

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

**ESTUDIO ESTRUCTURAL Y
ESPECTROSCOPICO DE ALGUNOS
MODELOS INORGANICOS VINCULADOS
A LOS TEJIDOS OSEOS**

TRABAJO DE TESIS PRESENTADO POR:

MARIA CRISTINA APELLA

1 9 8 3

Universidad Nacional de La Plata
Facultad de Ciencias Exactas
Biblioteca
50 y 115 1º subsuelo
biblioteca@exactas.unlp.edu.ar
Tel 0221 422-6877/79 int. 129



DEX-52173

Bill ^{10/10/10}

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

**ESTUDIO ESTRUCTURAL Y
ESPECTROSCOPICO DE ALGUNOS
MODELOS INORGANICOS VINCULADOS
A LOS TEJIDOS OSEOS**

TRABAJO DE TESIS PRESENTADO POR:

MARIA CRISTINA APELLA

1983



Autos

22/xi/83

71741

52173

El presente trabajo, para optar al grado de Doctor en Ciencias Bioquímicas, fue realizado en el Area de Química Inorgánica del Departamento de Química de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata, bajo la dirección del Profesor Doctor Enrique J. Baran.

A MIS PADRES

*Como una sencilla y afectuosa retribución
por su constante esfuerzo, comprensión y
cariño*

Mi agradecimiento:

Al Doctor Enrique J. Baran, quien con su creatividad y esmero supo conducir paso a paso este trabajo como el mejor de los maestros.

Al Doctor Pedro J. Aymonino, por su preocupación constante en la culminación afortunada de toda tarea iniciada en QUINOR, su familia de trabajo.

A los amigos que compartieron las dudas, los errores y los aciertos de esta nueva experiencia.

A la Doctora Lía Botto por su ayuda inestimable, especialmente en los comienzos de este trabajo de tesis.

Al Doctor Oscar Piro, del Departamento de Física de nuestra Facultad, por su entusiasmo y colaboración en la interpretación del estudio cristalográfico de algunas de las sustancias estudiadas.

Al Doctor Roberto Mercader, del Departamento de Física de nuestra Facultad, por su ayuda incondicional en la realización e interpretación de los espectros Mössbauer de ^{119}Sn .

A los compañeros e integrantes en general del Area de Química Inorgánica, por su apoyo y comprensión en la tarea cotidiana.

A la Srta. Ana María Martínez, responsable del trabajo de dactilografía de estas páginas, especialmente por su dedicación y paciencia.

A la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina, por haberme otorgado a través de sucesivas becas, la ayuda económica que me permitió dedicarme por entero a esta tarea.

CONTENIDO

INTRODUCCION.....	1
PRIMERA PARTE: <u>ASPECTOS GENERALES</u>	3
Capítulo 1: Origen y composición de la fase inorgánica de los tejidos óseos.....	4
Capítulo 2: Características físico-químicas de la fase inorgánica de los tejidos óseos.....	12
2.1 Estructura cristalina.....	12
2.2 Forma y dimensiones de los cristalitos.....	12
2.3 Características superficiales.....	13
2.4 Solubilidad.....	14
2.5 Comportamiento espectroscópico.....	15
2.6 Algunos comentarios adicionales acerca de las características químicas de las apatitas biológicas.....	15
Capítulo 3: Características estructurales y espectroscópicas de los "modelos" elegidos para este estudio.....	19
3.1 Aspectos estructurales básicos de los compuestos que cristalizan en la red de apatita.....	20
3.2 Detalles estructurales de los tres "modelos" utilizados.....	22
3.2.1. Fluoroapatita.....	22
3.2.2. Cloroapatita.....	26
3.2.3. Hidroxiapatita.....	28
3.2.4. Diferencias estructurales y consecuencias.....	28
3.3 Síntesis de los compuestos "modelos" utilizados.....	29
3.3.1. Síntesis de fluoroapatita.....	29
3.3.2. Síntesis de hidroxiapatita.....	30
3.3.3. Síntesis de cloroapatita.....	31
3.4 Caracterización cristalográfica.....	31
3.5 Análisis de los espectros vibracionales de los tres "modelos".....	40
3.5.1. Importancia del estudio vibracional.....	40

3.5.2.	Discusión y asignación de bandas en los tres "modelos".....	40
3.5.2.a.	Discusión y asignación de bandas en el espectro IR de la hidroxapatita.....	42
3.5.2.b.	Discusión y asignación de bandas en el espectro IR de la fluorapatita.....	46
3.5.2.c.	Discusión y asignación de bandas en el espectro IR de la cloroapatita.....	46
3.5.3.	Influencia de los cationes sobre las vibraciones internas del grupo PO_4^{3-} en las redes apatíticas.....	50
SEGUNDA PARTE: <u>ESTUDIOS DE SUSTITUCIONES EN LOS SITIOS ANIONICOS.....</u>		52
Capítulo 1: Sustitución del anión fosfato por sulfato.....		53
1.1	Comportamiento estructural y espectroscópico de algunas sulfato-apatitas puras.....	53
1.2	Comportamiento estructural de las sulfato-fosfato-apatitas.....	65
1.3	Comportamiento vibracional de las sulfato-fosfato-apatitas.....	85
Capítulo 2: Sustitución del anión fosfato por vanadato.....		89
2.1	Importancia biológica del vanadio.....	89
2.2	Síntesis de las fases mixtas.....	90
2.3	Estructura cristalina.....	91
2.4	Estudio vibracional.....	98
2.5	Estudio de las fases mixtas obtenidas por reacción en fase sólida.....	104
2.6	Conclusiones.....	107
Capítulo 3: Sustitución en el canal sobre el eje senario.....		109
TERCERA PARTE: <u>ESTUDIO DE LA SUSTITUCION DEL CALCIO POR OTROS CATIONES.....</u>		121
Capítulo 1: Sustitución de Calcio por Cadmio en la red de la fluorapatita.....		122
1.1.	Importancia biológica del Cadmio.....	122
1.2	Estudio espectroscópico de las apatitas de cadmio puras.....	122
1.2.1.	Compuestos de fórmula general $Cd_{10}(RO_4)_6X_2$	122
1.2.1.1.	Síntesis.....	123
1.2.1.2.	Diagramas de polvo.....	123

1.2.1.3.	Espectros de IR.....	123
1.2.1.3.a	Espectro IR de $Cd_{10}(PO_4)_6Cl_2$	125
1.2.1.3.b	Espectro IR de $Cd_{10}(PO_4)_6Br_2$	125
1.2.1.3.c	Espectros IR de $Cd_{10}(AsO_4)_6Cl_2$ y $Cd_{10}(AsO_4)_6Br_2$	128
1.2.1.3.d	Espectros IR de vana- dato-apatitas de Cd: $Cd_{10}(VO_4)_6Cl_2$ y $Cd_{10}(VO_4)_6Br_2$	128
1.2.2	Conclusiones.....	133
1.2.3	Estudio vibracional de las fosfato- apatitas del tipo $Cd_xM_{10-x}(PO_4)_6X_2$	134
1.3	Estudio estructural de las fases sustituidas conteniendo Cd(II).....	145
1.3.1.	Síntesis de las muestras.....	147
1.3.2.	Diagramas de polvo y análisis estadístico.....	148
1.3.3.	Refinamiento por cuadrados mínimos de los sitios de ocupación.....	151
1.3.4.	Resultados y discusión.....	153
Capítulo 2:	Sustitución de Ca(II) por Sr(II) en las redes de hidroxiapatita y fluoroapatita.....	162
2.1	Importancia biológica del Estroncio.....	162
2.2	Estudio de las fases $Ca_{10-x}Sr_x(PO_4)_6(OH)_2$	162
2.2.1.	Síntesis.....	162
2.2.2.	Diagramas de polvo.....	163
2.2.3.	Espectros vibracionales.....	165
2.3	Estudio de las fases $Ca_{10-x}Sr_x(PO_4)_6F_2$	170
2.3.1.	Síntesis.....	170
2.3.2.	Diagramas de polvo.....	172
2.3.3.	Espectros vibracionales.....	172
Capítulo 3:	Sustitución de Ca(II) por Mg(II), Be(II) y Pb(II) en la red de la fluoroapatita.....	178
3.1.	Estudio de las fases $Ca_{10-x}Mg_x(PO_4)_6F_2$	178
3.1.1.	Importancia del Mg(II) en los procesos de biomineralización.....	178
3.1.2.	Síntesis de los compuestos.....	178

3.1.3.	Diagramas de polvo.....	179
3.1.4.	Espectros vibracionales	186
3.2	Estudio de las fases $\text{Ca}_{10-x}\text{Be}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	189
3.2.1.	Síntesis de los compuestos.....	189
3.2.2.	Diagramas de polvo.....	189
3.2.3.	Espectros vibracionales.....	192
3.3	Estudio de las fases $\text{Ca}_{10-x}\text{Pb}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	201
3.3.1.	Presencia del Pb(II) en los tejidos duros.....	201
3.3.2.	Síntesis de los compuestos.....	201
3.3.3.	Diagramas de polvo.....	201
3.3.4.	Espectros vibracionales.....	202
Capítulo 4:	Sustitución de Ca por metales de transición en la fluoroapatita y en la cloroapatita.....	210
4.1	Características e importancia de los metales de transición en los tejidos duros.....	210
4.2	Síntesis de los compuestos estudiados.....	210
4.3	Comportamiento estructural.....	211
4.3.1.	Fluoroapatitas.....	211
4.3.2.	Cloroapatitas.....	212
4.4	Espectros vibracionales.....	214
CUARTA PARTE:	<u>REACCIONES ENTRE HIDROXIAPATITA Y ALGUNAS SALES DE Sn(II)</u>	221
Capítulo 1:	Aspectos generales de los compuestos de Sn que pueden generarse en reacciones entre hidroxapatita y sales de Sn.....	222
1.2.	$\text{Sn}_3\text{PO}_4\text{F}_3$	223
1.2.1.	Síntesis.....	223
1.2.2.	Estructura cristalina.....	224
1.2.3.	Espectro IR	226
1.2.4.	Espectro Mössbauer.....	231
1.3.	$\text{Sn}_2\text{PO}_4\text{Cl}$	231
1.3.1.	Síntesis.....	231
1.3.2.	Estructura cristalina.....	233
1.3.3.	Espectro IR	233

1.4	$\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$	235
1.4.1.	Síntesis.....	235
1.4.2.	Estructura cristalina.....	235
1.4.3.	Espectro IR	240
1.5	SnPO_4H	240
1.5.1.	Síntesis.....	242
1.5.2.	Estructura cristalina.....	242
1.5.3.	Espectro IR	242
1.6.	$\text{Sn}_2\text{PO}_4\text{OH}$	248
1.6.1.	Síntesis.....	248
1.6.2.	Estructura cristalina.....	248
1.6.3.	Espectro IR.....	249
1.7	Espectros Mössbauer de ^{119}Sn de $\text{Sn}_2\text{PO}_4\text{Cl}$, $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$, SnPO_4H y $\text{Sn}_2\text{PO}_4\text{OH}$	251
Capítulo 2:	Características de algunas reacciones típicas.....	258
2.1	Reacción entre hidroxiapatita y SnCl_2	258
2.2	Reacción entre hidroxiapatita y SnF_2	260
	CONCLUSIONES GENERALES.....	263
	BIBLIOGRAFIA.....	268

INTRODUCCION

Es bien conocido que el estudio de la composición química y de las características estructurales de los componentes inorgánicos presentes en las fases bio-mineralizadas es sumamente complejo y es, aún hoy, motivo de grandes controversias.

También en éste, como en otros campos de la Química Bio-inorgánica, el estudio de "modelos" puede aportar valiosa e importante información que gradualmente ayude a comprender mejor y más acabadamente muchos de los procesos que ocurren a nivel celular y sus consecuencias químicas y biológicas.

Teniendo en cuenta que la fase inorgánica presente en los tejidos duros de mamíferos está estructuralmente relacionada a las apatitas, en este estudio se han realizado una serie de trabajos tendientes a obtener un mejor conocimiento acerca de diversos procesos sustitucionales que pueden ocurrir en huesos y dientes, utilizando como "modelos" algunas redes apatíticas sintéticas.

La idea central del trabajo fue la de aplicar, en forma conjunta, técnicas de difracción de rayos X y de espectroscopía vibracional a efectos de conocer en forma detallada las consecuencias que los procesos estudiados tienen sobre las propiedades estructurales y sobre las características de enlace de los sistemas-modelo.

En este contexto, se estudiaron procesos de sustitución del fosfato por otros oxoaniones así como la del calcio por otros cationes divalentes de diverso tipo y también los efectos de la presencia simultánea de dos halogenoaniones diferentes en los "túneles" típicos de las redes apatíticas.

En todos los casos se trataron de establecer correlaciones entre

el comportamiento estructural y el espectroscópico y se trató de predecir la influencia que los procesos estudiados pudieran tener sobre los sistemas biológicos a los cuales simulan.

En varios casos, la información obtenida permitió ampliar conocimientos básicos en torno a diversos sistemas apatíticos aún poco estudiados, tales como las sulfato-apatitas, las apatitas de cadmio puras y mixtas y las fosfato-vanadato-apatitas.

Asimismo, se estudiaron también algunas reacciones en las que intervienen sales de Sn(II) y que parecen tener importancia en el bloqueo de las caries dentales, lográndose interesantes resultados mediante la aplicación de la espectroscopía Mössbauer de ^{119}Sn junto a las otras técnicas mencionadas.

A efectos de ordenar la exposición de los resultados obtenidos, esta presentación se ha dividido en cuatro partes. En la primera, se ofrece una introducción general a la problemática encarada y sus implicancias y se discute el comportamiento y características fundamentales de los tejidos óseos y de los "modelos" utilizados para su estudio. En la segunda parte, se discuten diversas sustituciones en sitios aniónicos y se analizan sus consecuencias estructurales y espectroscópicas. Un estudio similar, pero de sustituciones en los sitios catiónicos, constituye la esencia de la tercera parte, donde se puso especial énfasis en el reemplazo de Ca(II), por Cd(II) y los otros cationes alcalino-térreos y por algunos cationes de transición. La cuarta y última parte, está referida al estudio de una serie de reacciones entre la hidroxiapatita y diversas sales de Sn(II), precedidas de un estudio de las diversas fases que pueden potencialmente generarse en estos sistemas.

Al término de la exposición se vuelven a resumir los resultados y conclusiones más importantes que se pudieron extraer de todos estos estudios.

PRIMERA PARTE

ASPECTOS GENERALES

CAPITULO 1
ORIGEN Y COMPOSICION DE LA FASE INORGANICA
DE LOS TEJIDOS OSEOS

Los procesos de bio-mineralización están ampliamente extendidos en la Naturaleza, ya que se los encuentra tanto en microorganismos, como en plantas y animales. Bajo condiciones fisiológicas, el resultado de la deposición mineral en sistemas biológicos lleva a la formación de huesos, dientes, cáscaras de huevos y conchas, así como a la de perlas, corales, etc.

La enorme variedad de productos originados por procesos de mineralización biológica se hace patente si pensamos que se conocen más de cien mil especies de moluscos, la mayoría de los cuales posee caparazones o cubiertas duras (conchas) de muy diferentes tipos, formas, tamaños y colores (70).

En la Tabla I se presenta una lista de los sólidos inorgánicos más importantes y comunes encontrados en sistemas biológicos (100).

Debe recordarse, además, que también existen procesos de bio-mineralización de tipo patológico, como lo son la formación de caries dentales, cálculos renales o biliares, arterioesclerosis, etc.

La bio-mineralización puede definirse como una secuencia de procesos durante los cuales las células producen ciertos compuestos minerales que cristalizan y crecen de acuerdo a un esquema ordenativo perfectamente establecido; como resultado final de estos procesos se forman los llamados tejidos duros de los organismos. No obstante la variedad de mineralización, todos ellos tienen un aspecto común: están formados por una fase inorgánica embebida en una matriz orgánica. Esta última, generalmente muy compleja, puede estar constituida por proteínas glicoproteínas, fosfoproteínas, lípidos, polisacáridos, etc., o bien, y muy frecuentemente, por mezclas de varias de estas macromoléculas (35).

TABLA I
SOLIDOS INORGANICOS MAS IMPORTANTES
EN LOS SISTEMAS BIOLOGICOS

CATION	ANION	FORMULA	CRISTAL	PRESENTE EN	FUNCION
Calcio	Carbonato	Ca CO ₃	Calcita	Gran cantidad en animales y plantas	Exoesqueleto
			Aragonita		Gravedad, depósito de Ca
	Fosfato	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	Vaterita		Cristalino del ojo
			Hidroxiapatita	Caparazón, algunas bacterias, huesos y dientes	Esqueleto, depósito de Ca (piezo-eléctrico)
Hierro	Oxalato	Ca(COO) ₂ ·H ₂ O	Whewellitita	Huevo de insecto	Protección
			Wheddelitita	Cálculos de vertebrados	Citoesqueleto
	Sulfato	Ca SO ₄ ·2 H ₂ O	Yeso	Abundante en plantas	Depósito de Ca
			Silicato	Estatocitos de celenterados	Gravedad
				Plantas	
Silicio	Oxido	Fe ₃ O ₄	Fitolitos (planta fósil)		Aparato magnético
			Bacterias, animales, dientes		Depósito de Fe
Magnesio	Carbonato	Mg CO ₃	Ferritina	Gran cantidad	
			Amorfo (Opalino)	Esponjas, protozoos, abundante en plantas	Esqueleto, Protección
			Magnesita	Arrecife de corales	Esqueleto

Si bien nuestros conocimientos acerca de los procesos de bio-mineralización son todavía sumamente superficiales, parece ser que todos ellos tienen características básicas comunes. Esto permitió la formulación de la así llamada *Teoría General de la Mineralización Biológica*, debida a Moss (1964) y extendida por Isenberg, Moss y Lavine (1969) cuyos enunciados fundamentales pueden resumirse en los puntos siguientes (35, 7):

1. *La mineralización es un proceso celular.* Esto significa que es necesaria la actividad vital de una célula, la que tiene la responsabilidad de producir una cierta matriz orgánica que tiene la propiedad de ser mineralizable. La misma célula u otras pueden participar posteriormente en el transporte y la deposición de la fase inorgánica.

2. *La mineralización es un proceso bifásico.* En primer lugar se constituye la matriz orgánica, la mineralización en o sobre ese tejido o célula ocurre luego de un período variable de tiempo.

3. *La matriz orgánica posee dos componentes.* Todas las matrices orgánicas mineralizables están constituidas por dos componentes: a) una red de tipo fibrosa de estructura definida y ordenada, y b) una sustancia desordenada y amorfa. La primera está embebida en la segunda, la que de cierta manera le sirve de soporte y ambas consisten, casi invariablemente, de un complejo de carbohidratos y proteínas. Las proporciones de ambas componentes son sumamente variables.

4. *El tamaño y forma del tejido mineralizado quedan determinados por la matriz orgánica.* Esto es, simplemente, otra manera de afirmar que la matriz orgánica, generada en primer término, es la que condiciona las características estructurales de la mineralización subsecuente y no la inversa.

5. *La mineralización no es una simple precipitación química.* El mecanismo preciso por el cual la fase orgánica afecta a la mineralización no es aún bien conocido. Pero se supone que todas las matrices mineralizables poseen características estructurales y electroquímicas perfectamente definidas y por lo tanto, son capaces de determinar el tipo y/o las especies de sales que pueden depositarse sobre ellas, así como in-

fluir en el sentido de la cristalización (es decir, en dirección a cual o cuales de los ejes cristalográficos ocurrirá preferentemente la deposición). En el caso de los huesos y cartílagos de mamíferos, esta teoría considera que la matriz orgánica y la inorgánica interaccionan a través de un mecanismo de epitaxis.

A partir de los trabajos de De Jong (1926) quien mostró que la dentina, el esmalte dental y los huesos de vertebrados presentaban un diagrama de rayos X similar al de los minerales del grupo de las apatitas y de los contenidos en Ca y P que se determinaron para esos materiales, se llegó a la conclusión de que la fase inorgánica de los tejidos óseos maduros es químicamente análoga a la hidroxiapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

Las características salientes de las apatitas biológicas son: i) una alta superficie específica; ii) una composición no estequiométrica; iii) la presencia de carbonato en la red cristalina; iv) la existencia de desorden cristalino interno; v) el pequeño tamaño de los cristallitos. Estas variables han originado y mantienen todavía en pie diversas controversias acerca de la formulación correcta de estas fases.

Por otra parte, como se verá más adelante, la red de apatita ofrece muy amplias y variadas posibilidades de sustitución y este fenómeno que se da también en las apatitas biológicas ha complicado aún más su estudio. Es muy usual encontrar en huesos y dientes cantidades variables de Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Sr^{2+} , PO_4H^{2-} , CO_3^{2-} , Cl^- , F^- y otros iones junto a los constituyentes básicos de la hidroxiapatita. Además, en muchos casos es común encontrar también la presencia de otros fosfatos de calcio, en algunos casos considerados precursores de la apatita y en otros estimados como en equilibrio con ella. En la Tabla II se presenta una lista de los fosfatos de calcio relevantes en sistemas biológicos junto a algunas de sus características químicas y estructurales (41).

