NOTIZEN

Über den Einbau vierwertiger Kationen in das Calcium-Fluorapatit-Gitter

Incorporation of Tetravalent Cations in the Calcium Fluoroapatite Lattice

S. G. Manca und N. Urquiza

Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia,
Universidad Nacional de Tucumán,
4000 S. M. De Tucumán, Argentina

und E. J. Baran*

Química Inorgánica (QUINOR),
Facultad de Ciencias Exactas,
Universidad Nacional de La Plata,
1900 La Plata, ArgentinaZ. Naturforsch. **46b**, 1723–1724 (1991);
eingegangen am 23. August 1991Apatites, Crystal Data, Vibrational Spectra,
Hard Tissues

In order to determine the effect of tetravalent cations on the inorganic phase of hard tissues, a model study has been undertaken, investigating a series of fluoroapatites in which part of the Ca(II) ions were substituted by Th(IV), Zr(IV) or Hf(IV). Diffractometric and vibrational spectroscopic studies show that low concentrations of the incorporated metals neither affect the crystallographic characteristics nor the strength of the P–O bonds of these apatitic materials.

Über den Einbau vierwertiger Kationen im Apatit-Gitter ist praktisch noch nichts bekannt (vgl. z. B. [1]). Er ist aber vom biologischen Standpunkt sehr interessant, da bekanntlich vierwertige Actiniden (vor allem Th, Am, Pu, Cm) im Knochenmaterial eingebaut werden können [2, 3].

Anhand des Calcium-Fluorapatit-Gitters, welches ein gutes und einfaches „Modell“ für solche Substanzen darstellt, haben wir jetzt versucht, einen Einblick in die Folgen des Einbaus von Zr(IV), Hf(IV) und Th(IV) auf die anorganische Phase des Knochenmaterials zu bekommen.

Zu diesem Zweck haben wir eine Reihe von Fluorapatiten der Zusammensetzungen $\text{Ca}_{9,5}\text{M}_{0,25}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, $\text{Ca}_9\text{M}_{0,5}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ und $\text{Ca}_{8,5}\text{M}_{0,75}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ dargestellt. In diesen ist jeweils ein Teil der Ca(II)-Ionen durch vierwertige Kationen ersetzt. Diese Proben wurden anschlie-

ßend röntgenographisch und schwingungsspektroskopisch untersucht.

Die Pulverdiagramme aller dargestellten Phasen zeigten die für das Apatitgitter typische Reflexabfolge und ließen keine bedeutenden Störungen des Gitters erkennen. Aus ihnen wurden die Gitterkonstanten der hexagonalen Elementarzellen ermittelt und verfeinert. Diese sind, zusammen mit denjenigen des reinen $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, in Tab. I zusammengestellt.

Th(IV) besitzt praktisch den gleichen Ionenradius wie Ca(II) (ca. 1,00 Å) [4], während Zr(IV) und Hf(IV) bedeutend kleiner sind (0,72 bzw. 0,71 Å) [4]. Da dazu noch alle drei Kationen durch die höhere Ladung eine stärker polarisierende Wirkung als Ca(II) haben, könnte man im Prinzip eine stetige Abnahme der Zellenvolumina mit zunehmendem Einbau der M(IV)-Kationen erwarten. Aus Tab. I erkennt man sofort, daß diese Erwartung nicht erfüllt wird.

Alle dargestellten Mischapatite haben praktisch die gleiche Elementarzelle. Ein ganz ähnliches Verhalten konnten wir kürzlich auch bei der Substitution von Ca(II) durch die dreiwertigen Kationen Al(III), Ga(III) und In(III) feststellen [5]. Dies hängt sicherlich mit den strukturellen Eigenschaften des Apatitgitters zusammen, das eine ziemlich „offene“ Struktur besitzt und somit verschiedenartige Substitutionsprozesse stark erleichtert [1]. Auch im vorliegenden Fall sind die vierwertigen Kationen sehr wahrscheinlich statistisch auf die beiden vorhandenen kristallographisch nichtäquivalenten Ca(II)-Plätze verteilt.

Auch die Infrarot- und Raman-Spektren aller Proben zeigten die typische Bandenaufteilung der Apatitverbindungen. Die Lage der symmetrischen

Tab. I. Gitterkonstanten der untersuchten Apatite.

