

# Röntgenographische und spektroskopische Untersuchung einiger gemischter Magnesium/Calcium-Fluoroapatite

X-Ray and Spectroscopic Investigation of Some Mixed Magnesium/Calcium Fluoroapatites

M. C. Apella und E. J. Baran\*

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

Z. Naturforsch. **39b**, 449–451 (1984); eingegangen am 28. November 1983

Mixed Apatites, Crystal Data, Vibrational Spectra, Hard Tissues

Crystallographic data for mixed apatites of general formula  $Mg_xCa_{10-x}(PO_4)_6F_2$  ( $x = 1-4$ ) have been obtained from X-ray powder data. The unit cell becomes increasingly distorted with the increase of magnesium concentration. The infrared and Raman spectra show that the magnesium incorporation has a negligible effect on the strength of the P–O bonds. The results are discussed in relation with their relevance to the properties of vertebrate hard tissues.

Die anorganische Phase der harten Gewebe von Säugetieren besitzt bekanntlich eine Apatit-ähnliche Struktur [1–4]. Sie ist gewöhnlich schlecht kristallisiert und zeigt starke stöchiometrische Schwankungen, welche mit den verschiedenen Substitutionsprozessen zusammenhängen, die dieser Strukturtyp in einem außergewöhnlichen Ausmaß ermöglicht.

Um die Kenntnisse über diese Phase zu erweitern, beschäftigen wir uns seit einiger Zeit mit der Untersuchung der strukturellen und spektroskopischen Folgen verschiedener Substitutionsprozesse an Apatitgittern.

In diesem Zusammenhang haben wir jetzt einige gemischte Mg/Ca-Fluoroapatite dargestellt und eingehend untersucht, nicht nur weil Mg(II) eines der wichtigsten und verbreitetsten Kationen in biologischen Systemen ist [5], sondern ganz besonders weil es eine sehr bedeutende Rolle während der Biomineralisierungsprozesse spielt [2].

Zahlreiche Untersuchungen haben wiederholt bewiesen, daß die Anwesenheit von Mg(II) verschiedene Störungen der normalen Kristallisierungsprozesse hervorruft und die Bildung von  $\beta$ - $Ca_3(PO_4)_2$  und amorphen Calciumphosphats auf Kosten derjenigen der Apatitphase begünstigt (für neuere Zusammenfassungen vgl. z. B. [2, 3]).

Obwohl der Einbau von Mg(II) in Knochen und Zähne bis auf höchstens 0,5% beschränkt bleibt, haben wir denselben in einer Konzentration bis zu 10,3% untersucht, um zu sehen inwieweit stärkere Substitutionen von Ca(II) durch Mg(II) das Verhal-

ten des Apatitgitters beeinflussen. Zu diesem Zwecke haben wir verschiedene Glieder der Reihe  $Mg_xCa_{10-x}(PO_4)_6F_2$  dargestellt, da diese Fluoroapatit-Derivate sehr einfach und in gut kristalliner Form darzustellen sind [6–9].

Die Pulverdiagramme der erhaltenen Phasen zeigten die für das Apatitgitter charakteristische Reflexabfolge. Ab  $x = 2$  zeigten die Diagramme das Auftreten von schwachen zusätzlichen Reflexen, deren Intensität mit zunehmendem Mg-Einbau ständig anstieg. Einiger dieser neuer Reflexe konnten als  $\beta$ - $Ca_3(PO_4)_2$ -Linien identifiziert werden, die restlichen aber sind sicherlich durch wachsende Störungen im Gitter hervorgerufen, welche wahrscheinlich zur Symmetrierniedrigung der Elementarzelle führen. Auf alle Fälle ließen sich aber die Diagramme der Phasen bis  $x = 4$  bis auf einige schwache Linien einwandfrei hexagonal indizieren.

Bei der Zusammensetzung  $Mg_5Ca_5(PO_4)_6F_2$  dagegen sind die hinzukommenden Reflexe z. T. schon so intensiv, daß man kaum mehr von einem hexagonalen Apatitgitter sprechen kann.

Vorliegende Ergebnisse bestätigen also auch frühere Angaben, nach welchen bei gemischten Mg/Ca-Fluoroapatiten nur die Phase  $MgCa_9(PO_4)_6F_2$  ein absolut ungestörtes Apatitgitter bildet [10]. Auch der Einbau anderer zweiwertiger Ionen mit kleinerem Kationenradius als Ca(II) in das Fluoroapatitgitter ist gewöhnlich sehr beschränkt [10, 11]. Weiterhin ist an Hand unserer jetzigen Ergebnisse die früher gemachte Behauptung der Bildung einer homogenen und kompletten Mischkristallreihe im Falle des Systems  $Mg_xCa_{10-x}(PO_4)_6(OH)_2$  [12] stark zu bezweifeln.