La complejidad química de estos materiales queda claramente manifestada también a través de algunos análisis químicos típicos como los que se presentan en la Tabla III (41).

Como se ve, en ningún caso se obtiene la relación $\text{Ca/P} = 1,667$ que idealmente correspondería a la fórmula $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Esto sustenta

TABLA II

FOSFATOS DE Ca RELEVANTES EN SISTEMAS BIOLÓGICOS, SU FORMULA.
ESTRUCTURA Y LOGARITMO NEGATIVO DEL PRODUCTO DE
SOLUBILIDAD, pK_{sp}

Ca/P	NOTACION	FORMULA	GRUPO ESPACIAL	pK_{sp}	NOMBRE DEL MINERAL
1	DCP	$CaHPO_4$	PI	6.90	Monetita
1	DCPD	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	C2/c	6.59	Brushita
1.33	OCP	$Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4 \cdot 5H_2O$	PI	68.6*	----
1.43	WH	$Ca_{10}(HPO_4)(PO_4)_6$	$R\bar{3}c$	81.7*	Whitlockita
1.67	OHA	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	$P6_3/m$	117.2	Hidroxiapatita
1.50	DOHA	$Ca_9(HPO_4)(PO_4)_5(OH)$	$P6_3/m$	85.1*	Hidroxiapatita con defecto

(*) Valores aproximados

TABLA III

COMPOSICION PROMEDIO DE LOS MINERALES EN MUESTRAS DE
TEJIDOS CALCIFICADOS HUMANOS TOMANDO COMO BASE
LOS COMPONENTES PRINCIPALES

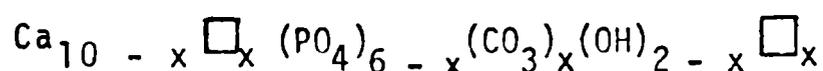
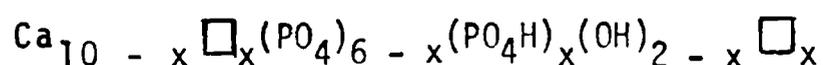
COMPONENTE	HUESO	DENTINA	ESMALTE
Ca	36.7	36.8	36.4
P	16.0	18.0	17.1
CO_3^{2-}	8.0	6.55	3.40
Na	0.77	0.38	0.64
Mg	0.46	1.24	0.43
F	0.04	0.03	0.01
Ca/P	1.77	1.58	1.64

la idea de la formación de fases no estequiométricas o la presencia de algún o algunos otros fosfatos cálcicos relacionados estructuralmente a las apatitas.

Esta última posibilidad, que todavía es objeto de discusiones, tiene diversos defensores, pero también un gran número de detractores (para una puesta al día reciente, véase, por ejemplo, 93).

Existen variadas evidencias de que entre los precursores de la apatita se encontraría la brushita, $\text{CaPO}_4\text{H}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, la que eventualmente, podría estar presente junto a ella sobre todo en los tejidos duros muy jóvenes. Por otro lado, es conocido el hecho de que la brushita puede transformarse hidrolíticamente en fosfato octacálcico, $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, el que a su vez puede transformarse en apatita y formar con ella estructuras interpenetradas (26), por lo que también la presencia de esta fase es sostenida por algunos autores.

Por otra parte, la sustitución de PO_4^{3-} por PO_4H^{2-} o por carbonato, que está claramente establecida a través de diversas evidencias experimentales, ha llevado a la formulación de la fase inorgánica presente en los tejidos duros por medio de esquemas del tipo:



o aún algunas más complicadas, pero todas las cuales apuntan a mostrar la característica no-estequiométrica de estas fases.

Otro aspecto interesante, que debemos mencionar aquí, es que generalmente, se observa una mayor tendencia a la composición estequiométrica a medida que los tejidos maduran o envejecen. Al mismo tiempo, es también posible observar importantes aumentos en la cristalinidad con la maduración.

De acuerdo a la teoría general de la bio-mineralización expuesta al comienzo del capítulo, también en el caso de los vertebrados existe una relación muy íntima entre la fase mineral y la matriz orgánica (co-

lágeno) de los tejidos duros. La matriz orgánica parece proveer sitios preferenciales de nucleación, donde tendría lugar el proceso primario de cristalización de hidroxapatita o de sus precursores amorfos.

Existen actualmente varias teorías respecto a la manera en que se regula o controla este proceso de mineralización, pero todas ellas caen dentro de alguna de las tres categorías siguientes (103): a) aquéllas que proponen un mecanismo que produzca un incremento local de la constante del producto de solubilidad $[Ca/x/PO_4]$ generando niveles de concentración tales que produzcan la espontánea precipitación del mineral; b) aquéllas que postulan la existencia de sustancias o mecanismos capaces de generar sitios de nucleación y/o remover barreras que impidan su formación; c) aquéllas que proponen la existencia de mecanismos o sustancias que impiden la formación del mineral y que deben ser eliminados o restringidos en su acción a fin de que pueda ocurrir mineralización.

Otro aspecto esencialmente importante y que no debe perderse de vista durante cualquier estudio con tejidos óseos es que la fase inorgánica de los mismos es extremadamente activa y dinámica debido a su continuo contacto con diversos fluidos biológicos, lo que por un lado ayuda a producir un aumento en su cristalinidad y por otro, la mantiene en constante y estrecho contacto con otros procesos metabólicos del organismo. Está hoy totalmente claro, que los huesos no sólo sirven como aparato de sostén de los tejidos más blandos, sino que también actúan como reservorio de decontaminación para algunos metales pesados tóxicos (por ejemplo, Sr y Pb) y proveen el calcio y el fosfato necesario para otras funciones orgánicas esenciales.

CAPITULO 2
CARACTERISTICAS FISICO-QUIMICAS DE LA FASE
INORGANICA DE LOS TEJIDOS OSEOS

2.1 ESTRUCTURA CRISTALINA

Los detalles estructurales se discutirán exhaustivamente en el próximo capítulo al analizar el comportamiento de las apatitas sintéticas. Por ahora baste decir que las apatitas estequiométricas pertenecen al sistema cristalino hexagonal, es decir, para describir su celda unitaria basta el conocimiento de sus parámetros a y c .

2.2 FORMA Y DIMENSIONES DE LOS CRISTALITOS

La forma y el tamaño de los cristalitas que constituyen el mineral óseo han sido estudiados por observación directa mediante microscopía electrónica y también indirectamente a través del análisis del ensanchamiento de los picos de difracción de rayos X. La literatura sobre estos aspectos es sumamente vasta, pero rica en contradicciones. Esto se debe, fundamentalmente, al hecho de que tanto el tamaño como la forma de los cristalitas cambian marcadamente con las especies, el tipo de hueso analizado, la edad y el estado del individuo, etc.

Generalmente se ha admitido que los cristalitas tienen forma acicular aunque estudios más recientes muestran que en muchos casos se forman plaquetas (21).

Los cristalitas en su menor dimensión, tienen tamaños del orden de los 50 \AA y los más grandes de hasta 100 \AA (70). Estos tamaños son consistentes con el punto de vista de que la apatita ósea debe considerarse como un mosaico de microcristales antes que un cristal uniforme único.

Los factores biológicos son también importantes en cuanto al establecimiento del tamaño, forma y orientación de estos microcristales. Estudios por rayos X han demostrado en varios casos, que el eje c de los cristallitos corre paralelo a las fibras de colágeno que los soportan. Este comportamiento ha sugerido también que la longitud máxima que los cristallitos pueden alcanzar en la dirección de este eje está condicionada de alguna manera por la longitud del período fundamental del colágeno.

Medidas recientes utilizando la técnica de dispersión de rayos X a pequeño ángulo (SAXS = small angle X-ray scattering) confirman esta suposición, en cuanto muestran una íntima interrelación entre los cristallitos y la matriz orgánica y una orientación preferencial de las agujas de apatita a lo largo de las fibras orgánicas. Estas medidas, además, confirmaron que el diámetro de las agujas cristalinas oscila entre 40 y 55 Å (86).

2.3 CARACTERISTICAS SUPERFICIALES

Las hidroxiapatitas precipitadas han sido estudiadas durante mucho tiempo por especialistas en superficies de sólidos. El uso de carbón activado obtenido de huesos, en diversos procesos de purificación, el empleo de catalizadores apatíticos en la industria de los polímeros y el llenado de columnas cromatográficas con apatitas de diversos orígenes, muestran claramente la importancia de las características superficiales de estos materiales.

Las apatitas precipitadas no sólo poseen una alta superficie específica, sino que también tienen superficies que son altamente reactivas respecto a tipos bien definidos y determinados de moléculas.

En realidad, es una combinación de estos dos factores el que hace que el mineral óseo apatítico esté fuertemente interrelacionado con los procesos metabólicos del organismo a través de los fluidos con los que está en contacto (103).

En este contexto es interesante mencionar que sólo la mitad del

carbonato presente en los huesos está realmente incorporado a la red cristalina, sustituyendo grupos fosfato. El resto está adsorbido en la superficie y está fácilmente disponible para ser intercambiado (102). Este hecho ha llevado a muchos autores a la conclusión de que este carbonato fácilmente disponible en la superficie de los tejidos óseos puede desempeñar un papel importante en el mantenimiento del pH en el suero. Algunos estudios muy recientes han mostrado que existe realmente un intercambio continuo de carbonato entre el mineral óseo, el suero y el dióxido de carbono atmosférico, que llega al organismo a través de los pulmones (21).

La superficie específica de hidroxiapatita precipitada a temperaturas ambientes o cercanas a las del cuerpo, es del orden de 100 a 200 m²/g, según lo indican medidas de adsorción de N₂ a bajas temperaturas. Los huesos deproteinados químicamente, presentan valores cercanos a éstos. Los fosfatos de calcio amorfos, considerados como precursores de las apatitas, así como las apatitas sintéticas calentadas fuertemente, muestran superficies específicas marcadamente más bajas (24).

Estudios de los calores de adsorción de agua sobre superficies limpias de hidroxiapatita indican que el agua es fuertemente adsorbida hasta dos monocapas. El agua adicional sólo es retenida por fuerzas de van der Waals. El calor de adsorción de la primera capa es de 23 Kcal/mol.

2.4 SOLUBILIDAD

Las características de solubilidad de los fosfatos de calcio relevantes en los sistemas biológicos ya han sido presentadas en la Tabla II del capítulo anterior.

El factor más importante en relación a la solubilidad de las hidroxiapatitas precipitadas es que su tamaño cristalino es tan pequeño que los efectos superficiales pueden conducir a un aumento en sus solubilidades aparentes. La clásica ecuación de Gibbs-Kelvin establece la relación entre el tamaño del cristal y su solubilidad. Por encima de un

cierto tamaño de partícula, la solubilidad de equilibrio no cambia significativamente con el aumento de tamaño. Pero debajo de ese tamaño, la solubilidad aumenta fuertemente con la disminución del mismo.

El tamaño determinado para las apatitas óseas está aparentemente en la región en la que la solubilidad depende del tamaño cristalino. Esto introduce un nuevo factor de complejidad en el problema de la biomineralización y formación de la fase inorgánica de huesos y dientes. Por otra parte parece ser que también la no-estequiometría así como la falta de cristalinidad afecta también la solubilidad de las apatitas naturales.

2.5 COMPORTAMIENTO ESPECTROSCOPICO

La fase inorgánica de los tejidos duros presenta un comportamiento espectroscópico-vibracional muy similar al de los minerales apatíticos y al de las apatitas sintéticas (99) aunque debido a su menor cristalinidad los espectros suelen ser menos definidos. El comportamiento vibracional de estos materiales se discutirá también, en detalle, en el próximo capítulo.

2.6 ALGUNOS COMENTARIOS ADICIONALES ACERCA DE LAS CARACTERISTICAS QUIMICAS DE LAS APATITAS BIOLOGICAS

El estudio de la composición química y características estructurales del mineral óseo se ve dificultado, ante todo, por la complejidad estequiométrica del material y por su escasa cristalinidad y además, por la fuerte interpenetración de la fase inorgánica con la orgánica. Este último problema es sumamente importante, ya que es muy difícil separar una parte de otra sin producir cambios de importancia en las características físicas y químicas de ambas.

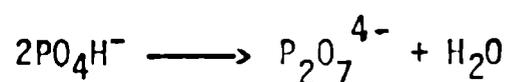
Entre las diversas técnicas empleadas para poder efectuar la separación de ambas fases podemos mencionar el tratamiento con soluciones concentradas y calientes de KOH, el uso de etilendiamina o hidrazina y, más recientemente, el empleo, de una descarga de radio-frecuencia a ba-

las presiones de oxígeno (89).

Otro aspecto de interés, en torno a la composición química es el relacionado con la fuerte actividad superficial mencionada en el punto 2.3. Muchas veces ha habido dudas acerca de si un determinado elemento-traza encontrado en pequeña proporción como componente de huesos está realmente incorporado al cristal o simplemente ha quedado retenido o adsorbido superficialmente. En el caso del carbonato el problema ha quedado parcialmente claro, como ya se mencionó antes.

Respecto al carbonato existe otro problema de interés y es el tipo de sustitución en el que participa. Aparentemente, todo el carbonato incorporado a huesos o dientes sustituye parcialmente las posiciones normalmente ocupadas por el fosfato. Este tipo de carbonato-apatitas, de las cuales hay también innumerables ejemplos sintéticos, se llaman corrientemente de tipo B. Por otro lado, ha sido posible también la síntesis de las llamadas carbonato-apatitas de tipo A, en las que el anión CO_3^{2-} reemplaza parcialmente al OH^- (véase, por ejemplo, 25). Estas últimas se obtienen sólo a muy altas temperaturas, de manera que su formación en condiciones biológicas es poco probable, aunque algunos autores no la descartan totalmente.

Por otra parte, la sustitución de PO_4^{3-} por PO_4H^- que también fue mencionada ya anteriormente, es fácil de detectar a través de estudios combinados de análisis térmico, espectroscopía IR y difracción de rayos X ya que la descomposición de materiales que contienen el fosfato monoácido, lleva a la formación de pirofosfato:



el que es fácilmente detectable por vía de su espectro IR o su diagrama de polvo de rayos X.

La complejidad química en cuanto a composición y estequiometría que ha sido enfatizada reiteradamente en todos los párrafos anteriores queda manifestada también a través de resultados de un análisis químico más completo que el mostrado anteriormente y que se presenta en la Tabla IV (97).

TABLA IV
COMPOSICION DE LOS TEJIDOS OSEOS

	ESMALTE (%)	DENTINA (%)	CEMENTO (%)
Agua	2.3	13.2	32
Constituyente orgánico.	1.7	17.5	22
Constituyente mineral	96.0	69.3	46
Composición del constituyente mineral			
Calcio	36.1	35	35.5
Fósforo	17.3	17.1	17.1
Dióxido de carbono	3.0	4.0	4.4
Magnesio	0.5	1.2	0.9
Sodio	0.2	0.2	1.1
Potasio	0.3	0.07	0.1
Cloro	0.3	0.03	0.1
Fluor	0.016	0.017	0.015
Azufre	0.1	0.2	0.6
Cobre	0.01		
Silicio	0.003		0.04
Hierro	0.0025		0.09
Zinc	0.016	0.018	
Plomo	Diente completo 0.0071 a 0.037		Hueso 0.002 a 0.02

Trazas de : Ce,La,Pr,Ne,Ag,Sr,Ba,Cr,Sn,Mn,Ti,Ni,V,Al,B,Li,Se.

Las consecuencias biológicas, estructurales y físico-químicas de los diversos procesos sustitucionales encontrados en las apatitas bio-minerales, han sido también objeto de una excelente y detallada puesta al día muy recientemente (73).

CAPITULO 3

CARACTERISTICAS ESTRUCTURALES Y ESPECTROSCOPICAS DE LOS "MODELOS" ELEGIDOS PARA ESTE ESTUDIO

Debido a las diversas dificultades que trae aparejadas el estudio directo de las apatitas biológicas y que fueron comentadas en los dos capítulos precedentes, se ha hecho imprescindible encarar el estudio del componente inorgánico de huesos y dientes a través de "modelos" sintéticos, estructuralmente análogos a las apatitas naturales.

De hecho, una gran cantidad de la información actualmente disponible acerca del comportamiento físico-químico de estos materiales ha sido obtenido a través del estudio de estos "modelos" el que ha permitido, en los últimos años, muchos e interesantes avances en este campo de la investigación química y bioquímica.

En este trabajo hemos utilizado fundamentalmente dos de estos "modelos": la hidroxiapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ y la fluoroapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$. Como veremos, estos dos compuestos guardan una estrecha relación estructural y además, son los dos "modelos" más simples directamente vinculados a las apatitas biológicas. Por otra parte, y para realizar algunas observaciones y comparaciones adicionales, en algunos casos se recurrió a estudios con un tercer "modelo", la cloroapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$.

Todos estos "modelos" pueden ser obtenidos en condiciones de cristalinidad adecuada y con estequiometrías más o menos bien definidas, lo que facilita mucho los estudios que a través de los mismos puedan encararse. Desde el punto de vista estequiométrico, es más simple obtener buena reproducibilidad con la fluoroapatita que con la hidroxiapatita y este ha sido el motivo fundamental que nos indujo a usar en forma más intensiva el primero de los dos "modelos" mencionados, a pesar de que el otro guarda una relación más estrecha con los materiales

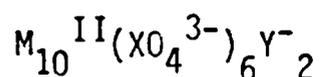
biológicos.

3.1. ASPECTOS ESTRUCTURALES BASICOS DE LOS COMPUESTOS QUE CRISTALIZAN EN LA RED DE APATITA

Se ha hecho una costumbre hablar de las apatitas, tanto naturales como sintéticas, como de una familia de sólidos cristalinos iónicos derivados estructuralmente de la fluoroapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, por ser esta la más antiguamente conocida y cuya estructura fuera determinada ya en 1930 en forma muy precisa por Máray-Szabó (92).

Las diferentes apatitas pueden derivarse de ellas por sustitución del Ca^{2+} por otros cationes (Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , etc.), el PO_4^{3-} por otros aniones (AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} , MnO_4^{3-} , etc.) y el fluoruro por otros aniones (Cl^- , OH^- , Br^- , etc.). Estas sustituciones pueden ocurrir en forma separada o conjunta y de hecho en muchas apatitas geológicas se produce una amplia gama y variedad de procesos conjuntos de este tipo. Asimismo, y como hemos visto ya, también en las apatitas biológicas la sustitución de componentes de la red básica, resulta un fenómeno común y que condiciona en gran medida el comportamiento de estos materiales.

El reconocimiento de la existencia de este tipo de sustituciones, permite escribir, en primera aproximación, la siguiente fórmula general para la familia de apatitas:



Sin embargo, los procesos sustitucionales posibles pueden ser aún mucho más complejos que los descritos hasta aquí. En efecto, se ha encontrado, tanto en apatitas naturales como sintéticas, que no sólo es posible producir reemplazos de los tres grupos estructurales básicos por especies de igual carga, sino que es fácilmente posible incorporar iones de diferentes cargas, lo que ocasiona creciente complejidad en la composición y estequiometría de estas fases.

La posición del anión Y^- puede ser ocupada por ejemplo, por aniones

divalentes tales como el O^{2-} , el S^{2-} o el CO_3^{2-} . En estos casos, la neutralidad eléctrica de la red puede ser mantenida de varias maneras; puede ser que dos aniones monovalentes sean reemplazados por uno divalente, quedando un sitio lacunar (vacancia) en la posición originalmente ocupada por el otro monovalente, como se da, por ejemplo, en el compuesto $Ca_{10}(PO_4)_6O\Box$. También puede darse el caso de que ambos iones monovalentes sean sustituidos por dos divalentes y que la electroneutralidad se obtenga por reemplazo de dos de los cationes divalentes por un par trivalente como se da, por ejemplo, en la bien conocida serie de oxoapatitas de fórmula $Ca_8Ln_2(PO_4)_6O_2$ (Ln = lantánido trivalente) (46).

Las posiciones del catión divalente también pueden ser fácilmente ocupadas por cationes de cargas diferentes, así por ejemplo, un catión trivalente y uno monovalente pueden reemplazar fácilmente a un par divalente. También puede darse el caso del reemplazo de parte de los cationes por otros de diferentes cargas con creación simultánea de vacancias en los sitios aniónicos, como se da, por ejemplo, en la interesante fase $Pb_8Na_2(PO_4)_6\Box_2$.

De la misma forma, como es frecuente la presencia de vacancias en las posiciones del grupo Y^{2+} , éstas pueden darse también en los otros dos sitios.