Phase	<i>a</i> [Å]	<i>c</i> [Å]
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	9,37(1)	6,88(1)
$\text{Ca}_{9,5}\text{Zr}_{0,25}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	9,38(1)	6,88(1)
$\text{Ca}_9\text{Zr}_{0,5}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	9,38(1)	6,88(1)
$\text{Ca}_{8,5}\text{Zr}_{0,75}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	9,38(1)	6,88(1)
$\text{Ca}_{9,5}\text{Hf}_{0,25}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	9,39(1)	6,89(1)
$\text{Ca}_9\text{Hf}_{0,5}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	9,38(1)	6,89(1)
$\text{Ca}_{8,5}\text{Hf}_{0,75}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	9,39(1)	6,89(1)
$\text{Ca}_9\text{Th}_{0,25}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	9,35(1)	6,88(1)
$\text{Ca}_9\text{Th}_{0,5}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	9,35(1)	6,88(1)
$\text{Ca}_{8,5}\text{Th}_{0,75}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	9,36(1)	6,87(1)

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. J. Baran.

P–O-Valenzschwingung ($\nu_1(A_1)$), die wir aus den Raman-Spektren sehr genau ermitteln konnten, zeigte bei allen substituierten Apatiten den gleichen Wert wie beim reinen Calcium-Fluorapatit, d. h. 964 cm^{-1} . Dieses Verhalten beweist, daß der Einbau der vierwertigen Kationen keinen merklichen Einfluß auf die Bindungsstärke in den Anionen hat (vgl. auch [5–8]).

Diese Untersuchung legt nahe, daß auch der Einbau der vierwertigen Actiniden, deren Ionenradien zwischen denjenigen von Th(IV) und Zr(IV) liegen [4], keine strukturellen Folgen auf das Knochenmaterial haben sollte.

Experimentelles

Die Proben wurden durch Festkörperreaktionen geeigneter CaCO_3 -, CaF_2 -, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ - und ThO_2 - (bzw. ZrO_2 - oder HfO_2 -) Gemische dargestellt. Es wurde an Luft bei $900\text{--}950^\circ\text{C}$ gearbeitet. Die Erhitzungsdauer betrug zwischen 25 und 30 h

mit mehrmaligen Unterbrechungen zur Zwischenverreibung der Reaktionsgemische.

Die Pulverdiagramme wurden mit einem Philips-Diffraktometer (Typ PH 8000) mit Co-K_α -Strahlung aufgenommen. Als Eichsubstanz diente NaCl. Aus diesen Pulverdiagrammen und anhand der charakteristischen Reflexe (002), (102), (210), (211), (112), (300), (310) und (202) wurden die Gitterkonstanten ermittelt und verfeinert. Dazu wurde eine modifizierte Form des Rechenprogramms PIRUM von P. E. Werner [9] benutzt.

Die Infrarot-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer 580 B-Spektralphotometer an KBr-Preßlingen der feingepulverten Festkörper erhalten. Die Raman-Spektren wurden mit einem SPEX-Ramalog-Doppelmonochromator-Spektrometer aufgenommen, das mit einer SCAMP-Kontrollanlage ausgerüstet ist; zur Anregung diente die $514,5\text{-nm}$ -Linie eines Argon-Ion-Lasers.

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina durchgeführt.

-
- [1] D. McConnell, Apatite, Springer Verlag, Wien, New York (1973).
 - [2] R. A. Bulman, Coord. Chem. Rev. **31**, 221 (1980).
 - [3] R. L. Kathren, J. F. McInroy und M. J. Swint, Health Phys. **52**, 179 (1987).
 - [4] R. D. Shannon und C. T. Prewitt, Acta Crystallogr. **B26**, 1076 (1970).
 - [5] S. G. Manca, N. Urquiza und E. J. Baran, Z. Naturforsch. **46b**, 129 (1991).
 - [6] M. C. Apella und E. J. Baran, Z. Naturforsch. **39b**, 449 (1984).
 - [7] A. E. Lavat, S. B. Etcheverry und E. J. Baran, Z. Naturforsch. **41b**, 987 (1986).
 - [8] M. C. Apella, M. E. Tuttolomondo und E. J. Baran, Z. Naturforsch. **44b**, 402 (1989).
 - [9] P. E. Werner, Ark. Kemi **31**, 513 (1969).