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. J. Baran.  
0340–5087/84/0400–0449/\$ 01.00/0

Tab. I. Kristallographische Daten der untersuchten Apatite.

Phase	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )
Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> F <sub>2</sub>	9,37 (1)	6,88 (1)	523,12 (1,8)
Ca <sub>9</sub> Mg(PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> F <sub>2</sub>	9,36 (1)	6,87 (1)	521,24 (1,8)
Ca <sub>8</sub> Mg <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> F <sub>2</sub>	9,35 (1)	6,87 (1)	520,13 (1,8)
Ca <sub>7</sub> Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> F <sub>2</sub>	9,35 (1)	6,86 (1)	519,37 (1,8)
Ca <sub>6</sub> Mg <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> F <sub>2</sub>	9,33 (1)	6,86 (1)	517,15 (1,8)

Die Gitterkonstanten der hexagonalen oder „pseudo-hexagonalen“ Elementarzellen der vier untersuchten Mischphasen sowie diejenigen des reinen Fluorapatits sind in Tab. I zusammengestellt. Hieraus ist deutlich zu erkennen, daß sich diese Konstanten nur ganz gering ändern und bloß eine schwache Abnahme der Elementarzellenvolumina mit steigender Substitution hervorrufen.

Dieses Ergebnis ist sehr interessant, da ja der Ionenradius von Mg(II) mit 0,72 Å [13] bedeutend kleiner als derjenige des Ca(II)-Ions (1,00 Å) [13] ist; es deutet wahrscheinlich auf eine nicht statistische Verteilung der Mg(II)-Ione auf die beiden kristallographisch nicht äquivalenten Ca(II)-Plätze, eine Annahme, die auch durch die etwas stärkere Änderung einer der Gitterkonstanten (*a*) gegenüber der anderen bestätigt wird.

Auch die Schwingungsspektren dieser gemischten Phasen zeigen ein etwas unerwartetes Verhalten. Die IR-Spektren sind im allgemeinen demjenigen des reinen Fluorapatits sehr ähnlich. Sie zeigen im Bereich der PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Valenzschwingungen  $\nu_3$  als gut aufgespaltenes Dublett und  $\nu_1$  als schwache, aber gut definierte Bande, während im Bereich der Deformationsschwingungen auch  $\nu_4$  als Dublett zu erkennen ist und  $\nu_2$  immer nur als sehr schwache Einzelbande auftritt.

Um zu sehen, inwieweit der untersuchte Substitutionsprozeß sich auf die Stärke der P–O-Bindungen auswirkt, haben wir die Lage der symmetrischen Valenzschwingung  $\nu_1$  sorgfältig gemessen. Dazu haben wir auch noch die entsprechenden Raman-Spektren herangezogen, aus welchen sich diese Schwingung dank ihrer hohen Intensität besonders gut vermessen läßt. Wie wir bereits früher gezeigt haben [7, 9, 14, 15], ist die  $\nu_1$ -Schwingung dadurch besonders geeignet, um die Wirkung der Kationen auf die inneren Anionenschwingungen zu untersuchen.

Im reinen Fluorapatit liegt diese  $\nu_1$ -Bande bei 964 cm<sup>-1</sup>, und bei allen Mg-substituierten Phasen er-

scheint sie praktisch bei 966 ± 0,5 cm<sup>-1</sup> und zeigt also unerwarteterweise keine Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

Bei Gittern wie den hier untersuchten könnte man erwarten, daß sich mit Abnahme der Elementarzellenvolumina die P–O-Bindungen etwas verstärken. Ein zweiter Effekt müßte sich durch die verschiedenen polarisierenden Wirkungen der Kationen ergeben. Da das kleinere Mg(II)-Ion bedeutend stärker polarisierend wirkt als das Ca(II)-Ion, könnte man eine ständige Schwächung der P–O-Bindung mit zunehmender Magnesium-Substitution erwarten, ähnlich wie es im Falle der durch Cd(II) substituierten Apatite beobachtet wurde [7, 16]. Da ein solcher Effekt im vorliegenden Fall nicht zu erkennen ist, kann man den Schluß ziehen, daß sich bei diesen Phasen ein gewisser und zufälliger Ausgleich zwischen dem Volumeneffekt (welcher die P–O-Bindungen stärkt) und dem Polarisierungseffekt (welcher die P–O-Bindungen schwächt) ergeben muß. Somit werden also die P–O-Bindungen von dieser Substitution nicht beeinflusst.