Asimismo, también los grupos XO_4^{3-} pueden ser reemplazados por otros de cargas diferentes (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4H^{2-} , GeO_4^{4-} , SiO_4^{4-} , etc.) y en estos casos, la electroneutralidad se alcanza modificando adecuadamente la composición catiónica o creando vacancias en estos sitios.

Estas grandes posibilidades sustitucionales que la red apatítica ofrece, son, sin duda, las responsables de la gran complejidad estructural y estequiométrica de las apatitas naturales.

Una segunda característica estructural aparece como de suma importancia para comprender y explicar una gran parte de los aspectos del comportamiento físico y químico de estos materiales. Se trata de la existencia de "túneles" con un diámetro medio entre 3 y 3,5 Å que corren paralelos al eje principal de la red cristalina y que están centrados en los iones de tipo Y y que confieren a estos una movilidad excepcional,

comparable a la que se encuentra en las zeolitas de intercambio iónico.

Desde el punto de vista estructural general, puede pues considerarse a la red apatítica como constituida por un ordenamiento rígido de grupos XO_4 y M, que eventualmente puede presentar sitios vacantes, atravesado por "túneles" total o parcialmente ocupados (o totalmente vacíos) por aniones Y, generalmente muy móviles.

Estas características quedan claramente manifestadas en las Figuras I y II. En la primera de ellas se presenta una proyección basal de la red hexagonal de fluoroapatita completa y en la segunda se muestra la misma proyección, pero habiendo retirado previamente los aniones F^- así como los cationes Ca^{2+} que los flanquean. De esta manera, quedan claramente evidenciados los "túneles" característicos a los que se hacía referencia más arriba.

3.2. DETALLES ESTRUCTURALES DE LOS TRES "MODELOS" UTILIZADOS

3.2.1. *Fluoroapatita*

Como se dijo más arriba, la estructura de esta fase fue determinada ya en 1930 y refinada recientemente por métodos de rayos X de alta precisión (118). La fluoroapatita pertenece al sistema cristalino hexagonal, grupo espacial $P6_3/m$ y $Z = 1$. Los detalles estructurales salientes pueden visualizarse en la Figura III que es una forma expandida de la Figura I.

Como puede verse, existe un sistema de pares de grupos fosfato rodeados por cationes calcio. Estos últimos constituyen dos grupos estructuralmente diferentes: cuatro de ellos denominados usualmente como CaI están sobre un eje ternario (notación de Wyckoff f y simetría puntual 3) y los otros seis, denominados CaII se ubican alrededor del eje senario principal (notación de Wyckoff h, simetría puntual m). En la Figura III se ve claramente que estos últimos seis calcios se ubican de manera tal que se generan dos "triángulos" de cationes, quedando ubicado un ión fluoruro en el centro de cada uno de ellos. Detalles mayores de la estruc-

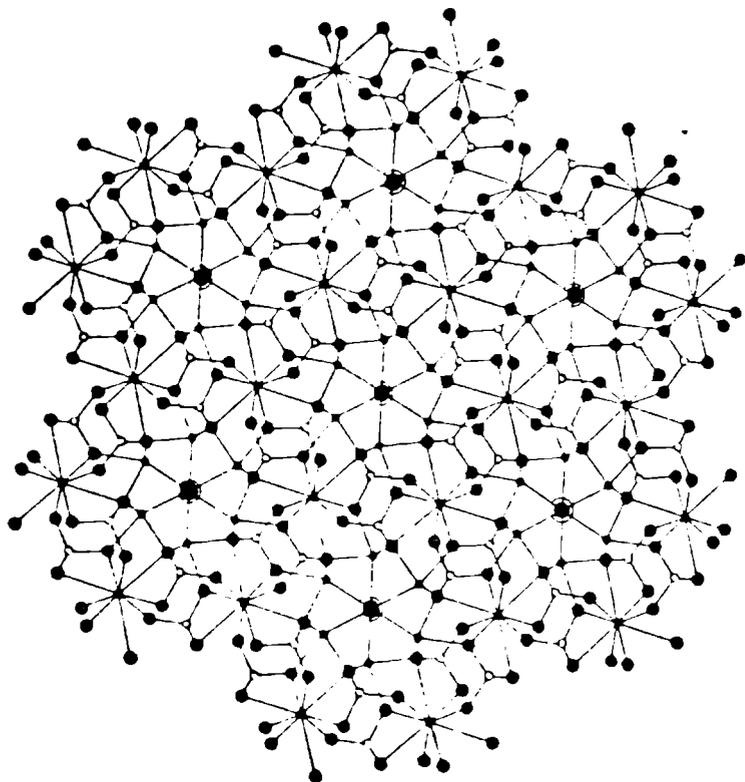


Fig. I Proyección de la red de la
fluoroapatita sobre el plano de
base de la malla hexagonal. ○ : P -
● : Ca - ● : O - ● : F

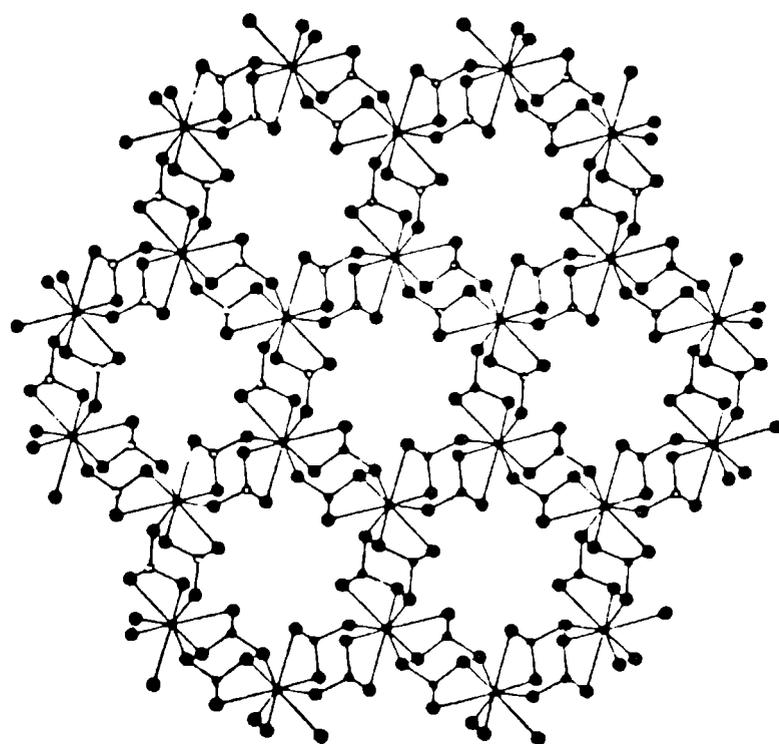


Fig.II Proyección anterior, donde se han
suprimido los iones F^- y los iones
 Ca^{2+} vecinos, poniéndose en evidencia
los túneles. \circ : P - \bullet Ca - \bullet O

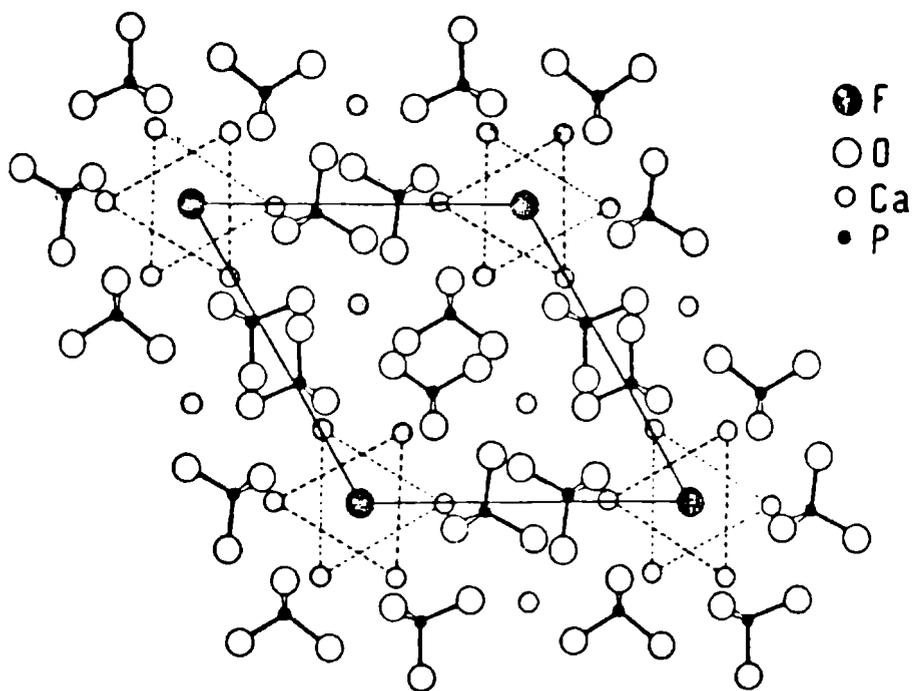


Fig. III Proyección de la red de Fluoroapatita sobre el plano 001

tura se muestran en la fig IV.

3.2.2. *Cloroapatita*

El estudio cristalográfico de cloroapatita perfectamente estequiométrica, crecida a partir de medios fundidos, permitió mostrar que su diagrama de polvo presenta algunas débiles reflexiones que muestran que el eje \underline{b} es el doble de \underline{a} y que esta apatita es realmente monoclinica, grupo espacial $P2_1/b$ (78,105). La disminución de simetría ocurre como consecuencia de la distribución ordenada de los aniones cloruro a lo largo del eje pseudo-hexagonal principal. Se pensaba en un principio que los iones Cl^- estarían ubicados exactamente a media distancia entre dos "triángulos" sucesivos de calcio a lo largo del eje \underline{c} , pero estudios más detallados mostraron que en realidad el desplazamiento ocurría algo más hacia arriba o hacia abajo de esa posición intermedia en una magnitud $\delta = 0,056$ y que estos desplazamientos ocurrían de manera perfectamente ordenada a lo largo de la estructura. Es decir, el desplazamiento es tal que en forma alternativa z vale $1/2 + \delta$ y $1/2 - \delta$ y esta distribución ordenada a lo largo del eje principal lleva a la formación de la superestructura monoclinica.

En realidad, por simplicidad y para fines comparativos, la celda unitaria puede ser considerada como "pseudo hexagonal" con parámetros $a = 9,628 \text{ \AA}$ y $c = 6,764 \text{ \AA}$ (mientras que la celda monoclinica tendría $b = 2a$ y $\gamma = 120^\circ$). Como el ordenamiento de los iones Cl^- ocurre a lo largo del eje pseudo-hexagonal, el plano especular característico de la estructura hexagonal se transforma en un plano de deslizamiento en la monoclinica, con duplicación de una de las constantes de celda.

En el caso de la fluoroapatita, la posibilidad de que se origine este tipo de estructura monoclinica está excluida por el hecho de que los iones F^- están ubicados exactamente en el centro de los "triángulos" y por lo tanto, no existe la posibilidad de un ordenamiento a lo largo del eje \underline{c} como el que se da para la cloroapatita.

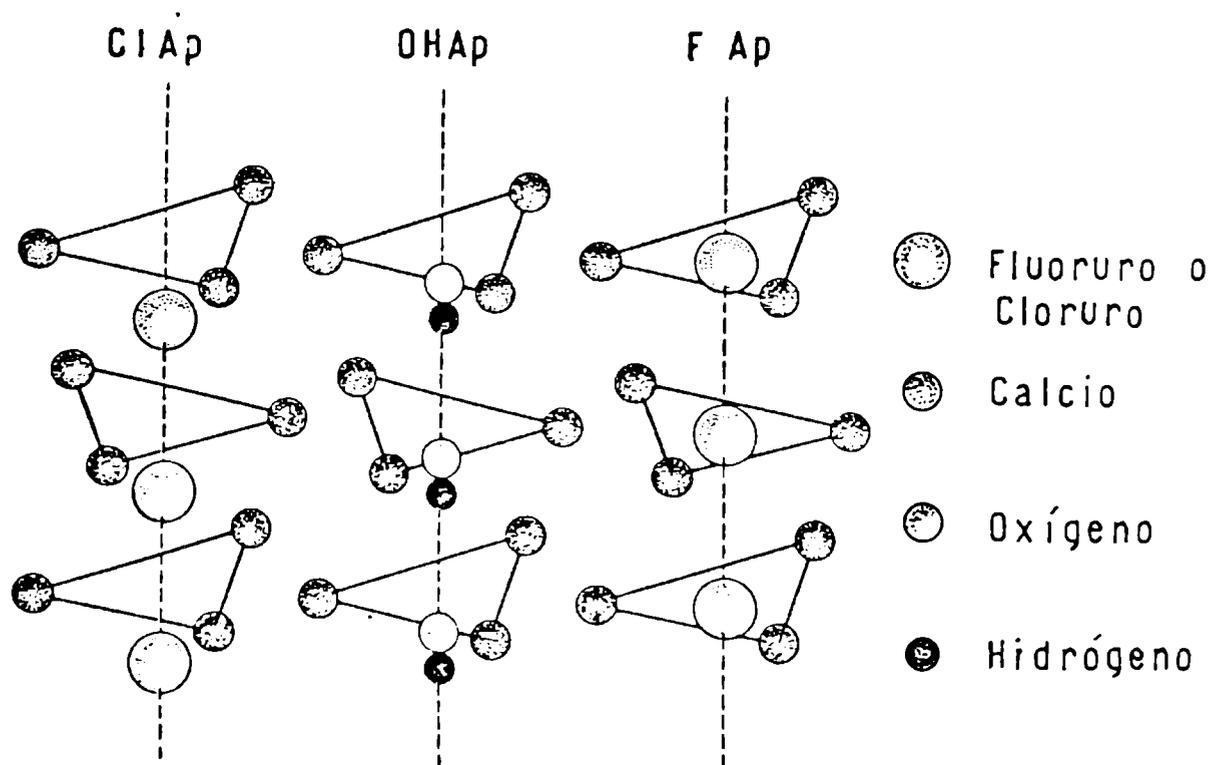


Fig. IV Estructuras parciales de cloroapatita, hidroxiapatita y fluoroapatita que muestran las pequeñas diferencias en las posiciones de F, OH y Cl.

3.2.3 *Hidroxiapatita*

Durante la primera refinación de la estructura cristalina de la $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ se partió de la suposición de que la estructura sería similar a la de la fluoroapatita, es decir, con el oxígeno del grupo OH^- ubicado exactamente en el plano de los "triángulos" de calcio (104). Estudios subsecuentes, por difracción de neutrones, mostraron empero, que este oxígeno oxhidrílico estaba débilmente desplazado, ya sea hacia arriba o hacia abajo de ese plano, con un parámetro $z = 1/4 \pm 0,054$ (66). Al mismo tiempo se postuló que para evitar contactos entre átomos muy próximos, todos los oxhidrilos ubicados sobre el eje senario deberían apuntar en la misma dirección. Esto es, la secuencia de átomos debería ser OHOHOHOHOH, etc. El grupo espacial de esta apatita será, consecuentemente, $P6_3$.

Es probable que la hidroxiapatita perfectamente estequiométrica y libre de fluoruro sea también monoclinica como la cloroapatita, dado que en ella puede producirse también una distribución ordenada de OH^- a lo largo del eje cristalográfico principal (42). El hecho de que hasta ahora esta posibilidad no haya sido confirmada experimentalmente, se debe casi seguramente a la dificultad en obtener una hidroxiapatita perfectamente estequiométrica.

3.2.4 *Diferencias estructurales y consecuencias*

De acuerdo a lo comentado hasta aquí, es evidente que las diferencias estructurales fundamentales entre las estructuras de los tres "modelos" analizadas, se encuentran en la posición del ion Y en la red.

Estas diferencias están claramente esquematizadas en la Figura IV. La consecuencia más importante a tener en cuenta en relación directa con estas pequeñas y sutiles diferencias estructurales es que el F^- está más próximo a los tres iones Ca^{2+} , en el "triángulo", que el OH^- y el Cl^- que están, progresivamente, más alejados de los cationes. Esto explica por que el enlace electrostático Ca-F es más fuerte que el Ca-OH

y éste, a su vez, más intenso que el Ca-Cl. Estas diferencias estructurales también afectan el comportamiento geométrico general de las tres fases, tal como ha sido discutido reiteradamente (véase, por ejemplo, 133), y permite establecer algunas correlaciones entre los parámetros cristalográficos de las tres celdas unitarias y la posición de los iones Y en la misma. Así, por ejemplo, se encuentra que al pasar de la fluoroapatita a la hidroxiapatita el parámetro c prácticamente no cambia, mientras que a aumenta un tanto. En cambio, al pasar de la hidroxi- a la cloro-apatita c disminuye un poco, pero a aumenta marcadamente (véase datos en Tablas V, VI y VII).

Estos resultados muestran también que la hidroxiapatita y la fluoroapatita son "modelos" de muy similar valor, al menos en lo que se refiere al estudio de problemas geométricos y estructurales asociados a los diferentes procesos sustitucionales de interés biológico que constituyen la parte esencial del presente trabajo.

3.3 SINTESIS DE LOS COMPUESTOS "MODELOS" UTILIZADOS

3.3.1 Síntesis de fluoroapatita

Esta fase fue preparada por reacción entre cantidades estequiométricas de CaHPO_4 , CaCO_3 y CaF_2 según la ecuación:

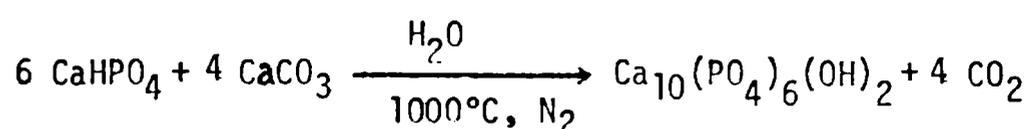


La mezcla de reactivos, en la proporción requerida, se colocó en un crisol de Pt y se calcinó en horno, al aire en forma lenta hasta llegar a 900°C. Una vez alcanzada esta temperatura se mantuvo el producto a esa temperatura durante 20 hs. Cada tres horas aproximadamente se interrumpió la calcinación y se dejó enfriar la muestra y una vez fría se procedió a su molienda para facilitar la homogeneización del producto de reacción. La fluoroapatita se presenta en forma de polvo microcristalino de color blanco.

3.3.2. Síntesis de hidroxiapatita

La preparación de esta apatita se llevó a cabo por dos métodos diferentes:

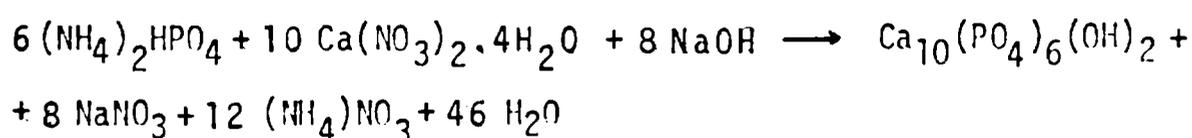
a. Por reacción en fase sólida según la técnica propuesta por Schaeken y colaboradores (111). La mezcla de CaHPO_4 , CaCO_3 según la siguiente ecuación:



es colocada en una navicilla de platino y calcinada en un horno eléctrico, bajo corriente de nitrógeno puro y húmedo (el N_2 se hace burbujear a través de una solución 2M de NaOH, mantenido a 0°C , con lo que se logra una presión de vapor de agua del orden de 4 mm de Hg y a una temperatura de 1000°C . A esta temperatura se llega mediante calentamiento lento y una vez alcanzada la misma, se dejó la mezcla durante cinco horas. Luego se interrumpió el calentamiento y se dejó enfriar. El producto se volvió a calcinar a la misma temperatura, previa molienda, durante tres horas más.

El producto así obtenido es un polvo cristalino de color blanco.

b. Por reacción de precipitación según el método de Hayek y Stadlmann (56). La reacción correspondiente a esta preparación es:



Y la técnica desarrollada es:

i. Se prepara una solución de fosfato monoácido de amonio disolviendo 7,9 gr de sal en un Vf = 160 ml de agua destilada, previo agregado de NH_4OH para llevar la solución a $\text{pH} = 12$.

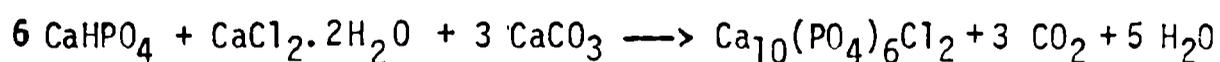
ii. Se prepara una solución de nitrato de calcio, disolviendo 23,6 gr de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en un Vf = 60 ml, llevando la solución a $\text{pH} = 12$, con agregado de NH_4OH .

iii. Se vierte luego lentamente y agitando la solución i) sobre ii) y se calienta la solución resultante hasta llegar a ebullición, manteniendo esta por el término de 10 minutos aproximadamente.

iv. Se filtra el precipitado (hidroxiapatita) y se lava con H₂O tibia y a continuación se calienta en estufa a 250°C. Luego se lleva a 800°C, para obtener una mayor cristalinidad de la muestra. El polvo cristalino que se obtiene es de las mismas características que el obtenido por reacción en fase sólida.

