sr-Apatite bilden eine lückenlose Mischkristallreihe. Im Falle von Hydroxylapatit haben jüngere Untersuchungen auch noch bewiesen, daß sich beide Kationen statistisch auf den (4f)- und (6h)-Plätzen verteilen, obwohl Strontium anscheinend die Besetzung der sechsfachen Lagen geringfügig bevorzugt [10].

Obwohl also der Verlauf der Zellenkonstanten keine Gitterstörung erkennen läßt, kann man vermuten, daß der Einbau eines Kations mit größerer Masse und größerem Radius sowie einer unterschiedlich polarisierenden Wirkung doch störend auf die Anionengruppe wirken sollte.

Wir haben versucht, diesen Aspekt an Hand der Schwingungsspektren der Phosphat-Gruppen in den gemischten Ca/Sr-Fluoro- und Hydroxyl-Apatiten zu klären.

Bereits in früheren Arbeiten über substituierte Cadmium-Apatite haben wir gezeigt, daß das Verhalten der symmetrischen Valenzschwingung, $\nu_1(A_1)$, der Phosphatgruppen für eine solche Untersuchung besonders geeignet ist [11, 12].

Die IR-Spektren der Ca/Sr-Apatite sind leider ziemlich schlecht definiert. Besonders die Fluorapatite zeigen im allgemeinen sehr verbreitete Banden, welche zu Korrelationszwecken absolut ungeeignet erscheinen.

Im Bereich der ν_3 -Schwingungen zeigen diese Spektren eine starke Bande mit einer bei höheren Wellenzahlen liegenden Schulter. Die ν_1 -Schwingung erscheint bei den Fluoroapatiten als schwach angeordnete Schulter und bei den Hydroxylapatiten als sehr schwache Bande. Im Deformationsschwingungsbereich liegt gewöhnlich ν_4 als gut definiertes Doublet vor und ν_2 als schwache oder mittelstarke Bande.

Die Raman-Spektren zeigen die symmetrische Valenzschwingung als sehr scharfe und deutlich definierte Linie; während alle anderen Banden auch auf diesen Spektren nicht besonders gut definiert erscheinen.

Wir haben daher für alle Phasen die $\nu_1(A_1)$ -Schwingung im Raman-Effekt sehr genau gemessen und direkt aus ihrer Lage den Einfluß der Kationensubstitution auf die inneren Anionenschwingungen untersucht. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tab. I zusammengestellt.

Man kann sofort erkennen, daß sich in beiden Apatiten die ν_1 -Schwingung mit zunehmendem Sr-Einbau schrittweise nach kleineren Wellenzahlen verschiebt. Auch die ν_3 -Komponenten zeigen eine ähnliche Tendenz. Eine genaue Analyse der ν_1 -Werte zeigt weiterhin, daß der Frequenzverlauf nicht strikt linear ist. Nach dem Einbau der ersten zwei Sr^{2+} -Ionen ergibt sich sowohl im Hydroxylapatit wie auch im Fluorapatit eine deutliche Abweichung und im Mittelbereich (4 bis 7 Sr^{2+} -Ionen) zeigen sich gewisse Schwankungen, während die Substitution

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. J. Baran.
0340-5087/81/0900-1190/\$ 01.00/0

Tab. I. Lage der ν_1 -Phosphat-Schwingung (in cm^{-1}) für die untersuchten Ca/Sr-Apatite.

x	$\text{Ca}_{10-x}\text{Sr}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	$\text{Ca}_{10-x}\text{Sr}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
0	963,0	962,0
1	962,0	961,3
2	961,1	960,1
3	959,0	958,6
4	958,0	957,6
5	957,0	957,2
6	956,3	955,7
7	954,6	955,2
8	953,8	953,2
9	953,5	952,7
10	953,2	952,0

der letzten drei Ca^{2+} -Ionen einen etwas schwächeren Frequenzabfall hervorruft.

Aus einfacheren anorganischen Verbindungen ist gut bekannt [13–15], daß die Valenzschwingungen vieler Anionen mit zunehmender effektiver Kernladung des Kations abnehmen. Mit zunehmender effektiver Kernladung sollte sich nämlich die Wechselwirkung zwischen Kation und den Anionensauerstoffatomen erhöhen und zu einer Schwächung der X–O-Anionenbindungen führen.

Da Sr^{2+} eine höhere effektive Kernladung als Ca^{2+} besitzt, entspricht der gefundene Gang durchaus den Erwartungen. Die im mittleren Substitutionsbereich gefundenen Schwankungen ergeben sich möglicherweise durch die statistische Verteilung der Kationen, welche auf den zwei möglichen Lagen mit einer verschiedenen Anzahl von Anionen in Wechselwirkung treten können. Der schwächere Abfall bei hoher Sr-Konzentration zeigt, daß eine gewisse Sättigung der Kation-Anion-Wechselwirkung eingetreten ist.

Alle diese Beobachtungen zeigen also deutlich, daß die Anionenschwingungen auch noch bei diesem ziemlich komplizierten Kristallgitter durch die Kationen beeinflusst werden. Die Größenordnungen der hier gemessenen ν_1 -Verschiebungen entsprechen etwa denjenigen, welche man bei anderen anorganischen Systemen vorfindet [13, 14].

