Röntgenographische und spektroskopische Untersuchung einiger Strontium- und Zink-substituierten Calcium-Fluorapatite

X-Ray and Spectroscopic Investigation of Some Strontium and Zinc Substituted Calcium Fluoroapatites

M. C. Apella und M. E. Tuttolomondo

Centro de Referencia para Lactobacilos (CERELA), 4000 S. M. de Tucumán, Argentinien und

E. J. Baran*

Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 1900 La Plata, Argentinien

Z. Naturforsch. **44b**, 402–404 (1989); eingegangen am 14. Dezember 1988

Mixed Apatites, Strontium/Zinc Apatites, Crystal Data, Raman Spectra, Hard Tissues

Simultaneous strontium and zinc substitution for calcium in the fluoroapatite lattice was investigated. Crystallographic data for different members of the series $\text{Ca}_{10-x}\text{Sr}_x\text{Zn}_y(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ were obtained from X-ray powder diagrams. The effects of the substitutional process on the strength of the phosphate P–O-bonds were checked by Raman spectroscopy. For comparative purposes, the first members of the series $\text{Sr}_{10-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ were also investigated in a similar way.

Es ist eine gut bekannte Tatsache, daß Zink einen bedeutenden Einfluß auf die Calcium-Aufnahme in höheren Tierarten besitzt (vgl. z.B. [1]), unter gewissen Bedingungen kann man sogar von einem Calcium/Zink-Antagonismus sprechen. Andererseits besitzt Zink anscheinend einen wichtigen Einfluß auf die ersten Etappen der Biomineralisierungsprozesse von Säugetieren. Es ist aber noch nicht klar, ob Zink durch ein spezifisches Enzymsystem mitwirkt oder bloß als Zn(II)-Kation bei diesem Prozeß eine Rolle spielt.

Auch die Anwesenheit von Strontium in den harten Geweben von Säugetieren und anderen Spezies ist mehrfach und eindeutig bewiesen worden. Durch seine chemische Analogie zu Ca(II) ist dieses Kation natürlich besonders leicht einzubauen, und es werden diesem Einbau auch verschiedene biologische Rollen zugeschrieben [2].

In den letzten Jahren hat die Untersuchung der Anwesenheit von Spurenelementen in Knochen zunehmendes Interesse erweckt. Es wurde nämlich erkannt, daß die so erhaltene Information als wichtiges Hilfsmittel für paleontologisch-archäologische Zwecke dienen kann.

Kürzlich wurde in diesem Zusammenhang vorgeschlagen, daß man durch Bestimmung der Zn(II)-

und Sr(II)-Konzentration in Knochen aufschlußreiche Information über die Ernährung, Entwicklung und Umgebungsbedingungen von antiken Völkern und Kulturen bekommen könnte (vgl. z.B. [3–5]).

Beide Metalle können während normaler biologischer Zyklen auf die Ca(II)-Plätze in den Knochen eingebaut werden. Ein niedriger Strontium-Gehalt ist dabei als Anzeichen eines hohen Fleischkonsums zu bewerten. Wirbeltiere trennen Strontium und Calcium sehr drastisch; das meiste Strontium wird ziemlich schnell abgeschieden, und der Überschuß wird zum größten Teil in die Knochen eingebaut, nicht ins Fleisch, und ist somit für Fleischfresser nicht verfügbar.

Im Gegensatz dazu besitzen Pflanzen eine Mineralzusammensetzung, welche ungefähr derjenigen des umgebenden Bodens entspricht, d. h., durch eine vegetarische Kost nimmt man somit mehr Strontium auf und erhöht den Einbau dieses Metalls in den Knochen.

Da Zink vor allem im Blut und im Fleisch vorliegt, kann man erwarten, daß die Knochen eines Fleischfressers mehr Zink als die eines Grasfressers enthalten.