3.3.3. Síntesis de cloroapatita

Esta fase fue sintetizada según la siguiente reacción química:



Mezclando homogéneamente las cantidades necesarias según la ecuación indicada, se procedió a la calcinación en una mufla al aire hasta llegar lentamente a una temperatura de 900°C. La calcinación se prolongó por espacio de 26 hs con interrupciones cada tres horas para proceder a la molienda del producto enfriado. La cloroapatita así obtenida es cristalina y de color blanco.

3.4 CARACTERIZACION CRISTALOGRAFICA

En las Figuras V, VI y VII se reproducen los diagramas de polvo de las tres fases y en las Tablas V, VI y VII se presentan los datos correspondientes a las distancias interplanares observadas y calculadas así como el indiciado de cada reflexión y la intensidad relativa de las mismas. Al pie de la Tabla se adjuntan los datos correspondientes a los parámetros cristalográficos de las celdas hexagonales calculadas por nosotros, así como las encontradas en la literatura (80, 79, 78). Como se puede apreciar, existe una buena concordancia entre nuestros datos y los previamente publicados.

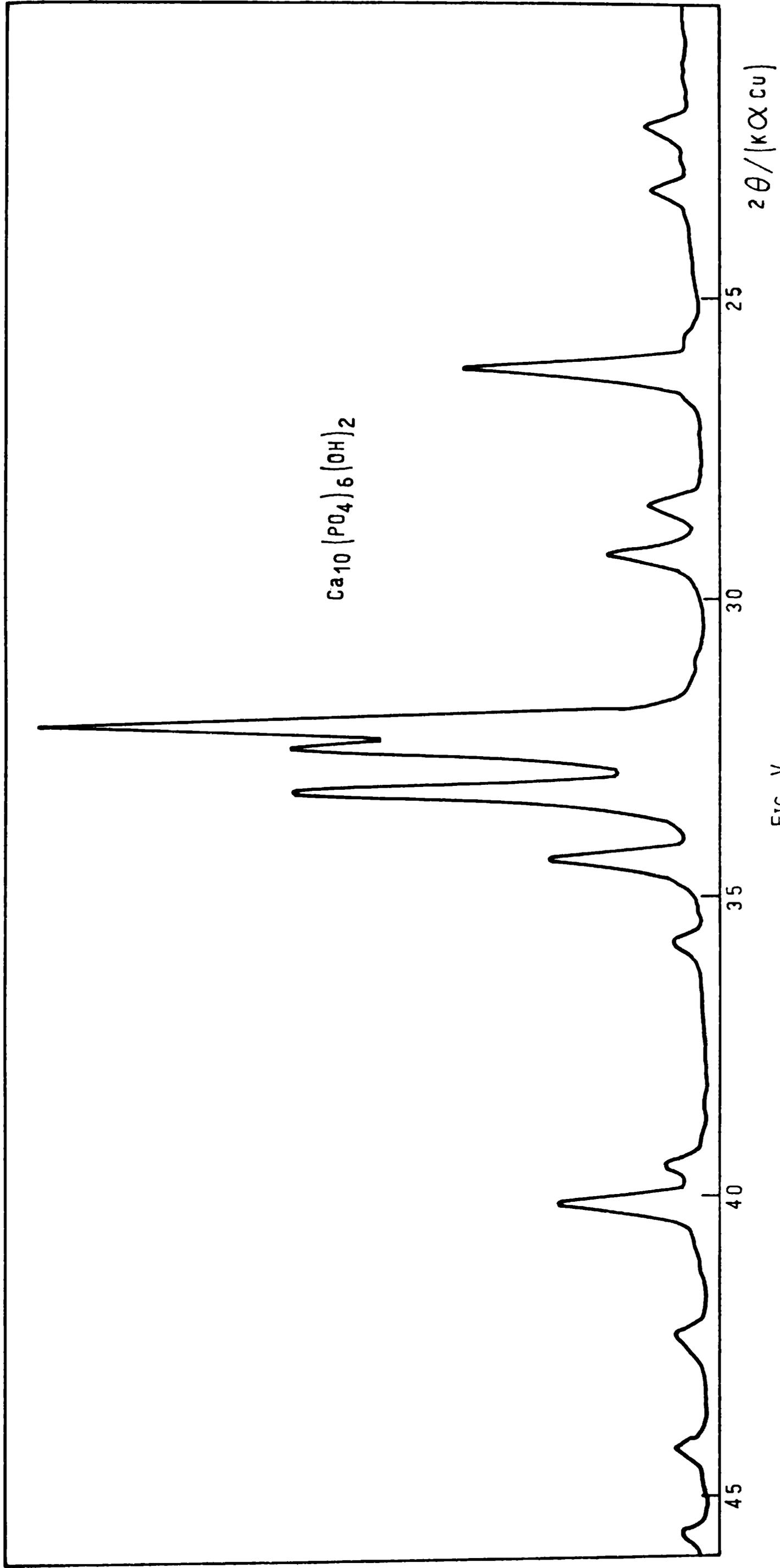


FIG. V

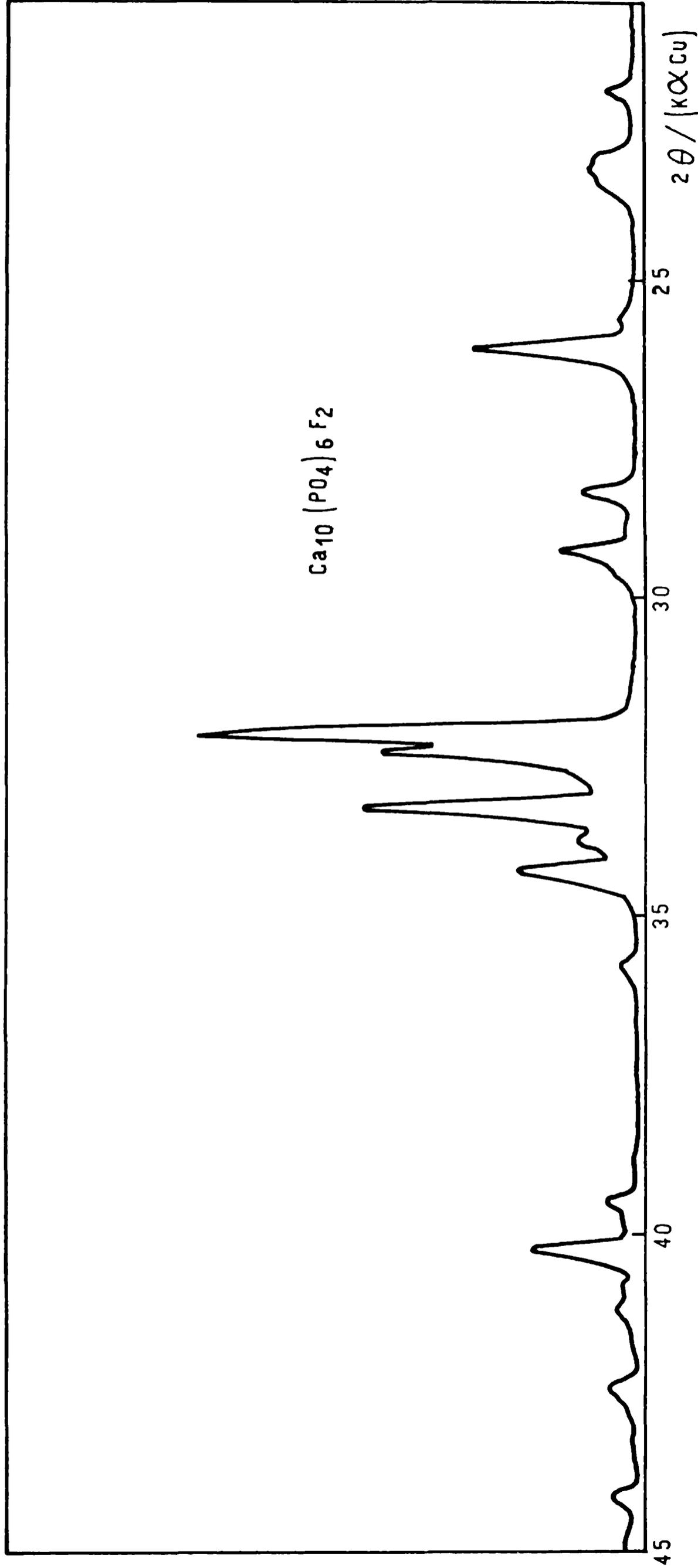


FIG. VI

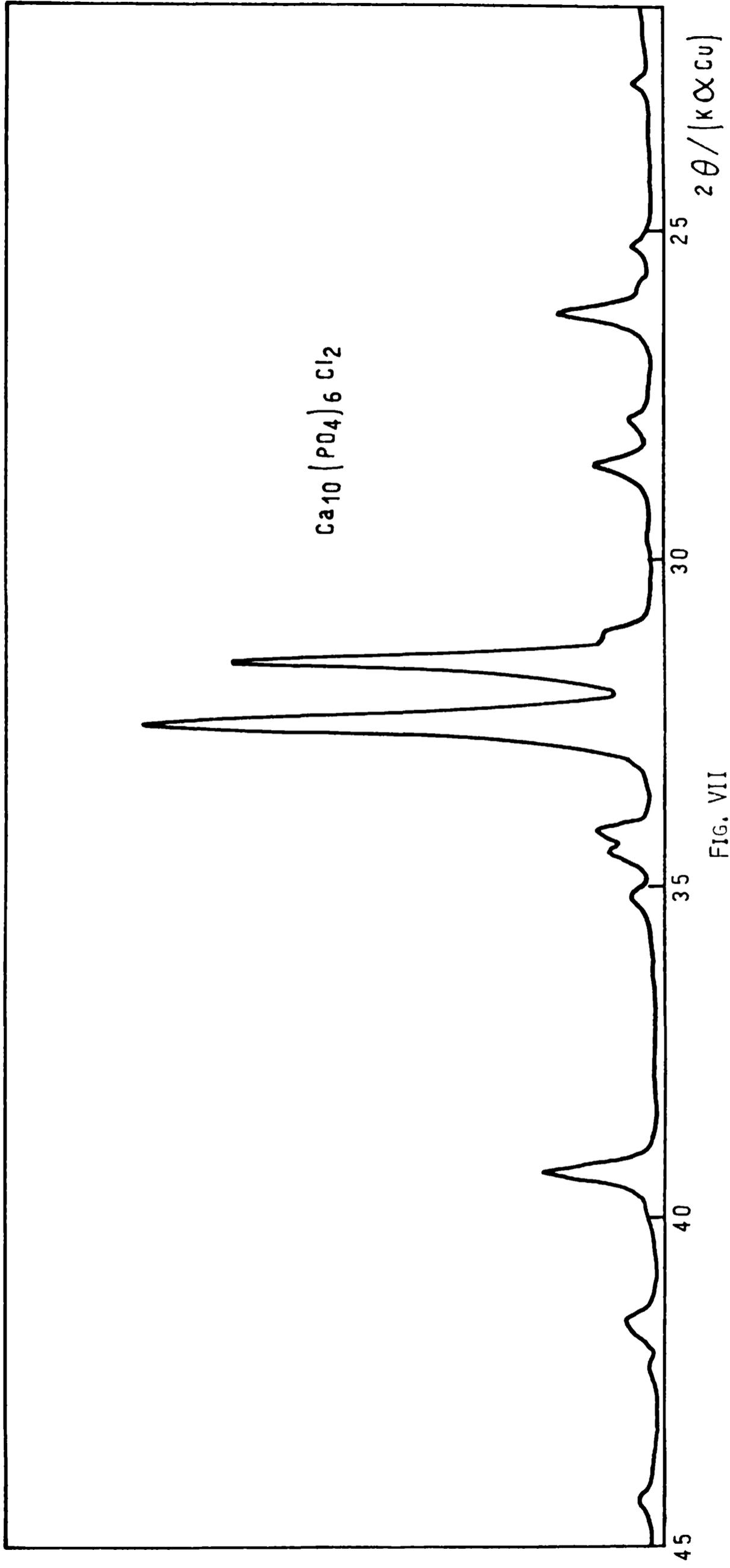


FIG. VII

TABLA V
 DATOS CRISTALOGRAFICOS DE $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
 RADIACION USADA: K_{α} DEL Cu (FILTRADA CON Ni)
 ANGULO (2θ) BARRIDO: $15^{\circ} - 50^{\circ}$

h k l	d obs.	d calc.	I/I ₀ .
200	4.09	4.08	12
111	3.89	3.89	10
201	3.52	3.51	6
002	3.45	3.44	38
102	3.17	3.17	12
210	3.08	3.08	17
211	2.810	2.814	100
112	2.780	2.778	64
300	2.718	2.720	63
202	2.629	2.630	26
301	2.529	2.529	9
{212			
{003	2.298	2.296	9
310	2.262	2.263	25
311	2.151	2.150	9
113	2.062	2.062	8
203	1.999	1.999	7
222	1.943	1.943	39
312	1.892	1.891	15
320	1.873	1.872	7
213	1.840	1.840	46
321	1.806	1.806	21
410	1.779	1.781	17
{402	1.754	1.754	18
{303			
004	1.719	1.720	21

TABLA V (cont'n.)

DATOS CRISTALOGRAFICOS DE $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
RADIACION USADA: K_{α} DEL Cu (FILTRADA CON Ni)
ANGULO (2θ) BARRIDO: $15^{\circ} - 50^{\circ}$

PARAMETROS CRISTALINOS

Nuestros

$$a = 9.42 (1) \text{ \AA}$$

$$c = 6.88 (1) \text{ \AA}$$

Publicados (80)

$$a = 9.42 \text{ \AA}$$

$$c = 6.88 \text{ \AA}$$

TABLA VI

DATOS CRISTALOGRAFICOS DE $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$
 RADIACION USADA: K_{α} DEL Cu (FILTRADA CON Ni)
 ANGULO (2θ) BARRIDO = 15° - 50°

h k l	d obs.	d calc.	I/I _o .
200	4.07	4.06	8
111	3.88	3.87	11
201	3.50	3.50	6
002	3.44	3.44	38
102	3.17	3.17	14
210	3.07	3.07	19
211	2.799	2.801	100
112	2.767	2.772	58
300	2.702	2.704	63
202	2.623	2.623	28
301	2.516	2.517	6
{003			
{212	2.287	2.289	8
310	2.249	2.250	22
221	2.218	2.217	6
311	2.137	2.139	8
302	2.096	2.126	3
113	2.059	2.059	7
400	2.034	2.028	6
203	1.998	1.996	6
222	1.935	1.936	34
312	1.884	1.883	19
320	1.861	1.861	7
213	1.835	1.836	39
321	1.796	1.797	20
410	1.770	1.770	19

TABLA VI "cont).

DATOS CRISTALOGRAFICOS DE $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$
 RADIACION USADA: K_{α} DEL Cu (FILTRADA CON Ni)
 ANGULO (2θ) BARRIDO = $15^{\circ} = 50^{\circ}$

h k l	d obs.	d calc.	I/I _o .
{303			
{402	1.746	1.747	18
004	1.719	1.719	20

PARAMETROS CRISTALINOSNuestros

a = 9.37 (1) Å
 c = 6.88 (1) Å

Publicados (79)

a = 9.368 Å
 c = 6.884 Å

TABLA VII

DATOS CRISTALOGRAFICOS DE $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$
 RADIACION USADA: K_{α} DEL Cu (FILTRADA CON Ni)
 ANGULO (2θ) BARRIDO = 20° - 50°

h k l	d obs.	d calc.	I/Io.
111	3.93	3.92	3
201	3.55	3.54	4
002	3.42	3.38	19
{210	3.14	3.14	12
}102			
211	2.849	2.851	82
{300	2.769	2.772	100
}112			
202	2.633	2.624	11
301	2.562	2.565	5
{310	2.299	2.303	22
}212			
{311	2.178	2.176	7
}103			
302	2.146	2.144	1
401	1.991	1.988	2
222	1.955	1.958	26
312	1.903	1.906	10
{321	1.834	1.832	26
}213			

PARAMETROS CRISTALINOS

Nuestros

$$a = 9.60 (1) \text{ \AA}$$

$$c = 6.76 (1) \text{ \AA}$$

Publicados (78)

$$a = 9.628 \text{ \AA}$$

$$c = 6.764 \text{ \AA}$$

3.5 ANALISIS DE LOS ESPECTROS VIBRACIONALES DE LOS TRES "MODELOS"

3.5.1. *Importancia del estudio vibracional*

El estudio de los aspectos vibracionales de estos modelos, es de suma importancia, ya que en base a ellos es posible extraer conclusiones acerca de los siguientes aspectos:

- . Las modificaciones en la fuerza del enlace P-O del grupo fosfato que puede traer aparejada la presencia de otros cationes divalentes como: Sr, Be, Mg, Cd, Mg, Co y Ni en reemplazo de los iones Ca de la red. Algunos de los cationes juegan un rol muy importante en el proceso de formación y estabilización de los tejidos duros.

- . Las modificaciones en las vibraciones internas del anión fosfato cuando están presentes en la red distintas concentraciones de otros aniones tetraédricos de igual o diferente carga tales como SO_4^{2-} , VO_4^{3-} o cuando se tienen apatitas parcialmente sustituidas del tipo $Ca_{10}(PO_4)_6X_xY_y$.

- . La posibilidad de incorporación de otros polianiones en bajas concentraciones, habitualmente no detectables por difracción de rayos X.

- . El eventual efecto que los diversos procesos sustitucionales tienen sobre el grupo (OH) y sobre los puentes de hidrógeno en el caso de las hidroxiapatitas.

3.5.2. *Discusión y asignación de bandas en los tres "modelos"*

Para la interpretación de los espectros vibracionales de sólidos, se requiere el conocimiento de la simetría del ion en el cristal, ya que las interacciones que los iones experimentan afectan al potencial molecular y por lo tanto los modos de vibración también serán modificados. Es decir, que en el espectro IR y Raman sufrirán cambios con respecto a las vibraciones que se predicen para el ion "libre".

Los métodos utilizados para realizar este análisis son dos: a) el desarrollado por Halford (53) y que se conoce con el nombre de aná-

lisis por simetría de los sitios ("site symmetry analysis") y b) el análisis del grupo factor ("factor group analysis") desarrollado por Bhagavantam y Venkatarayudu (22, 23).

En ambos métodos es imprescindible conocer el grupo espacial del cristal estudiado, información que se obtiene del análisis de la estructura del cristal por difracción de rayos X.

El primer método considera el problema desde el punto de vista estático, ya que sólo se interesa por la simetría real de las posiciones que ocupan los iones en la celda unitaria del cristal y considera que no existen interacciones entre las distintas especies presentes en la celda. Normalmente, en esas condiciones se observa una disminución de la simetría del anión con respecto a la que es característica para el anión libre. La reducción en la simetría trae aparejados dos cambios fundamentales en los espectros vibracionales con respecto al del ion libre: se pueden violar las reglas de selección, de tal forma que modos que son originalmente inactivos, pueden resultar activados en el espectro del sólido y por otra parte pueden producirse remociones parciales o totales de la degeneración de modos originalmente degenerados.

Para la aplicación de este método es necesario conocer para establecer las nuevas reglas de selección, el grupo espacial al cual pertenece el cristal y el número de iones presentes en la celda unidad. Conociendo esto se puede determinar cual es el sitio de simetría que ocupa cada especie, mediante las tablas de Halford (53) o por medio de las tablas internacionales de cristalografía (61). Además, debe cumplirse que el ion considerado ocupe un sitio de simetría que sea subgrupo de su grupo puntal y, además, que el sitio a ocupar quede totalmente lleno. Una vez determinada la simetría del anión en el cristal y haciendo uso de las tablas de caracteres (107), para los distintos grupos puntuales, se deducen cuáles son las nuevas reglas de selección para las vibraciones en el cristal y se predicen cuantas bandas podrán observarse en el espectro.

El segundo de los análisis, el del grupo factor, considera que las vibraciones que se observan en el espectro vibracional resultan del mo-

vimiento de todos los iones de la celda unidad (efectos dinámicos) y no de las vibraciones aisladas de los iones individuales. En este método se considera que no existen vibraciones en fase, de modo que si cada ion da origen a n bandas de absorción y si en la celda unitaria hay N moléculas, el número total de bandas será nN . Si se tuvieran en cuenta sólo los efectos estáticos el valor de la frecuencia observada en el espectro, será el valor medio de las nN componentes. En general, es difícil delimitar ambos efectos (estático y dinámico) cuando se estudia un espectro ya que los dos pueden manifestarse en forma conjunta. Además, los espectros de sólidos suelen presentar bandas relativamente anchas, las que por ende suelen enmascarar pequeños desdoblamientos ocasionados por efectos dinámicos. En general, la inspección preliminar de los espectros permite seleccionar el criterio de interpretación más adecuado en cada caso.