Was die $\nu(\text{OH})$ -Schwingungen im Hydroxylapatit betrifft, so zeigen diese eine schrittweise Frequenzzunahme beim Übergang vom reinen Calcium- zum reinen Strontium-Apatit (vgl. auch [16]). Dieses Verhalten ist noch nicht eindeutig geklärt (vgl. z. B. [17]), obwohl man in vereinfachter Weise annehmen kann, daß die Verstärkung der OH-Bindung

einfach mit der Vergrößerung der Elementarzelle zusammenhängt, welche zu einer offenen Struktur in der Umgebung des Hydroxyl-Ions führt [16, 18]. Diese Ergebnisse beweisen auch, daß die $\nu(\text{OH})$ -Schwingung nicht direkt von den Kationen beeinflusst wird. Da aber $\text{OH} \cdots \text{OPO}_3$ -Wasserstoffbrücken vorliegen, könnte eine durch die Kationen verursachte Änderung der P–O-Bindungsverhältnisse indirekt einen Einfluß auf die O–H-Bindungen haben. Dieses Problem ist aber bisher nicht genügend geklärt.

Vorliegende Untersuchung zeigt also deutlich, daß der Einbau von Strontium in Calcium-Apatitgittern eine geringe Schwächung der P–O-Bindungen der Phosphat-Gruppen verursacht und diese Schwächung mit zunehmendem Sr-Einbau bedeutender wird. Auf alle Fälle ist aber die Anionenstörung weitaus geringer als diejenige, welche ein stark polarisierendes Kation wie z. B. Cadmium [11, 12] verursacht.

Experimentelles

Die untersuchten Proben wurden durch Festkörperreaktionen geeigneter CaHPO_4 -, CaCO_3 - bzw. SrCO_3 - und CaF_2 -Gemische dargestellt. Zur Darstellung der Hydroxylapatite wurde in einem feuchten, CO_2 -freien Stickstoffstrom gearbeitet [19]. Die feingepulverten Gemische wurden in Pt-Schiffchen langsam bis auf 1000°C aufgeheizt und danach mehrere Stunden bei dieser Temperatur geglüht. Nach Abkühlen und gutem Verreiben wurde der Glühungsprozeß nochmals wiederholt. Die Reinheit der Proben wurde röntgenographisch und durch Vermessung der Gitterkonstanten bestätigt.

Die IR-Spektren wurden an KBr-Preßlingen der Festkörper mit einem Perkin Elemer 457-Spektralphotometer erhalten. Die Raman-Spektren wurden mit einem Spex-Ramalog-Spektrometer aufgenommen, welcher mit einer SCAMP-Kontroll-Anlage ausgerüstet ist; zur Anregung diente die 514,5-nm-Linie eines Ar-Ionen-Lasers. Die Meßgenauigkeit der ν_1 -Linien beträgt $\pm 0,50 \text{ cm}^{-1}$.

Dieses Forschungsprojekt wird mit Unterstützung der CIC-Provincia de Buenos Aires sowie mit Beihilfe des CONICET und der SECYT durchgeführt. Wir danken auch der „Alexander von Humboldt“-Stiftung (Bonn) für die Schenkung der SCAMP-Anlage und Frau Lic. L. L. Fournier für wertvolle Mithilfe bei den Raman-Messungen.

- [1] W. F. Neuman und M. W. Neuman, Chem. Rev. **53**, 1 (1953).
 [2] G. Montel, Bull. Soc. Franc. Minéral. Cristallogr. **94**, 300 (1971).
 [3] F. C. M. Driessens, Bull. Soc. Chim. Belges **89**, 663 (1980).
 [4] E. Eisenberg, in I. Zipkin (Hrsg.): Biological

- Mineralization, Kap. 17, J. Wiley & Sons, New York 1973.
 [5] G. E. Harrison, E. Lunsden, W. H. A. Raymond, A. Sutton, J. Boyd, W. F. Neuman und H. C. Hodge, Arch. Biochem. Biophys. **80**, 97 (1959).
 [6] A. E. Sobel, J. Cohen und B. Kramer, Biochem. J. **29**, 2640 (1935).

- [7] M. Joseph, I. Gedalia und A. Fuks, *J. Dent. Res.* **56**, 924 (1977).
- [8] H. J. M. Heijligers, R. M. H. Verbeeck und F. C. M. Driessens, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **41**, 763 (1979).
- [9] A. N. Akhavan-Niaki und R. Wallaey, *C. R. Acad. Sci.* **246 D**, 1556 (1958).
- [10] H. J. M. Heijligers, F. C. M. Driessens und R. M. H. Verbeeck, *Calcif. Tissue Internat.* **29**, 127 (1979).
- [11] E. J. Baran und M. C. Apella, *Rev. Chim. Minérale* **16**, 527 (1979).
- [12] E. J. Baran und M. C. Apella, *J. Mol. Struct.* **61**, 203 (1980).
- [13] E. J. Baran und P. J. Aymonino, *An. Asoc. Quím. Argent.* **56**, 11 (1968).
- [14] E. J. Baran, P. J. Aymonino und A. Müller, *Z. Naturforsch.* **24b**, 271 (1969).
- [15] A. Müller, E. J. Baran und R. O. Carter, *Struct. Bonding* **26**, 81 (1976).
- [16] M. Andrés-Vergés, F. J. Higes und P. F. González-Díaz, *J. Solid State Chem.* **33**, 125 (1980).
- [17] P. F. González-Díaz und M. Santos, *J. Solid State Chem.* **22**, 193 (1977).
- [18] B. O. Fowler, *Inorg. Chem.* **13**, 194 (1974).
- [19] H. G. Schaeken, R. M. H. Verbeeck, F. C. M. Driessens und H. P. Thun, *Bull. Soc. Chim. Belges* **84**, 881 (1975).