Durch diese einfachen Überlegungen kann man den archäologischen Wert der Sr/Zn-Bestimmungen in Knochen deutlich erkennen. Somit erschien es interessant, den gleichzeitigen Einbau von Sr(II) und Zn(II) in das Fluorapatit-Gitter zu untersuchen, um somit an Hand dieses einfachen „Modells“ weitere

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

Einsicht in die strukturellen und spektroskopischen Folgen dieser Prozesse zu bekommen.

Der Einbau von Strontium in verschiedene einfache Apatitgitter wurde bereits früher sowohl von uns [6, 7] als auch von anderen Autoren [8, 9] untersucht. Der Einbau von Zink ist viel schwieriger, und man kann im allgemeinen nur ganz geringe Mengen des Metalls sowohl in Fluor- wie auch in Chlorapatite einbauen [6, 10].

Zu der vorliegenden Untersuchung haben wir die folgenden Apatitphasen dargestellt und charakterisiert: $\text{Ca}_8\text{SrZn}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, $\text{Ca}_7\text{SrZn}_2(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, $\text{Ca}_7\text{Sr}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, $\text{Ca}_6\text{Sr}_2\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, $\text{Ca}_5\text{Sr}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ und $\text{Ca}_4\text{Sr}_5\text{Zn}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$. Dazu wurden auch noch einige reine Sr/Zn-Phasen dargestellt und untersucht. Obwohl, wie eben gesagt, der Einbau von größeren Mengen Zink in das reine Calcium-Fluorapatit-Gitter sehr schwierig ist, wird derselbe anscheinend durch gleichzeitige Ca/Sr-Substitution etwas erleichtert. Versucht man aber mehr als zwei Zn(II)-Ionen in diese Gitter einzubauen, so zeigen sich sehr schnell bedeutende Störungen und Fremdreﬂexe auf den entsprechenden Pulverdiagrammen.

Die Pulverdiagramme aller oben erwähnten Phasen zeigten die für das Apatitgitter typische Reflexabfolge und ließen keine bedeutenden Störungen des Gitters erkennen. Aus diesen Diagrammen und an Hand der charakteristischen Reflexe (200), (002), (102), (210), (211), (300) und (202) haben wir die Gitterkonstanten der sechs Phasen ermittelt und verfeinert. Diese sind, zusammen mit denjenigen des reinen $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ und $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, in Tab. I zusammengestellt.

Zink ist mit einem Ionenradius von 0,75 Å kleiner als Calcium ($r = 1,00$ Å) und Strontium ($r = 1,16$ Å) (Ionenradien nach Shannon und Prewitt [11]). Es ist also zu erwarten, daß bei gleichzeitigem geringen Einbau beider Fremdkationen die Elementarzelle

von $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ sich nur wenig ändert, und erst bei größerer Strontium-Substitution eine deutliche Zunahme der Zellenvolumina eintritt. Diese Erwartungen sind deutlich erfüllt, wie ebenso aus Tab. I zu ersehen ist.

Um zu sehen, inwieweit sich die Substitutionsprozesse auf die Stärke der P–O-Bindungen auswirken, haben wir die Lage der symmetrischen Valenzschwingung ($\nu_1(A_1)$) der Phosphat-Gruppen durch Raman-Messungen genau ermittelt. Wie wir bereits früher gezeigt haben [7, 12–14], ist diese Schwingung für eine solche Untersuchung ganz besonders geeignet. Auch diese Schwingungsfrequenzen sind in Tab. I mitangeführt.

Der allgemein zu erwartende Gang ist eine schrittweise Frequenzabnahme mit zunehmender Größe der Elementarzelle, da mit Vergrößerung der Zelle eine Lockerung der P–O-Bindung eintreten kann. Ein weiterer Effekt könnte sich durch die verschiedenen polarisierenden Wirkungen der Kationen ergeben. Da sowohl Zn(II) als auch Sr(II) stärker polarisierend wirken als Ca(II), könnte der Einbau dieser Kationen die P–O-Bindung noch zusätzlich schwächen.