A continuación se analizarán los espectros de los "modelos" en base al análisis por simetría de los sitios que es el método que se ha utilizado en este trabajo, aunque además, y por razones de complementación, se incluye también el diagrama de correlación del tratamiento por grupo factor.

3.5.2.a. *Discusión y asignación de bandas en el espectro IR de la hidroxiapatita*

En la Figura VIII se reproduce el espectro IR de este modelo, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ que fue registrado desde 4000 a 200 cm^{-1} . Los iones PO_4^{3-} en la hidroxiapatita ocupan las posiciones generales C_1 . Como se ve claramente en la Tabla VIII, todas las degeneraciones son removidas cuando el ion fosfato posee simetría C_1 como en este caso. De acuerdo con el diagrama de correlación (Tabla VIII), todos los modos de vibración interna del anión son activos en IR y son de la misma especie A. Por lo tanto, deberían observarse nueve bandas en el espectro. Claramente se observa una banda aguda, pero débil, en 962 cm^{-1} que es atribuida al modo normalmente inactivo en IR, el estiramiento simétrico

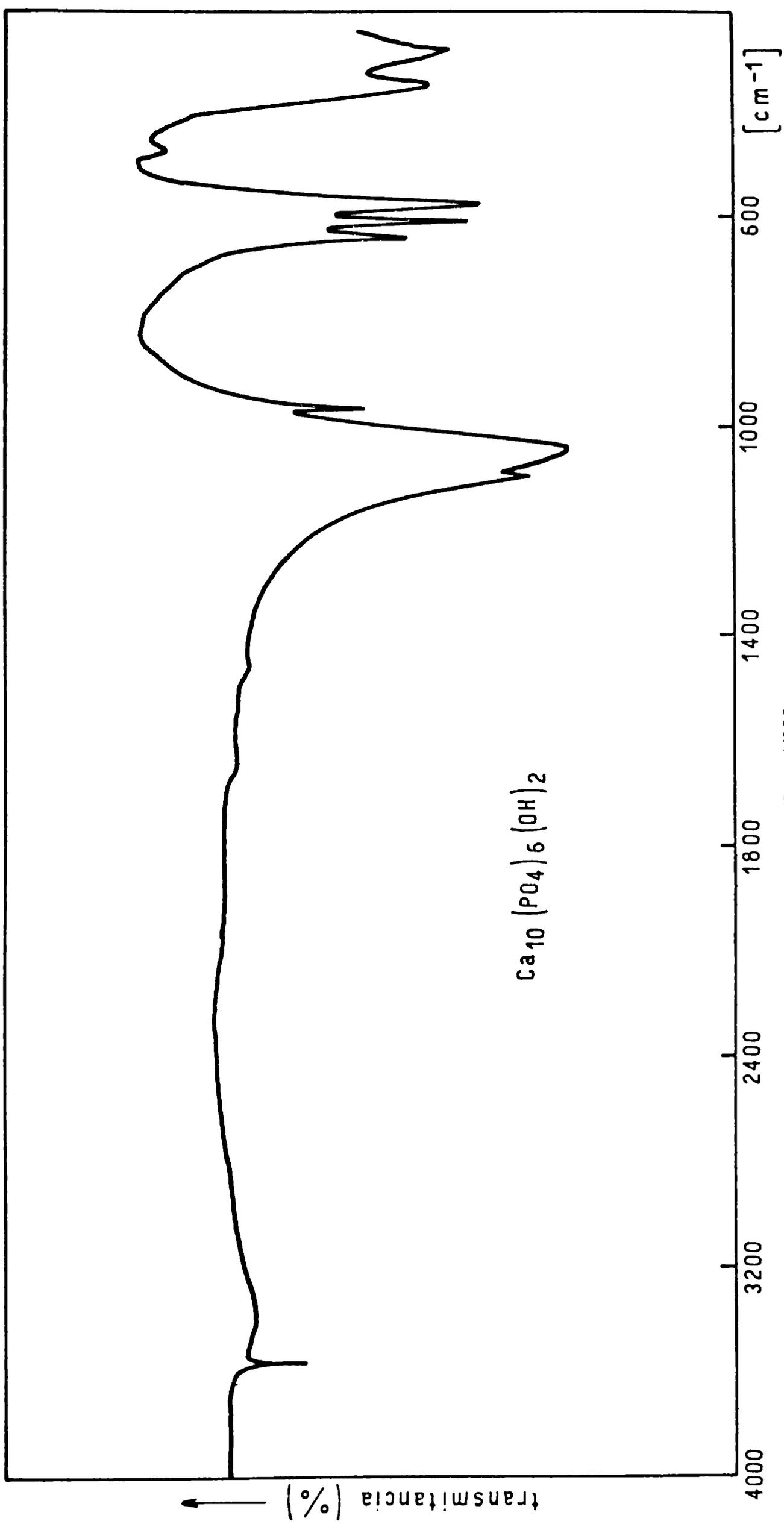


FIG. VIII

TABLA VIII

CORRELACION ENTRE GRUPO PUNTUAL, SITIO DE SIMETRIA
Y GRUPO FACTOR PARA HIDROXIAPATITA

Ion Libre	Sitio de Simetría	Grupo puntual
T_d	C_1	C_6
A_1	$(9)\underline{A}$	$\underline{9A}$
E		$9B$
$\underline{F_2}$		$\underline{9E_1}$
$\underline{F_2}$		$\underline{9E_2}$

Las especies del ion libre T_d corresponden a las siguientes vibraciones:

A_1 al modo ν_1

E al modo ν_2

F_2 al modo ν_3 y al modo ν_4

Las especies subrayadas son las que presentan actividad en IR.

P-0, es decir, el modo ν_1 . Esta asignación concuerda con las observadas para numerosos otros fosfatos cristalinos medidos por espectroscopía Raman en solución acuosa (29, 107). La banda intensa centrada en 1048 cm^{-1} y la banda débil ubicada en 1098 cm^{-1} se asignan a dos de las componentes del modo ν_3 , que corresponde a la vibración antisimétrica P-0. El doblete intenso y definido ubicado en 600 cm^{-1} aproximadamente ($576, 608 \text{ cm}^{-1}$) es atribuido a dos de las componentes del modo triplemente degenerado ν_4 que corresponde a la deformación antisimétrica O-P-0. La banda débil en 479 cm^{-1} corresponde al modo ν_2 , deformación simétrica O-P-0 que normalmente es inactiva en IR. Esta última asignación también está basada en datos de Raman (29). Las bandas débiles en 348 y 282 cm^{-1} pueden ser atribuidas a modos de red.

Del espectro nos resta, pues, la asignación de dos bandas ubicadas en 3572 cm^{-1} y otra en la zona de bajas frecuencias, 630 cm^{-1} . La primera, fina y débil, corresponde al estiramiento del grupo OH (49, 52). La posición de este modo respecto al encontrado en el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($\nu_s = 3644$) (28), nos indica la existencia de un enlace hidrógeno lineal entre el grupo OH y uno de los oxígenos vecinos de los grupos PO_4^{3-} , el cual implica un debilitamiento del enlace OH y por ende una disminución de la frecuencia asociada a esta vibración. La banda de media intensidad ubicada en 630 cm^{-1} está asociada al modo libracional del grupo OH (49, 52). Estudios por difracción de neutrones (66) mostraron que el átomo de hidrógeno del grupo OH no está localizado y esto demuestra la presencia de este movimiento libracional. Esta asignación está sustentada por estudios en hidróxidos alcalinos y alcalinos térreos tales como los de Mg, Ca y Li (27, 32, 87), donde los iones OH son totalmente independientes y los valores de la frecuencia asociada a la libración son menores que en la hidroxiapatita lo que sugiere que el enlace hidrógeno produce una contribución importante a la constante de fuerza libracional. Otra evidencia que sustenta esta asignación es provista por el espectro IR de la fluoroapatita en la cual no existen grupos OH y por lo tanto, no se observa absorción en los 630 cm^{-1} . La hidroxiapatita ha sido objeto de estudios vibracionales sumamente detallados (3, 49, 76) de manera

que no es necesario profundizar esta discusión ya que sólo nos interesa la asignación básica para utilizarla en las discusiones posteriores.

3.5.2.b. *Discusión y asignación de bandas en el espectro IR de la fluoroapatita*

En la fluoroapatita, con grupo espacial $P6_3/m$ y $Z = 1$, el ion PO_4^{3-} reduce su simetría de T_d a C_s . El diagrama de correlación nos muestra (Tabla IX) que todas las degeneraciones son también aquí removidas y por lo tanto se pueden observar nueve bandas de absorción en el espectro IR, seis de las cuales son especies A' y tres son A'' . El aspecto general del espectro es muy similar al de hidroxapatita y las asignaciones son semejantes. En la Figura IX se reproduce el espectro obtenido por nosotros desde 1400 cm^{-1} a 400 cm^{-1} . Las bandas de absorción intensas en 985 cm^{-1} y 1050 cm^{-1} y la de intensidad media en 1095 cm^{-1} son asignables a las tres componentes de ν_3 . La banda débil y fina en 963 cm^{-1} corresponde a la vibración simétrica ν_1 . Las dos bandas intensas (602 y 575 cm^{-1}) y una débil inflexión en 570 cm^{-1} son asignables a las componentes que aparecen en la remoción de la degeneración del modo ν_4 o sea la vibración de deformación antisimétrica. Nos resta la banda centrada en 473 cm^{-1} que corresponde a la vibración de deformación simétrica ν_2 .

También este espectro ha sido anteriormente objeto de estudios detallados por parte de diversos autores (3, 67, 76) lo que nos exime de una profundización mayor.

3.5.2.c. *Discusión y asignación de bandas en el espectro IR de la cloroapatita*

Considerando a la cloroapatita como una fase pseudo hexagonal, los sitios ocupados por iones PO_4^{3-} son al igual que en la fluoroapatita C_s . De esta manera le corresponde el mismo diagrama de correlación que a aquélla (Tabla IX).

El espectro IR de esta fase se reproduce en la Figura X. En la

TABLA IX

CORRELACION ENTRE GRUPO PUNTUAL, SITIO DE SIMETRIA
Y GRUPO FACTOR PARA FLUOROAPATITA

Ion Libre	Sitio de simetría	Grupo puntual
T_d	C_s	C_{6h}
A_1	$(6)\underline{A}'$	$6A_g$
E		$3B_g$
E	$(3)\underline{A}''$	$3E_{1g}$
F_2		$6E_{2g}$
F_2	$(6)\underline{A}'$	$3A_u$
F_2		$6B_u$
F_2	$(3)\underline{A}''$	$6E_{1u}$
F_2		$3E_{2u}$

Las especies del ion libre T_d corresponden a las siguientes vibraciones:

A_1 , al modo ν_1

E , al modo ν_2

F_2 al modo ν_3 y al modo ν_4

Las especies subrayadas son las que presentan actividad en IR.

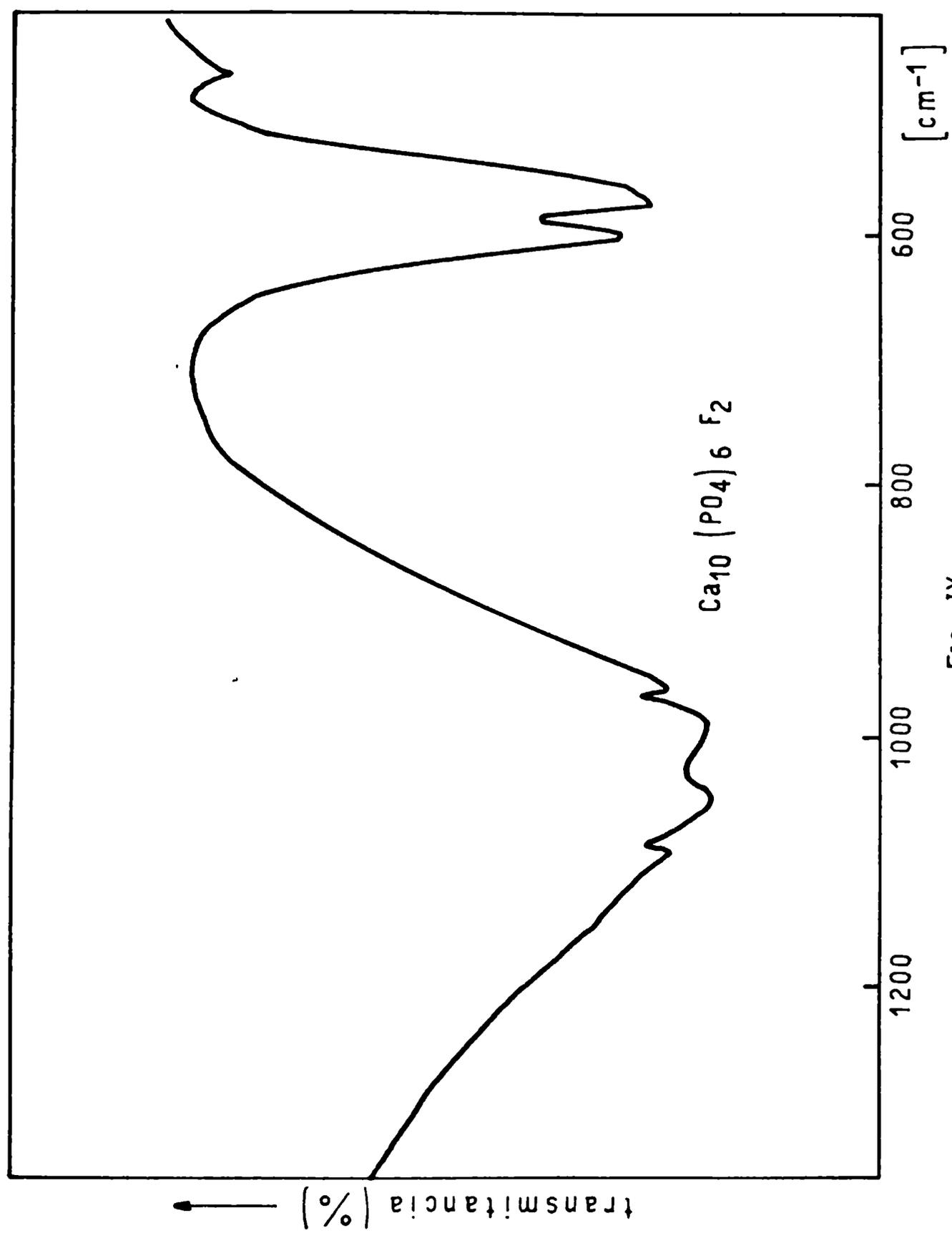


FIG. IX

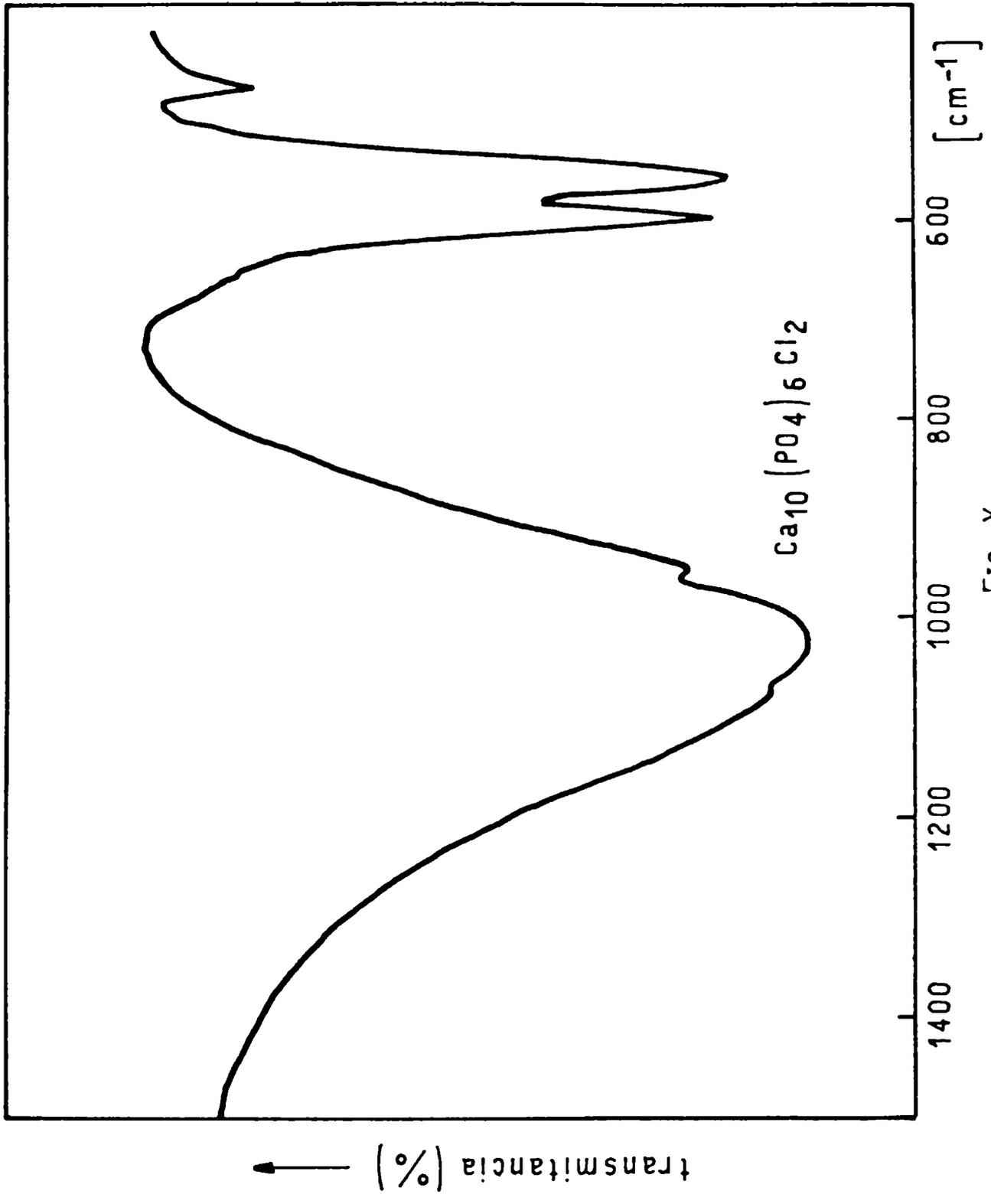


FIG. X

zona de los estiramientos de valencia, se define una banda ancha e intensa en 1040 cm^{-1} y una inflexión en 1079 cm^{-1} . Estas dos bandas están asociadas al estiramiento antisimétrico P-O (ν_3). La banda débil centrada en 960 cm^{-1} es la perteneciente al estiramiento simétrico P-O (ν_1). En la zona de las deformaciones tenemos un doblete (605 y 570 cm^{-1}) mucho más definido y más intenso que en el caso de la fluorapatita, relacionados con la deformación antisimétrica O-P-O (ν_4). La banda aguda centrada en 472 cm^{-1} es asignable a la deformación simétrica O-P-O (ν_2).

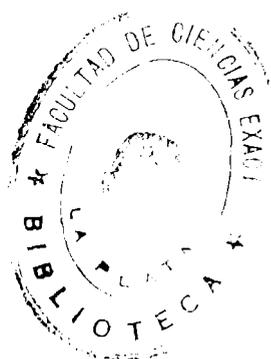
3.5.3. *Influencia de los cationes sobre las vibraciones internas del grupo PO_4^{3-} en las redes apatíticas*

Para series de sustancias isotópicas con el mismo anión, pero diferentes cationes, se ha podido observar, frecuentemente, un pequeño, pero significativo corrimiento de las frecuencias vibracionales del oxoanión considerado (90). Como las redes cristalinas son idénticas, estos corrimientos dependen fundamentalmente de la naturaleza y características de los cationes presentes en ellas. Numerosos trabajos trataron de determinar que propiedades de los cationes eran la causa de esta dependencia. Diversos factores se han analizado detalladamente en este contexto, tales como: masa, radio, carga formal y electronegatividad del catión.

Estudios sistemáticos y continuados en torno a este problema, realizados en nuestro laboratorio, han llevado a concluir que uno de los factores que influye marcadamente, es el poder polarizante de los cationes. Esto es razonable, ya que la interacción entre el catión y el anión es mayor cuando el poder polarizante del catión aumenta. Esta interacción lleva naturalmente a un debilitamiento de los enlaces en el oxoanión y por ende, las frecuencias de vibración del mismo se encontrarán desplazadas hacia menores números de onda con el incremento del poder polarizante del catión.

En el caso particular de numerosas apatitas, se pudo observar ya, que este factor tiene también una importancia apreciable. Así, en las

vanadato-apatitas del tipo $M_{10}(VO_4)_6X_2$ previamente investigadas en el laboratorio (9, 12), se encontró que para un dado anión halogenuro las frecuencias vibracionales del oxoanión VO_4^{3-} decrecen en el orden $Ca(II) > Sr(II) > Ba(II)$. Este mismo efecto fue encontrado en las arseniato-apatitas del tipo $M_{10}(AsO_4)X_2$ (84), y en las fosfato-apatitas del tipo $M_{10}(PO_4)_6X_2$ (67). Resultados semejantes fueron hallados por nosotros en el caso de las apatitas mixtas que hemos estudiado en este trabajo, como se comentará en los capítulos respectivos.