Diese Ergebnisse zeigen also, daß auch ein stärkerer Einbau von Mg(II)-Ionen auf Ca(II)-Plätzen in den Apatitgittern keine bedeutenden Folgen sowohl auf die makro- wie auch auf die mikroskopischen Struktureigenschaften hat. Somit kann man mit Sicherheit sagen, daß eine geringe Mg(II)-Substitution, in der Größenordnung wie sie in den harten Geweben stattfindet, keine merkliche Strukturfolgen haben wird. Die Anwesenheit von Mg(II) muß also vor allem in den Gleichgewichten, welche zur Bildung der biologischen Calciumphosphate führen, eine wichtige Rolle spielen und beeinflusst auch sicherlich die Kristalleigenschaften derselben [2, 17].

### Experimentelles

Die untersuchten Proben wurden durch Festkörperreaktionen geeigneter CaCO<sub>3</sub>-, CaF<sub>2</sub>-, MgO- und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-Gemische dargestellt. Es wurde an Luft bei 900 °C als Maximaltemperatur gearbeitet, und die Erhitzungsdauer betrug zwischen 10 und 12 h mit mehrmaligen Unterbrechungen zur Zwischenverreibung der Reaktionsgemische.

Die Pulverdiagramme wurden mit einem Philips-Diffraktometer (Typ PW 1010) und Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung (Ni-Filter) aufgenommen. Als Eichsubstanz diente NaCl. Die Auswertung der Diagramme und die Verfeinerung der Gitterkonstanten erfolgte mit

einer modifizierten Form des Programms PIRUM von Werner [18].

Die IR-Spektren wurden an KBr-Preßlingen der Festkörper mit einem Perkin-Elmer-580-B-Photometer erhalten. Die Raman-Spektren wurden mit einem Spex-Ramalog-Doppelmonochromator-Spektrometer aufgenommen, welcher mit einer SCAMP-

Kontroll-Anlage ausgerüstet ist; zur Anregung diente die 514,5-nm-Linie eines Ar-Ion-Lasers.

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des CONICET (Programa QUINOR) und der CIC-Provincia de Buenos Aires durchgeführt.

- 
- [1] W. F. Neuman und M. W. Neuman, *Chem. Rev.* **53**, 1 (1953).
- [2] R. Z. LeGeros, *Progress Cryst. Growth Charact.* **4**, 1 (1981).
- [3] G. Montel, G. Bonel, J. C. Heughebaert, J. C. Trombe und C. Rey, *J. Cryst. Growth* **53**, 74 (1981).
- [4] G. H. Nancollas (Herausg.): *Biological Mineralization and Demineralization*. Springer Verlag, Berlin 1982.
- [5] D. R. Williams (Herausg.): *An Introduction to Bio-Inorganic Chemistry*, Ch. C. Thomas Publ., Springfield 1976.
- [6] M. C. Apella und E. J. Baran, *Z. Naturforsch.* **34b**, 1124 (1979).
- [7] E. J. Baran und M. C. Apella, *J. Mol. Struct.* **61**, 203 (1980).
- [8] O. E. Piro, M. C. Apella, E. J. Baran und B. E. Rivero, *Rev. Chim. Minér.* **19**, 11 (1982).
- [9] M. C. Apella, *Dissertation*, Universidad Nacional de La Plata 1983.
- [10] D. A. Grisafe und F. A. Hummel, *Amer. Mineral.* **55**, 1131 (1970).
- [11] D. Mc Connell, *Apatites: Its Crystal Chemistry, Mineralogy, Utilization and Geologic and Biologic Occurrences*. Springer Verlag, Wien, New York 1973.
- [12] P. N. Patel, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **42**, 1129 (1980).
- [13] R. D. Shannon und C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr.* **B 26**, 1076 (1970).
- [14] M. C. Apella, S. B. Etcheverry und E. J. Baran, *Z. Naturforsch.* **36b**, 1190 (1981).
- [15] M. C. Apella und E. J. Baran, *Z. Chem.* **23**, 187 (1983).
- [16] E. J. Baran und M. C. Apella, *Rev. Chim. Minér.* **16**, 527 (1979).
- [17] A. Bigi, F. Marchetti, A. Ripamonti, N. Roveri und E. Foresti, *J. Inorg. Biochem.* **15**, 317 (1981).
- [18] P. E. Werner, *Ark. Kemi* **31**, 513 (1969).