Die gemessenen ν_1 -Werte erfüllen im großen und ganzen diese Erwartungen ziemlich gut. Der allgemeine Gang ist deutlich zu erkennen. Allein der Wert beim $\text{Sr}_2\text{Zn}_2\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ scheint etwas zu niedrig auszufallen. Da aber in diesem Fall eine der kleinsten Elementarzellen vorliegt, könnte man vermuten, daß hier die Erniedrigung vor allem durch Polarisierungseffekte verursacht wird. In allen anderen Phasen bleibt dieser Effekt anscheinend ausgeschaltet.

Weiterhin und um den gegenseitigen Effekt von Strontium und Zink näher zu untersuchen, haben wir auch noch einige Phasen des Typs $\text{Sr}_{10-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ dargestellt und auf ähnliche Weise wie bereits beschrieben untersucht.

Phase	a (Å)	c (Å)	Vol. (Å ³)	$\nu_1(\text{PO}_4)$ (cm ⁻¹)
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	9,37(1)	6,88(1)	523,10(1,8)	964
$\text{Ca}_8\text{SrZn}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	9,38(1)	6,91(1)	526,50(1,8)	961
$\text{Ca}_7\text{SrZn}_2(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	9,37(1)	6,89(1)	523,86(1,8)	963
$\text{Ca}_7\text{Sr}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	9,45(1)	6,95(1)	537,49(1,8)	961
$\text{Ca}_6\text{Sr}_2\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	9,41(1)	6,88(1)	527,58(1,8)	958
$\text{Ca}_5\text{Sr}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	9,53(1)	7,03(1)	552,93(1,9)	960
$\text{Ca}_4\text{Sr}_5\text{Zn}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	9,61(1)	7,10(1)	567,84(1,9)	958
$\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	9,72(1)	7,28(1)	595,64(3,0)	953

Tab. I. Kristallographische Daten und Lage der $\nu_1(\text{PO}_4)$ -Schwingung in den untersuchten Ca/Sr/Zn-Fluorapatiten.

Phase	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	Vol. (Å ³)	$\nu_3(\text{PO}_4)$ (cm ⁻¹)
Sr ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂	9.72(1)	7.28(1)	595.64(3.0)	953
Sr ₉ Zn(PO ₄) ₆ F ₂	9.63(1)	7.17(1)	575.82(2.0)	953
Sr ₈ Zn ₂ (PO ₄) ₆ F ₂	9.58(1)	7.14(1)	567.47(1.9)	954
Sr ₇ Zn ₃ (PO ₄) ₆ F ₂	9.59(1)	7.06(1)	562.29(1.9)	955

Tab. II. Kristallographische Daten und Lage der $\nu_3(\text{PO}_4)$ -Schwingung in den untersuchten Sr/Zn-Fluorapatiten.

Diese Untersuchung zeigte als erstes, daß sich in Anwesenheit des größeren Sr(II)-Kations mehr Zink in das Fluorapatitgitter einbauen läßt. Die kristallographischen Daten der ersten drei Glieder der Reihe Sr_{10-x}Zn_x(PO₄)₆F₂ sind in Tab. II zusammengestellt und mit demjenigen des reinen Strontium-Fluorapatits verglichen. Erwartungsgemäß nehmen die Zellenvolumina mit zunehmendem Zink-Einbau schrittweise ab; der Effekt verringert sich aber deutlich mit zunehmender Substitution. Interessant ist auch noch die Tatsache, daß die *c*-Werte sich stärker als die *a*-Werte ändern.

Die Änderung der ν_1 -P-O-Schwingungsfrequenz ist, wie auch aus Tab. II ersichtlich, gering und hängt anscheinend wiederum praktisch nur mit dem bereits erwähnten Volumeneffekt zusammen. (In diesem Fall steigen die Frequenzwerte mit Abnahme der Zellenvolumina geringfügig an.) Diese nur ganz geringen Frequenzänderungen beweisen deutlich, daß das Zn(II)-Kation praktisch keinen Einfluß auf die Stärke der P-O-Bindungen ausübt, was jedoch in Anbetracht seiner polarisierenden Wirkung sehr bemerkenswert ist.