SEGUNDA PARTE

ESTUDIOS DE SUSTITUCIONES EN
LOS SITIOS ANIONICOS

CAPITULO 1

SUSTITUCION DEL ANION FOSFATO POR SULFATO

Como ya hemos mencionado anteriormente, la estructura de la apatita presenta la posibilidad de una gran variedad de sustituciones, dando lugar a compuestos de diferente composición y estequiometría, en los que, a pesar de ello, se mantiene la estructura básica de la red apatítica. Debido a esta variedad de posibilidades que la apatita ofrece, uno de los tópicos que nos interesó estudiar en primer lugar, fue la sustitución del anión fosfato por otro de diferente carga para analizar los efectos que esta sustitución trae aparejada sobre el comportamiento estructural y espectroscópico. Para ello se decidió estudiar la incorporación de iones sulfato en los sitios habitualmente ocupados por los fosfatos, en la red de la fluoroapatita. Obviamente, esta sustitución del anión tetraédrico afecta también la composición catiónica y parte de los cationes Ca^{2+} deben ser reemplazados por iones Na^+ .

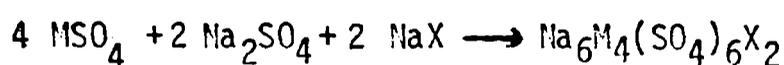
1.1 COMPORTAMIENTO ESTRUCTURAL Y ESPECTROSCOPICO DE ALGUNAS SULFATO-APATITAS PURAS

Para entender mejor los efectos de esta sustitución, nos pareció conveniente analizar previamente el comportamiento estructural y espectroscópico de algunas sulfato-apatitas puras. La revisión bibliográfica nos mostró que si bien el anión sulfato puede participar en procesos sustitucionales en la red de la apatita (35), sólo se conocía un número muy reducido de sulfato-apatitas puras de fórmula general $\text{A}_6\text{M}_4^{\text{I}}\text{M}_4^{\text{II}}(\text{SO}_4)_6\text{X}_2$ (36, 60, 68, 101, 126). Además, la literatura nos mostró que prácticamente no existía información sobre el comportamiento vibracional del oxoanión sulfato en este tipo de redes; es por ello que

se realizó la síntesis y el análisis vibracional de las siguientes fases:

$\text{Na}_6\text{Ca}_4(\text{SO}_4)_6\text{Cl}_2$	A
$\text{Na}_6\text{Cd}_4(\text{SO}_4)_6\text{Cl}_2$	B
$\text{Na}_6\text{Pb}_4(\text{SO}_4)_6\text{Cl}_2$	C
$\text{K}_6\text{Sn}_4(\text{SO}_4)_6\text{Cl}_2$	D
$\text{Na}_6\text{Ca}_4(\text{SO}_4)_6\text{F}_2$	E

Las muestras A, B, C y E fueron preparados por reacción en fase sólida, de cantidades estequiométricas de los correspondientes sulfatos de metales divalentes, sulfato de sodio anhidro y cloruro o fluoruro de sodio, al aire y a 500°C.



M = Cd, Pb y Ca

X = Cl o F

Las mezclas fueron calcinadas en una mufla durante aproximadamente 60-70 hs a 500°C con moliendas intermedias que se realizaron cada tres hs (68).

La fase $\text{K}_6\text{Sn}_4(\text{SO}_4)_6\text{Cl}_2$ fue preparada por reacción de precipitación de una solución acuosa de SnSO_4 (previamente sintetizada según la técnica de Donaldson (39)) con solución concentrada de KCl (60).

Todas estas fases fueron caracterizadas por medida de sus respectivos diagramas de polvo. En la Figura XI se muestra un diagrama típico para este tipo de fases, el que como se ve, presenta la distribución de líneas características de las apatitas.

Estas fases pueden cristalizar en el sistema hexagonal, siendo su posible grupo espacial $\text{P6}_3/\text{m}$ o P6_3 (60, 101). Esto significa que el ion sulfato en el cristal, puede ocupar sitios de simetría C_5 (si el grupo espacial es $\text{P6}_3/\text{m}$) o C_1 (si el grupo espacial es P6_3) (3, 76). El ion sulfato libre posee simetría tetraédrica y por consiguiente pertenece al grupo puntual Td. Por lo tanto, para interpretar el comportamiento del ión SO_4^{2-} en estas redes, resultan válidas también las correlaciones

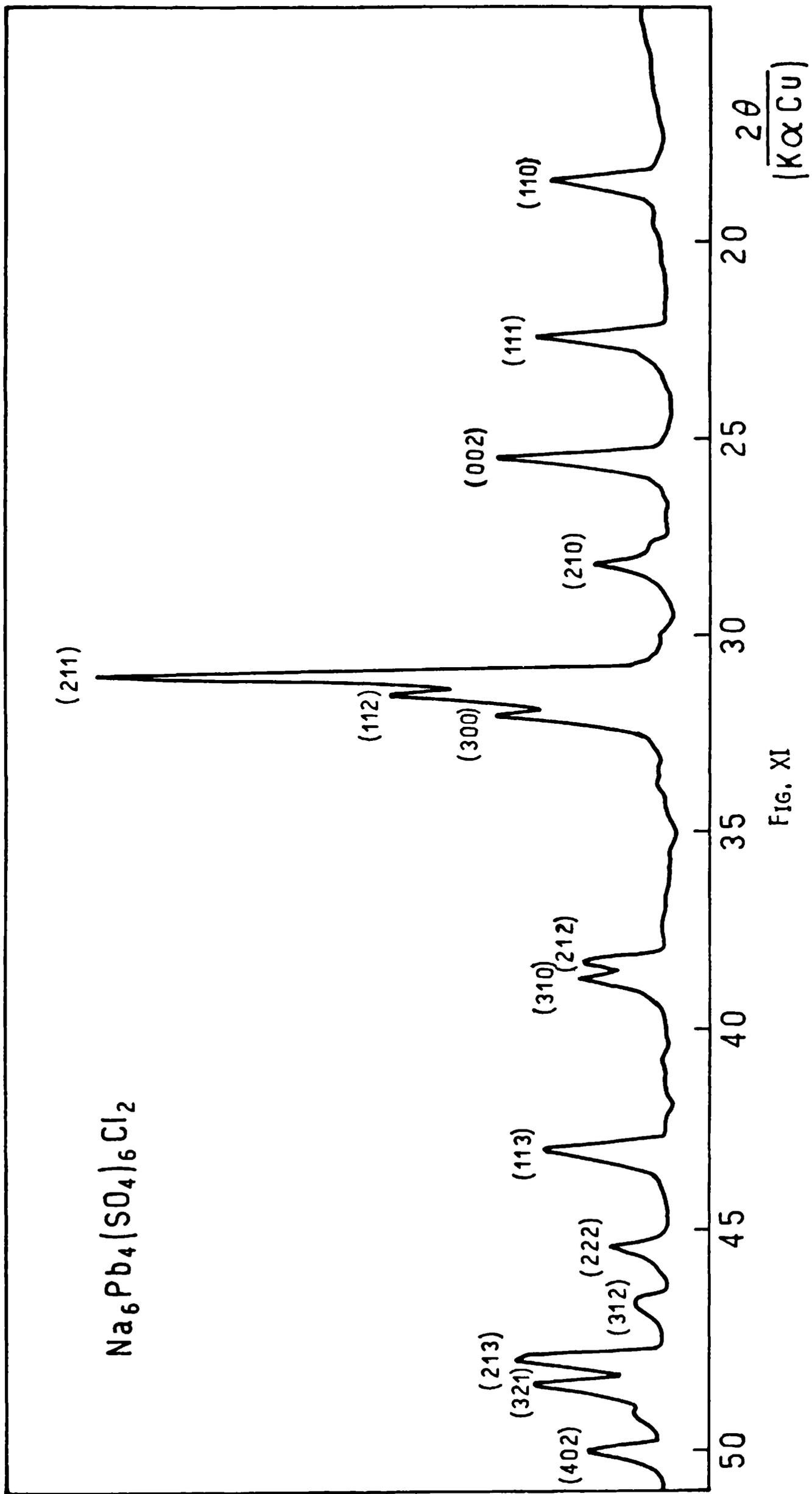


FIG. XI

presentadas en las Tablas VIII y IX de la primera parte.

El espectro IR del ion SO_4^{2-} "libre" presenta una banda en 1000-1200 cm^{-1} correspondiente al estiramiento antisimétrico S-O (ν_3) y una en la región entre 500-600 cm^{-1} correspondiente a la deformación antisimétrica (ν_4). Las bandas activas en Raman que completan el espectro, están: el estiramiento simétrico (ν_1) a 950 cm^{-1} y deformación simétrica (ν_2) entre 450 - 400 cm^{-1} (91).

En el caso en que el ion sulfato ocupa sitios de simetría C_5 o C_1 en el cristal, o sea, que ha disminuído la simetría del ion tetraédrico, el análisis por la simetría de los sitios predice como se vio, el desdoblamiento de todos los modos degenerados y además, la activación de modos prohibidos en infrarrojo.

Los espectros de IR de las sulfato-apatitas registradas son, en general, muy simples y todos los desdoblamientos predichos para las diferentes bandas no son observados en la mayoría de los casos. En la Tabla X se presenta la asignación detallada de las bandas del grupo SO_4^{2-} presente en estas fases.

Los espectros de IR de todos estos compuestos son muy similares, es por ello que hemos elegido el de una de las fases estudiadas (espectro de IR de $\text{Na}_6\text{Cd}_4(\text{SO}_4)_6\text{Cl}_2$) para hacer los comentarios generales de las mismas. Como se puede ver en la Figura XII, el espectro presenta en la zona de los estiramientos (región entre 1200-1000 cm^{-1}) una banda muy ancha y poco definida asignable al modo ν_3 y una banda muy débil en 986 cm^{-1} asignable al modo de vibración simétrica ν_1 . En la zona de bajas frecuencias podemos ver una banda muy intensa centrada en 619 cm^{-1} y una pequeña inflexión en 640 cm^{-1} asignable a dos de las tres componentes del modo ν_4 . En general, tanto éste como los otros espectros de sulfato-apatitas, se presentan relativamente mal definidos. En otras apatitas, si bien muchas veces no alcanzan a verse tampoco todas las bandas predichas por la teoría, la definición de las bandas espectrales es mucho más nítida (12, 67).

El espectro de IR de la fase $\text{K}_6\text{Sn}_4(\text{SO}_4)_6\text{Cl}_2$ (Figura XIII), está particularmente muy poco definido en la zona de los estiramientos y presen-

TABLA X
 ASIGNACION DE BANDAS PARA EL GRUPO SO_4^{2-}
 EN LAS SULFATO-APATITAS PURAS
 (valores en cm^{-1})

Compuesto	ν_3	ν_1	ν_4	ν_2
$\text{Na}_6\text{Cd}_4(\text{SO}_4)_6\text{Cl}_2$	1195 F 1103 mF	986 d	640 in 619 mF	?
$\text{Na}_6\text{Pb}_4(\text{SO}_4)_6\text{Cl}_2$	1185 in 1100 mF 1040 in	968 d	630 F 605 mF	460 m
$\text{K}_6\text{Sn}_4(\text{SO}_4)_6\text{Cl}_2$	1187 F, a 1125 F, a 1000 F, a	920 a	630 m 597 mF	460 f
$\text{Na}_6\text{Ca}_4(\text{SO}_4)_6\text{Cl}_2$	1150 in 1130 mF 1075 in	995 in	697 md 672 d 610 F	460 (?) md
$\text{Na}_6\text{Ca}_4(\text{SO}_4)_6\text{F}_2$	1180 in 1140 mF 1060 in	990 d	668 md 640 d 607 F	470 (?) md

mF = muy fuerte; F = fuerte; m = media; d = débil; md = muy débil;
 in = inflexión; a = ancha.

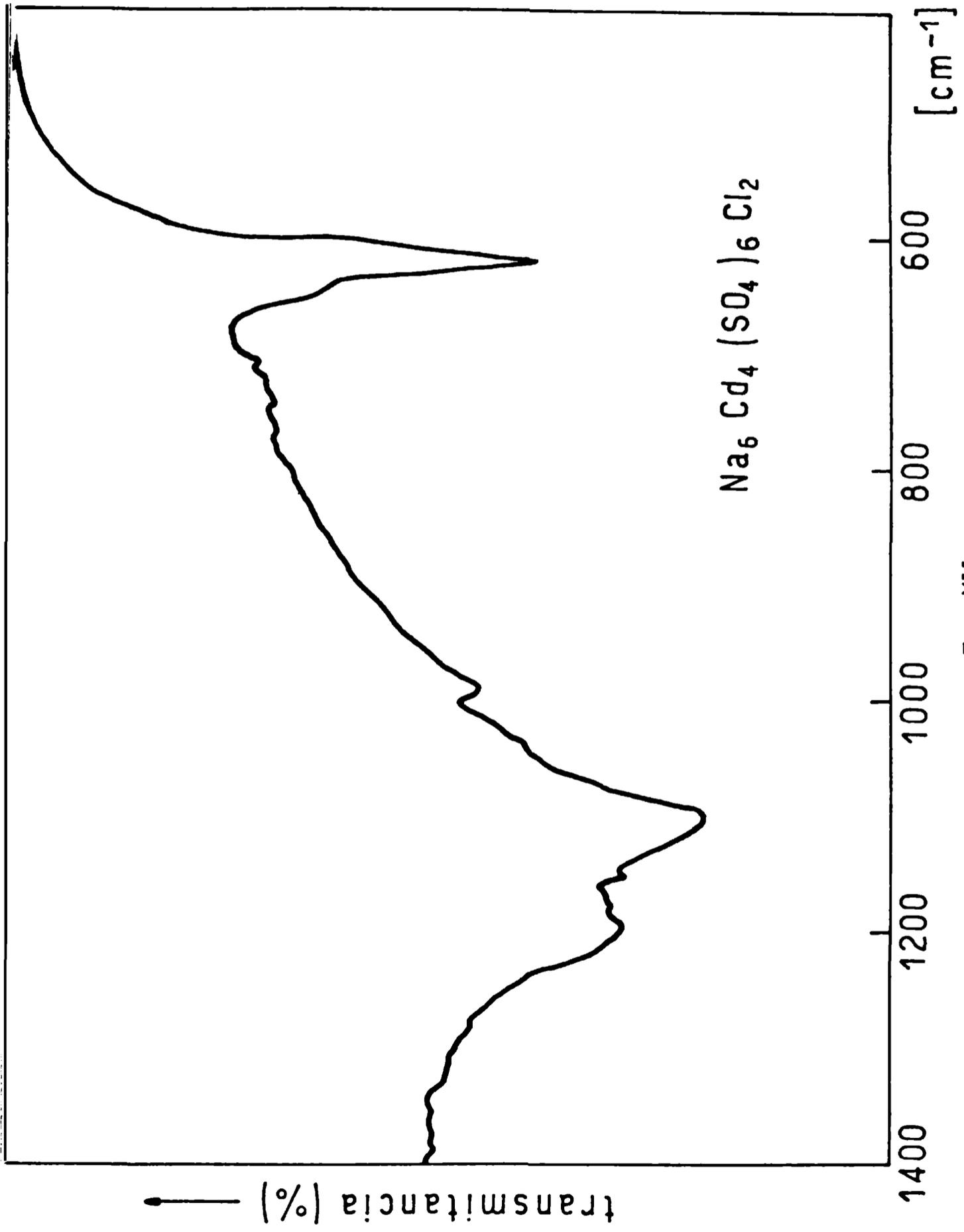


FIG. XII

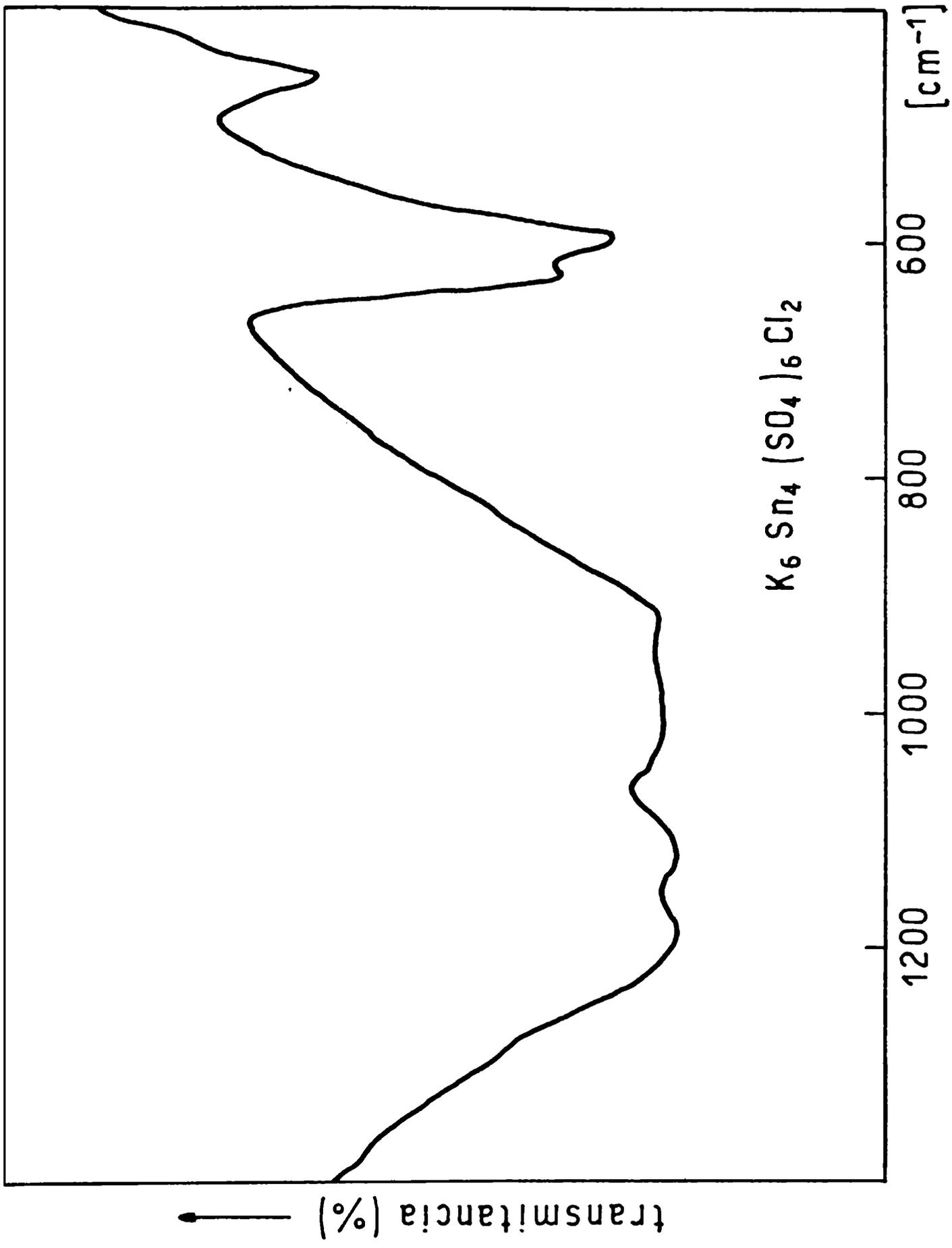


FIG. XIII

ta un conjunto de bandas anchas en la región entre 1250 y 850 cm^{-1} .

Del mismo modo, el espectro de IR de SnSO_4 como podemos ver en la Figura XIV presenta un aspecto similar. Howie y col. (60) han sugerido que en el caso de las sulfato-apatitas de Sn, puede ocurrir coordinación del Sn(II) por grupos sulfato. Si esta suposición es correcta, puede esperarse una interacción similar en el caso del sulfato simple, lo que permitiría explicar el ensanchamiento de la zona de estiramientos en ambos casos.

En la zona de las deformaciones de las sulfato-apatitas, sólo los dos compuestos de calcio, $\text{Na}_6\text{Ca}_4(\text{SO}_4)_6\text{Cl}_2$ y $\text{Na}_6\text{Ca}_4(\text{SO}_4)_6\text{F}_2$, presentan las tres componentes de la deformación antisimétrica (ν_4), como se puede apreciar en la Figura XV y XVI. Para $\text{Na}_6\text{Pb}_4(\text{SO}_4)_6\text{Cl}_2$ (Figura XVII) y $\text{K}_6\text{Sn}_4(\text{SO}_4)_6\text{Cl}_2$ (Figura XIII) sólo dos bandas, claramente definidas, pueden ser observadas. Mientras que en el caso del compuesto de Cd (Figura XII), en esta región aparece como se vio, una banda muy intensa y una débil inflexión. La deformación simétrica (ν_2) se puede observar sólo claramente en el caso de Pb y Sn apatitas, en todos los demás casos ha sido imposible ubicarlas con certeza. Este comportamiento es muy común ya que en el caso de numerosos sulfatos y fosfatos simples esta banda está normalmente ausente (59).

Comparando los valores de las vibraciones del anión sulfato libre ($\nu_1 = 983 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 450 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 1105 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_4 = 611 \text{ cm}^{-1}$) (91) con los encontrados para las sulfato-apatitas (Tabla X) vemos que son muy similares. Este hecho, junto con la simplicidad de los espectros y los pocos desdoblamientos de las bandas degeneradas, indican que los iones sulfato en estos compuestos están relativamente aislados de interacciones con los otros componentes de la red.

Es muy notable, además, el hecho de que todos los espectros medidos muestran mucha similitud con los de los sulfatos simples de los correspondientes cationes divalentes, como puede ser demostrado por comparación con datos de la bibliografía (59, 117). Este comportamiento muestra que los cationes divalentes ejercen una influencia importante sobre las vibraciones internas del ion sulfato, probablemente de un tipo similar al que ocurre en los sulfatos simples o en otros oxoaniones inorgáni-

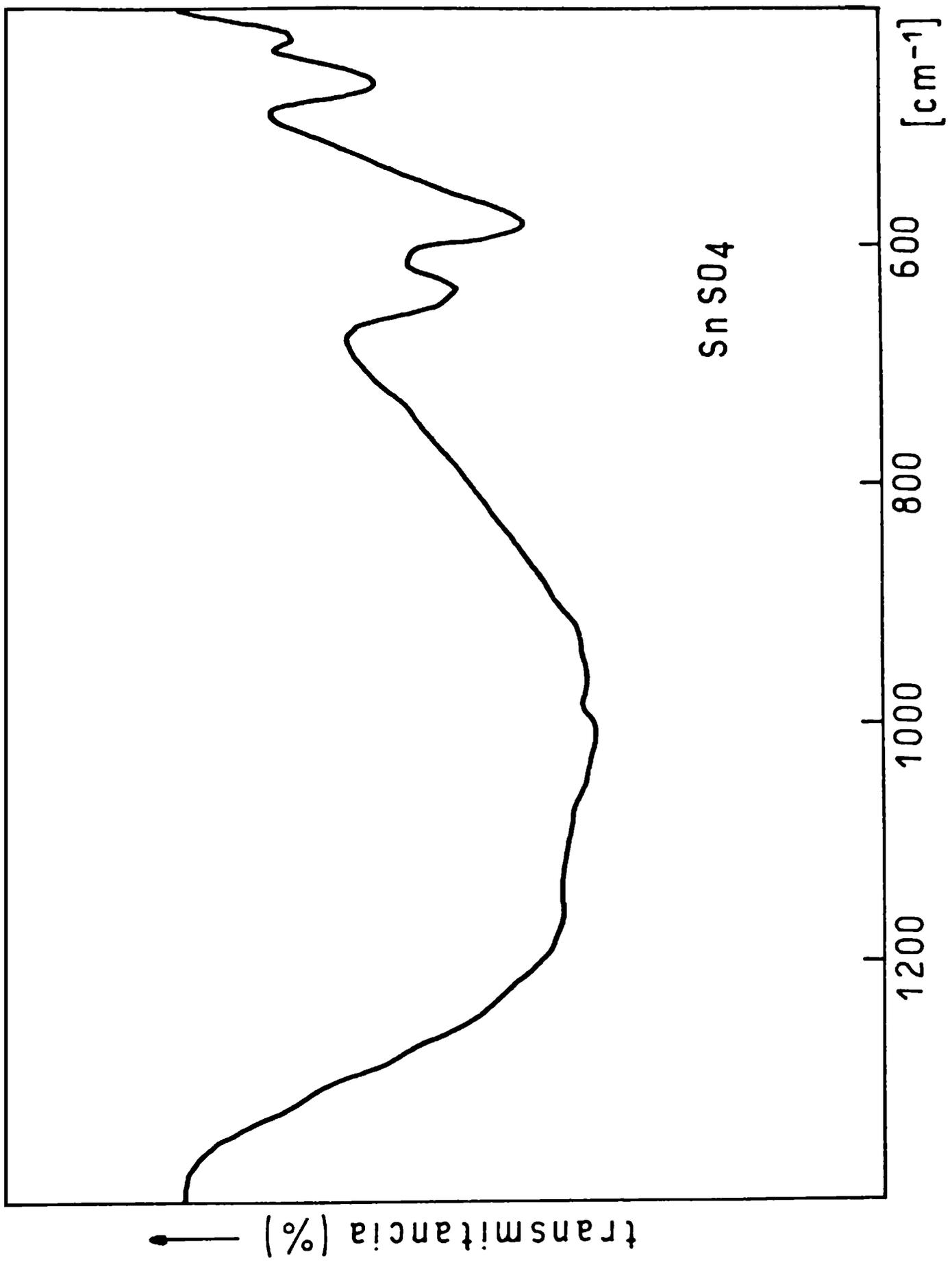


FIG. XIV

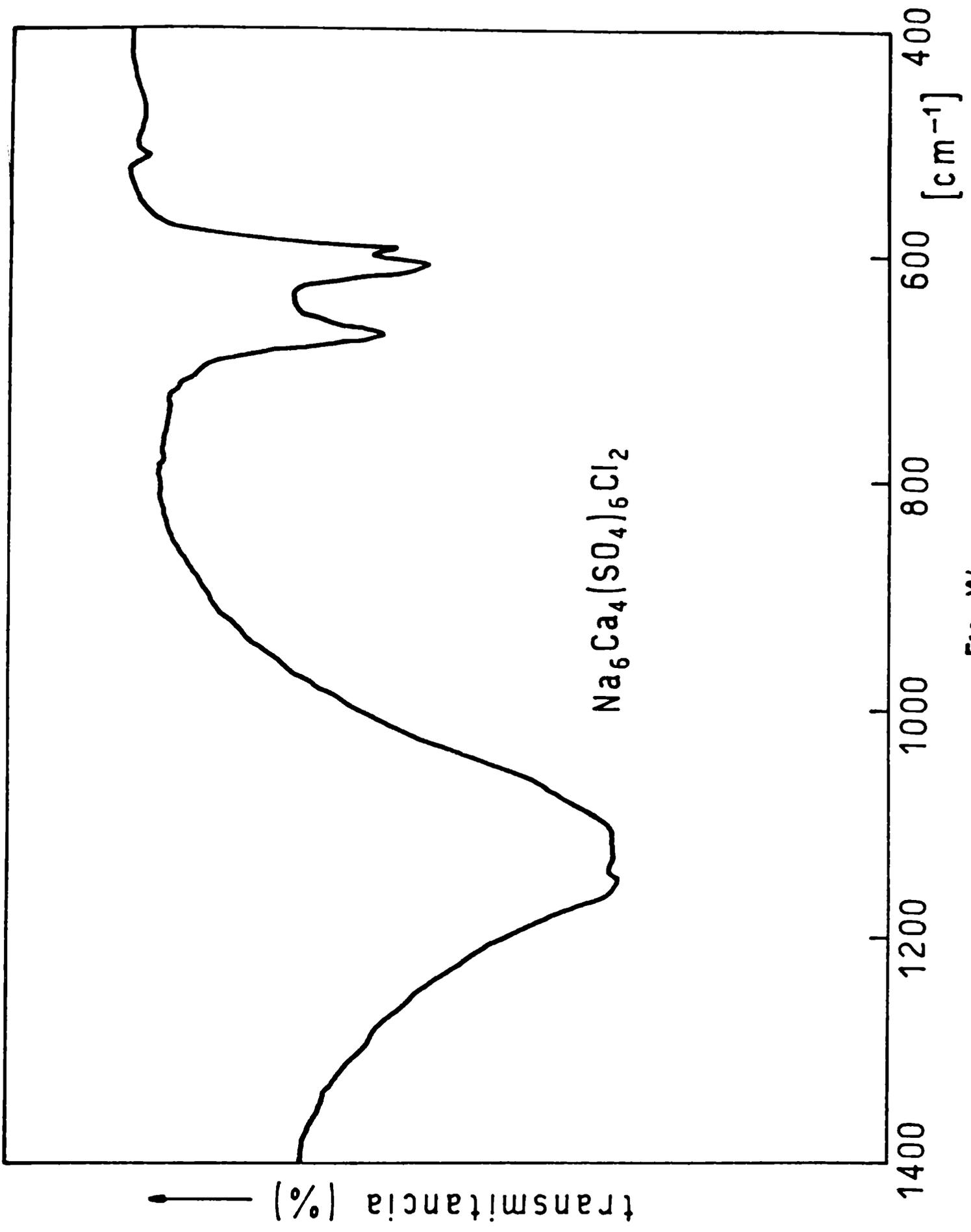


FIG. XV

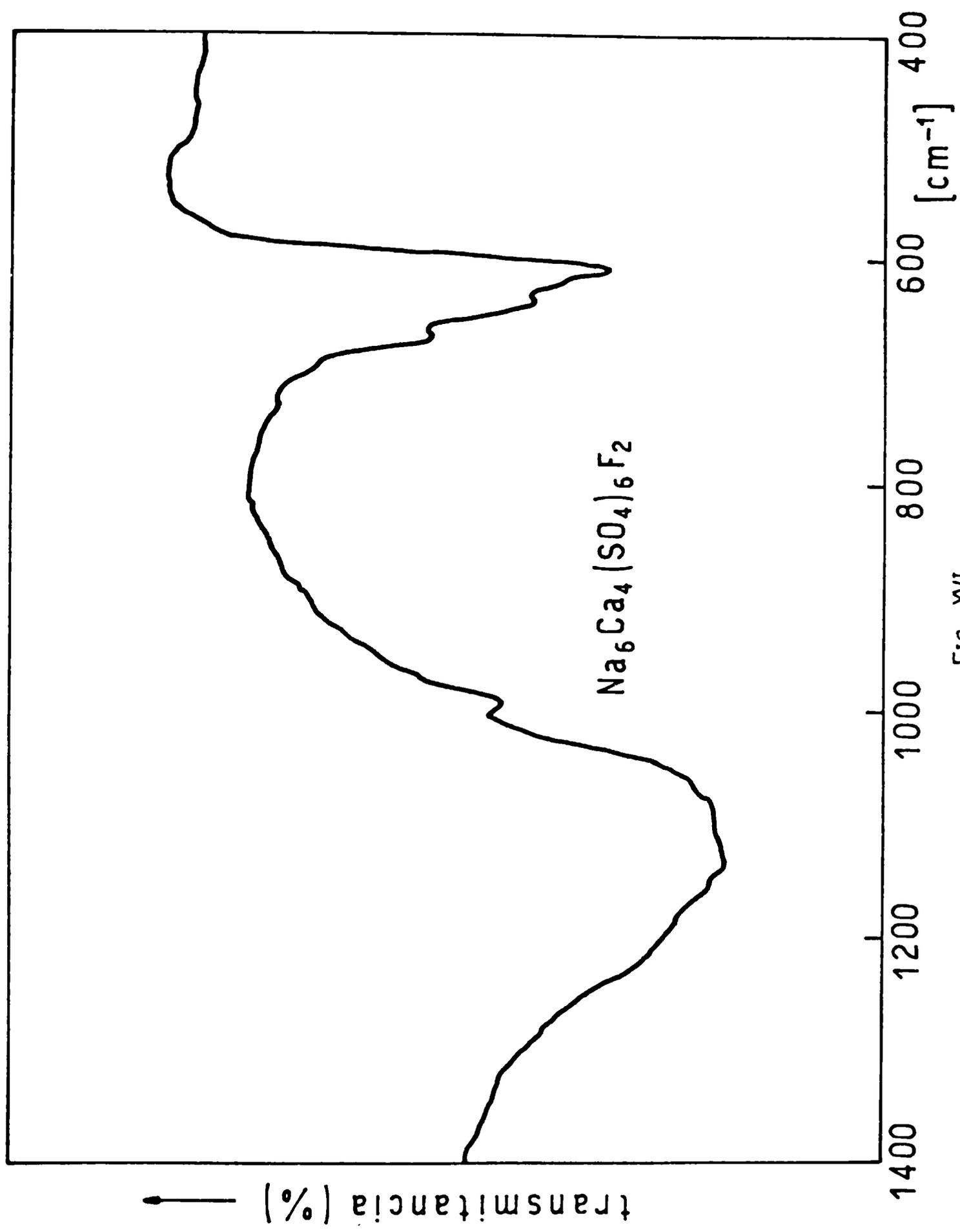


FIG. XVI

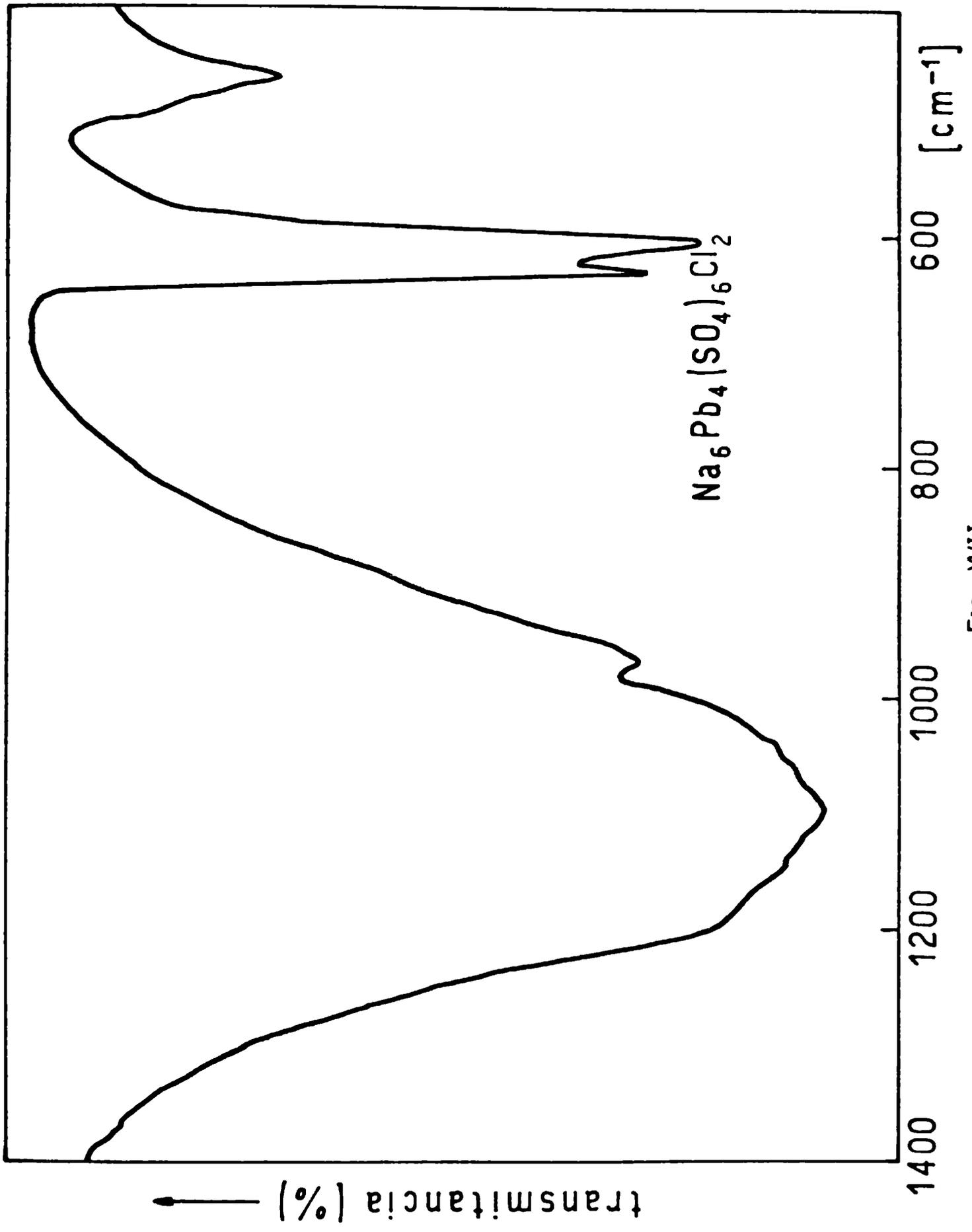


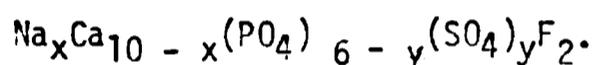
FIG. XVII

cos sencillos ligados a cationes pertenecientes al grupo de los alcalinos, alcalinos térreos, Tl, Pb y Ag (8, 11, 90).

En conclusión, el comportamiento vibracional general de las sulfato-apatitas muestra que el ion sulfato no está sujeto a grandes distorsiones en estas redes, a pesar de que los sitios ocupados por los iones son de simetría muy baja. Además, muestran que las únicas interacciones que existen son debidas principalmente, a efectos derivados del catión divalente, efectos estos que en magnitud son similares a los encontrados en los respectivos MSO_4 .

1.2 COMPORTAMIENTO ESTRUCTURAL DE LAS SULFATO-FOSFATO-APATITAS

Luego de haber estudiado las sulfato apatitas puras, se pasó a las fases mixtas de sulfato-fosfato-apatita. Para ello se prepararon por reacción en fase sólida las apatitas de fórmula general



La técnica de preparación consistió en la reacción en fase sólida de cantidades estequiométricas de $CaPO_4H$, $CaSO_4$, CaF_2 , Na_2SO_4 , calentadas a $700^\circ C$ durante tres hs, con moliendas intermedias cada hora (36, 68).

El análisis de los respectivos diagramas de polvo nos mostró que a medida que aumenta el contenido de sulfato en la red, ésta sufre una distorsión creciente. Esto lo podemos ver en la Figura XVIII. Donde se ve que la fase que contiene sólo un sulfato incorporado, prácticamente no presenta diferencias con el diagrama de la fluoroapatita pura. En el caso de ser dos los PO_4^{3-} sustituidos, aparece un desdoblamiento insinuado, de la línea cuyos índices de Miller son (202) y si seguimos la sustitución vemos que en el caso de tres iones sulfato, la línea que en el caso anterior aparecía insinuada, ahora ya aparece como una línea nueva y además, aparece un nuevo desdoblamiento de la línea con índice (211) y si continuamos en el proceso de sustitución, vemos que los desdoblamientos son cada vez más intensos.