Es ist aber möglich, daß im vorliegenden System ähnliche Effekte wie beim Ca_{10-x}Mg_x(PO₄)₆F₂ [13] zum Ausdruck kommen. Dies bedeutet, daß sich wahrscheinlich auch hier ein Ausgleich zwischen dem Volumeneffekt (welcher die P-O-Bindung stärkt) und dem Polarisierungseffekt (welcher die

P-O-Bindung schwächt) ergeben muß, wodurch die Stärke der P-O-Bindung durch die Zn(II)-Substitution praktisch nicht beeinflusst wird.

Experimentelles

Die untersuchten Ca/Sr/Zn-Proben wurden durch Festkörperreaktionen geeigneter CaCO₃-, SrCO₃-, CaF₂- ZnO- und (NH₄)₂HPO₄-Gemische dargestellt. Die gemischten Sr/Zn-Apatite wurden aus entsprechenden SrCO₃-, SrF₂-, ZnO- und (NH₄)₂HPO₄-Gemischen erhalten. Es wurde an Luft bei etwa 900 °C gearbeitet; die Erhitzungsdauer betrug zwischen 12 und 15 Stunden mit mehrmaligen Unterbrechungen zur Zwischenverreibung der Reaktionsgemische.

Die Pulverdiagramme wurden mit einem Philips-Diffraktometer (Typ PH 8000) mit Co-K_α-Strahlung (1,791 Å) aufgenommen; als Eichsubstanz diente NaCl. Die Auswertung der Pulverdiagramme und die Verfeinerung der Gitterkonstanten erfolgte mit einer modifizierten Form des Programms PIRUM von Werner [15]. 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 Argon-Ion-Lasers.

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des „Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina“ und der „Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires“ durchgeführt.

- [1] I. Zipkin (Herausg.), Biological Mineralization, J. Wiley, New York (1973).
- [2] G. E. Harrison, E. Lundsden, W. A. H. Raymond, A. Sutton, J. Boyd, N. F. Neuman und H. C. Hodge, Arch. Biochem. Biophys. **80**, 97 (1959); M. Joseph, J. Gedalia und A. Fuks, J. Dental Res. **56**, 924 (1977); A. E. Sobel, J. Cohen und B. Kramer, Biochem. J. **29**, 2640 (1935).
- [3] H. Toofs und M. R. Voorhies, Science **149**, 854 (1965).
- [4] N. T. Boaz und J. Hampel, J. Paleontol. **52**, 928 (1978).
- [5] A. L. Rheingold, S. Hues und M. N. Cohen, J. Chem. Educat. **60**, 233 (1983).
- [6] M. C. Apella, Thesis, U.N. de La Plata (1983).
- [7] M. C. Apella, S. B. Etcheverry und E. J. Baran, Z. Naturforsch. **36b**, 1190 (1981).
- [8] H. J. M. Heijligers, F. C. M. Driessens und R. M. H. Verbeeck, Calcif. Tiss. Int. **29**, 127 (1979).
- [9] M. Andrés-Vergés, F. J. Higes-Rolando und P. F. González-Díaz, J. Solid State Chem. **43**, 237 (1982).
- [10] D. A. Grisafe und F. A. Hummel, Am. Mineral. **55**, 1131 (1970).
- [11] R. D. Shannon und C. T. Prewitt, Acta Crystallogr. **B25**, 925 (1969).
- [12] E. J. Baran und M. C. Apella, J. Mol. Struct. **61**, 203 (1980).
- [13] M. C. Apella und E. J. Baran, Z. Naturforsch. **39b**, 449 (1984).
- [14] A. E. Lavat, S. B. Etcheverry und E. J. Baran, Z. Naturforsch. **41b**, 987 (1986).
- [15] P. E. Werner, Ark. Kemi **31**, 513 (1969).