Al sustituir totalmente los iones fosfato llegamos a obtener la

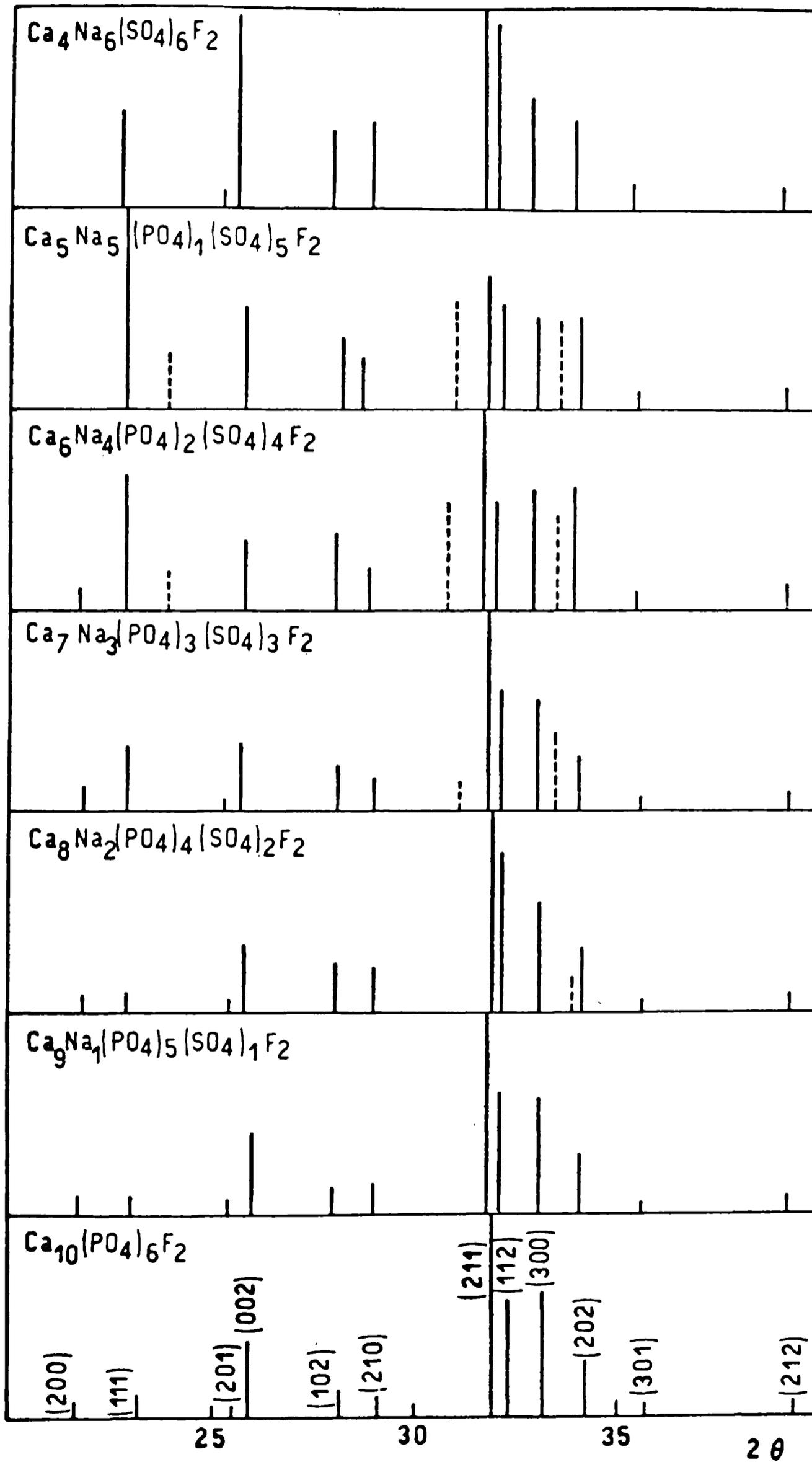


FIG. XVIII

sulfato-apatita pura, cuya composición es $\text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{SO}_4)_6\text{F}_2$ y como vemos en la Figura XVIII ya no encontramos en ella los desdoblamientos de los casos anteriores. O sea, que la red vuelve a ser hexagonal sin presentar distorsión alguna. Esta fase ya ha sido preparada y caracterizada por otros autores (68, 71) los cuales determinaron sus parámetros cristalinos, que coinciden con los calculados por nosotros (véase Tabla XVII). Interesados en saber que tipo de distorsión presentaban estas fases sustituidas, realizamos un estudio más detallado de sus diagramas de rayos X. Previamente habíamos encontrado en la literatura (71) que existían otras fases de anatita tales como $\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{F}_2$, $\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{F}_2$ las cuales no podían ser indicados rigurosamente en base a una celda unitaria hexagonal, presentando algunas de sus líneas, tales como la (111) (211), (202) y (213), desdoblamientos en varias componentes. Usando los valores promedios de las distancias interplanares para las líneas desdobladas, estos autores pudieron indiciar las muestras aproximadamente en base a una celda unidad hexagonal. Debido a que los parámetros de estas tres redes pseudo-hesagonales son similares a las de otras apatitas, las fases fueron consideradas como apatitas distorsionadas. Banks y Jaunaraajs (5) observaron también una distorsión en el $\text{Ca}_{10}(\text{CrO}_4)_6\text{F}_2$, la cual era anarentemente similar a la observada en los casos anteriores. Aunque la hidroxapatita respectiva, $\text{Ca}_{10}(\text{CrO}_4)_6(\text{OH})_2$ presenta una estructura apatítica perfecta sin signos de distorsión.

Según los autores el origen del fenómeno sería consecuencia del pequeño tamaño del ión F^- en comparación con el OH^- . Basándonos en estos trabajos y usando las líneas más características de apatita, calculamos los parámetros cristalinos de las celdas pseudo-hexagonales, encontrando que dentro de los límites del error experimental, tanto a como c se mantienen prácticamente constantes. En base a los datos del diagrama de rayos X de la fluoroapatita pura (Tabla VI de la primera parte) se indicieron las reflexiones observadas para poder calcular posteriormente los parámetros de las respectivas celdas unitarias.

En las Tablas XI, XII, XIII, XIV, XV y XVI, se muestran los espaciados interplanares observados y calculados en base al indiciado que

TABLA XI

DIAGRAMA DE POLVO DE $\text{Ca}_9\text{Na}(\text{PO}_4)_5(\text{SO}_4)\text{F}_2$
 RADIACION USADA: K_α DEL Cu (FILTRADA CON Ni)
 ANGULO (2θ) BARRIDO: $15^\circ - 50^\circ$

h k l	d obs.	d calc.	I/I ₀
101	5.30	5.26	9
200	4.09	4.07	10
111	3.91	3.88	10
201	3.51	3.51	8
002	3.46	3.45	41
102	3.18	3.17	14
210	3.08	3.08	17
211	2.81	2.81	100
112	2.787	2.781	61
300	2.710	2.713	58
202	2.633	2.632	31
301	2.524	2.525	7
{003			
{212	2.295	2.296	10
310	2.257	2.257	26
311	2.146	2.145	9
113	2.065	2.066	8
203	2.002	2.002	6
222	1.941	1.942	33
312	1.888	1.889	18
213	1.841	1.842	41

TABLA XII

DIAGRAMA DE POLVO DE $\text{Ca}_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_4(\text{SO}_4)_2\text{F}_2$
 RADIACION USADA: K_α DEL Cu (FILTRADA CON Ni)
 ANGULO (2θ) BARRIDO: $15^\circ - 50^\circ$

h k l	d. obs.	d calc.	I/I ₀
101	5.28	5.26	7
110	4.68	4.69	18
200	4.07	4.06	9
111	3.89	3.88	11
201	3.50	3.50	7
002	3.45	3.45	34
102	3.18	3.17	25
210	3.08	3.07	23
211	2.81	2.81	100
112	2.784	2.779	79
300	2.710	2.709	55
202	2.629	2.629	33
301	2.520	2.522	6
{003			
{212	2.294	2.294	9
310	2.253	2.254	27
{221	2.217	2.221	5
{103			
311	2.142	2.143	8
113	2.064	2.065	7
203	2.002	2.001	6
222	1.937	1.940	27
312	1.886	1.887	16
320	1.866	1.864	13
213	1.841	1.841	31

DIAGRAMA DE POLVO DE $\text{Ca}_7\text{Na}_3(\text{PO}_4)_3(\text{SO}_4)_3\text{F}_2$
 RADIACION USADA: K_α DEL Cu (FILTRADA CON Ni)
 ANGULO (2θ) BARRIDO: $15^\circ - 50^\circ$

h k l	d obs.	d calc.	I/I ₀
101	5,29	5.27	10
110	4.68	4.70	10
200	4.07	4.07	13
111	3.90	3.89	33
201	3.52	3.51	6
002	3.46	3.45	35
102	3.18	3.18	24
210	3.09	3.08	17
	*2.88		15
211	2.82	2.81	100
112	2.788	2.784	67
300	2.718	2.715	56
	*2.679		40
202	2.635	2.634	27
301	2.529	2.527	7
{003			
{212	2.298	2.298	6
310	2.258	2.259	10
{221	2.222	2.226	30
{103			
311	2.146	2.147	9
113	2.067	2.068	7
203	2.006	2.005	8
222	1.941	1.943	44
312	1.890	1.890	15
320	1.868	1.868	5
213	1.843	1.844	30

* líneas nuevas no indicadas en el sistema hexagonal

TABLA XIV

DIAGRAMA DE POLVO DE $\text{Ca}_6\text{Na}_4(\text{PO}_4)_2(\text{SO}_4)_4\text{F}_2$
 RADIACION USADA: K_α DEL Cu (FILTRADA CON Ni)
 ANGULO (2θ) BARRIDO: $20^\circ - 50^\circ$

h k l	d obs.	dcaTc	I/I ₀
200	4.07	4.07	12
111	3.89	3.89	88
	*3.73		21
002	3.45	3.46	37
102	3.18	3.18	39
210	3.09	3.08	22
	*2.90		54
211	2.82	2.81	100
112	2.794	2.785	55
300	2.722	2.715	61
	*2.675		48
202	2.644	2.635	63
301	2.532	2.527	10
{003			
{212	2.298	2.299	13
310	2.262	2.259	25
311	2.146	2.147	13
113	2.070	2.069	9
203	2.007	2.006	11
222	1.941	1.944	58
312	1.889	1.891	19
213	1.843	1.845	38
321	1.802	1.804	19

* Líneas nuevas no indicadas en el sistema hexagonal

TABLA XV

DIAGRAMA DE POLVO DE $\text{Ca}_5\text{Na}_5(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)_5\text{F}_2$
 RADIACION USADA: K_α DEL Cu (FILTRADA CON Ni)
 ANGULO (2θ) BARRIDO: $20^\circ - 50^\circ$

h k l	d obs.	d calc.	I/I ₀
111	3.89	3.88	100
	3.73*		29
002	3.45	3.45	52
102	3.16	3.18	37
	2.88*		57
211	2.81	2.81	87
112	2.784	2.780	53
300	2.714	2.710	46
	2.671*		45
202	2.633	2.631	47
301	2.529	2.523	11
{003			
{212	2.296	2.295	12
310	2.257	2.255	25
302	2.134	2.131	13
113	2.067	2.066	9
203	2.002	2.002	13
222	1.937	1.941	52
312	1.887	1.888	13
320	1.863	1.865	13
213	1.841	1.842	32

* líneas no indicadas en el sistema hexagonal

TABLA XVI

DIAGRAMA DE POLVO DE $\text{Ca}_4\text{Na}_6(\text{SO}_4)_6\text{F}_2$
 RADIACION USADA: K_α DEL Cu (FILTRADA CON Ni)
 ANGULO (2θ) BARRIDO = $20^\circ - 50^\circ$

h k l	d obs.	d calc.	I/I ₀
111	3.91	3.89	48
201	3.53	3.51	9
002	3.45	3.46	99
102	3.19	3.18	40
210	3.09	3.08	43
211	2.82	2.81	100
112	2.793	2.786	93
300	2.722	2.718	56
202	2.640	2.637	45
301	2.536	2.530	14
{003			
{212	2.301	2.300	12
310	2.264	2.262	31
311	2.151	2.150	14
113	2.069	2.070	9
400	2.039	2.039	8
203	2.005	2.006	15
222	1.945	1.946	35
312	1.892	1.893	16
320	1.867	1.871	37
213	1.845	1.846	62

también se incluye, conjuntamente con las intensidades relativas observadas.

Para la determinación de los espaciados se calibró el equipo de medida con las líneas del NaCl y con esos datos se construyó un gráfico de espaciados observados en función de los espaciados verdaderos y con este gráfico se corrigieron todos los valores leídos para las fases mixtas. El cálculo y refinamiento de los parámetros se realizó utilizando una versión modificada del programa Pirum de Werner (129).

Aunque no todas las líneas que aparecen en las tres últimas fases mixtas pueden ser indicadas en el sistema hexagonal, los resultados muestran (Tabla XVII) que los parámetros a y c de las celdas pseudo-hexagonales de la serie estudiada se mantienen como ya se dijo, prácticamente constantes. Sólo se puede apreciar un pequeño aumento en el parámetro a al pasar de un extremo al otro de la serie, es decir, de la fosfato-apatita pura a la sulfato-apatita pura.

Dado que en varias de las fases quedaban algunas líneas no indicables en el sistema hexagonal se intentó establecer la verdadera simetría de estas redes. Un análisis detallado de las reflexiones no indicables demostró que resultaba posible indicar todas las fases en el sistema monoclinico, estableciéndose las siguientes relaciones entre las constantes de celda "pseudo-hexagonales" y las monoclinicas:

$$a_m \approx a_h; \quad b_m = 2a_h; \quad c_m = c_h; \quad \gamma \approx 120^\circ$$

Y el grupo espacial probable es $P2_1/b$ aunque no se pudieron descartar totalmente otros grupos.

Por su parte los índices de Miller son:

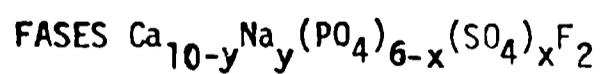
$$h_m = h_h; \quad k_m = 2k_h; \quad l_m = l_h$$

Es decir, se generan celdas de superestructura y simetría monoclinica.

Antes de sufrir la distorsión monoclinica, la tabla de equivalencias es la siguiente y es absolutamente válida:

TABLA XVII

DATOS ESTRUCTURALES DE LAS CELDAS UNITARIAS DE LAS



Fase	a (Å)	c (Å)	Volumen (Å ³)
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	9.37 (1)	6.88 (1)	523.12
$\text{Ca}_9\text{Na}(\text{PO}_4)_5(\text{SO}_4)\text{F}_2$	9.40 (1)	6.90 (1)	528.00
$\text{Ca}_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_4(\text{SO}_4)_2\text{F}_2$	9.39 (1)	6.90 (1)	526.88
$\text{Ca}_7\text{Na}_3(\text{PO}_4)_3(\text{SO}_4)_3\text{F}_2$	9.40 (1)	6.91 (1)	528.77
$\text{Ca}_6\text{Na}_4(\text{PO}_4)_2(\text{SO}_4)_4\text{F}_2$	9.41 (1)	6.91 (1)	529.89
$\text{Ca}_5\text{Na}_5(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)_5\text{F}_2$	9.39 (1)	6.90 (1)	526.88
$\text{Ca}_4\text{Na}_6(\text{SO}_4)_6\text{F}_2$	9.42 (1)	6.91 (1)	531.02

$$\begin{aligned}
(h \ k \ 1) &\equiv (k/2, - (2h + k/2), 1) \equiv (- (h + k/2), 2h, 1) \equiv \\
&\equiv (\bar{h}, \bar{k}, \bar{1}) \equiv (\bar{k}/2, 2(h + k/2), \bar{1}) \equiv (h + k/2, 2\bar{h}, \bar{1}) \equiv \\
&\equiv (\bar{h}, \bar{k}, \bar{1}) \equiv (\bar{k}/2, 2(h + k/2), 1) \equiv (h + k/2, 2\bar{h}, 1) \equiv \\
&\equiv (h, k, \bar{1}) \equiv (k/2, - 2(h + k/2), \bar{1}) \equiv (-h + k/2, 2h, \bar{1})
\end{aligned}$$

Nótese que sólo tiene sentido para las reflexiones que son permitidas, o sea, $k = \text{par}$, y no tiene sentido para las reflexiones $k = 2n + 1$ que están prohibidas en el sistema hexagonal y el correspondiente factor de estructura $F_{h, 2n+1, 1} = 0$ para todo valor de n .

Para una pequeña distorsión monoclinica las relaciones antedichas sólo valen aproximadamente y para k pares e impares vale exactamente que: $(h \ k \ 1) \equiv (\bar{h} \ \bar{k} \ \bar{1}) \equiv (h \ k \ \bar{1})$ tomando como eje único el \underline{c} . Resumiendo, vamos a tener las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned}
&\equiv (h \ k \ \bar{1}) \\
\{ (h \ k \ 1) \equiv (\bar{h} \ \bar{k} \ \bar{1}) \equiv (\bar{h} \ \bar{k} \ 1) \} &\approx \{ (k/2, - (2h + k/2), 1) \equiv \\
&\equiv (\bar{k}/2, 2(h + k/2), \bar{1}) \equiv (\bar{k}/2, 2(h + k/2), 1) \equiv (k/2, -2(h + k/2), \bar{1}) \} \approx \\
&\approx \{ (-h + k/2, 2h, 1) \equiv ((h + k/2), 2\bar{h}, \bar{1}) \equiv ((h + k/2), 2\bar{h}, 1) \equiv (- (h + k/2), 2h, \bar{1}) \}
\end{aligned}$$

Debemos tener en cuenta que:

- . Las equivalencias en la primera llave valen para toda reflexión $(h \ k \ 1)$ incluyendo las "permitidas" ($k = 2n$) y las "prohibidas" ($k = 2n + 1$).

- . Las equivalencias en las dos últimas llaves valen para todas las reflexiones "permitidas" ($k = 2n$).

- . La cuasiequivalencia entre reflexiones de distintas llaves sólo vale para las reflexiones "permitidas".

De lo dicho anteriormente se puede esperar que cada una de las líneas permitidas que aparecen en el sistema hexagonal, se desdoblarán en tres líneas de aproximadamente la misma intensidad: esto será tanto más exacto cuanto mayor es el ángulo de difracción 2θ de las líneas, y por supuesto que también el desdoblamiento será menor. Además, las líneas prohibidas serán muy débiles.

Como ilustración hemos hecho el cálculo de la tabla de equivalencias

de la línea 300:

$$\{(300) \equiv (\bar{3}00)\} \cong \{(0\bar{6}0) \equiv (060)\} \equiv \{(\bar{3}60) \equiv (3\bar{6}0)\}$$

O sea, que la línea cuyo índice en el sistema hexagonal es 300, en el monoclinico deberá aparecer desdoblada en tres líneas con los índices que figuran entre llaves. Los valores del ángulo (2θ) de Bragg para estas reflexiones están muy cercanas y nos podemos encontrar que alguna de ellas se superponga, por lo cual en el diagrama puede no aparecer. Si hacemos el cálculo 2θ entre el máximo y el mínimo valor obtenido para 2θ vemos que en la mayoría de los casos coincide con el ancho de la línea. Esto nos indica que los nuevos componentes que deben aparecer en el sistema monoclinico pueden quedar enmascarados dentro de una misma línea.

Esta podría ser una de las razones por la cual no aparecen todos los desdoblamientos que se esperan con la distorsión monoclinica. En los casos estudiados, en la zona de ángulo 2θ bajas, aparece sólo una componente de las líneas cuyos índices hexagonales son (202), (211) y (111), en cambio en la zona del diagrama, donde $2\theta > 35$ aparece más de una componente y hasta pueden aparecer las tres líneas esperadas en la distorsión monoclinica.

Se intentó el indiciado de todas las fases mixtas en el sistema monoclinico y se encontró que las mismas presentan los siguientes parámetros cristalográficos, que nuevamente, dentro de los márgenes de error con que nos hemos manejado, resultan prácticamente iguales para todas las fases estudiadas:

$$\begin{aligned} a &= 9.50 (1) \text{ \AA} \\ b &= 18.80(2) \text{ \AA} \\ c &= 6.90 (1) \text{ \AA} \\ \gamma &= 120.0(5)^\circ \end{aligned}$$

De todas las sulfato-fosfato-apatitas mixtas, hemos elegido a modo

de ejemplo una de las que contiene mayor concentración de iones sulfato, para presentar el indiciado completo en el sistema monoclinico (Tabla XVIII).

El indiciado en un sistema de simetría menor trae ciertos problemas que no deben dejar de comentarse. Estos son los enunciados a continuación:

1. La no observación de los tripletes de líneas esperables en la zona de alta resolución (2θ grandes).

2. En la zona de baja resolución no se observa el esperable ensanchamiento de tripletes de líneas no separadas.

3. El indiciado de pares de menor simetría (monoclinico, triclinico) es mucho menos confiable que el de una fase de alta simetría (tetragonal, hexagonal, cúbico) por la profusión de reflexiones de Bragg en la zona de alto 2θ en el primer caso, lo que conduce a ajustes accidentales.

Otra posibilidad en este tipo de sistemas son las superestructuras no-conmensurables (1). Esta posibilidad aún no ha sido suficientemente investigada.

Los resultados comentados muestran que el comportamiento cristaloquímico de estas sulfato-apatitas es similar al de la cloro-apatita (78) y al de las carbonato-apatitas de tipo A (25).

El origen de la disminución de simetría en el caso de la $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ ya fue comentado anteriormente, mientras que en los carbonato-apatitas la misma se origina por un fenómeno similar. En efecto, estas apatitas son ligeramente no estequiométricas, debiéndose las formular como $\text{M}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3$ y la celda de superestructura se origina entonces por una distribución ordenada de los iones CO_3^{2-} y los huecos a lo largo del eje pseudo-hexagonal (25).

En el presente caso, la superestructura también debe originarse en una distribución particular de los iones en la red. La fase ordenada debe ser, empero, de diferente origen. En estos casos el ordenamiento debe surgir de la distribución de los cationes (Na^+ y Ca^{2+}) o de los aniones tetraédricos (SO_4^{2-} y PO_4^{3-}) o tal vez en un ordenamiento particular de ambas clases de iones.

TABLA XVIII

DATOS CRISTALOGRAFICOS DE $\text{Ca}_6\text{Na}_4(\text{PO}_4)_2(\text{SO}_4)_4\text{F}_2$ RADIACION USADA: K_α DEL Cu (FILTRADA CON Ni)ANGULO (2θ) BARRIDO = $10^\circ - 51^\circ$

hkl	d obs.	d calc.	I/I _o
$\left. \begin{array}{l} \bar{1}20 \\ 020 \\ 100 \end{array} \right\}$	8.15	8.15	6
$\bar{1}11$	5.54	5.57	8
$\left. \begin{array}{l} \bar{1}21 \\ 021 \\ 101 \end{array} \right\}$	5.26	5.27	5
$\bar{1}40$	4.76	4.75	9
$\bar{2}20$	4.73	4.73	13
120	4.69	4.70	40
$\bar{1}31$	4.62	4.62	11
111	4.59	4.59	10
$\bar{2}40$	4.13	4.12	5
200	4.07	4.08	6
$\bar{2}21$	3.89	3.90	15
$\left. \begin{array}{l} 121 \\ 041 \end{array} \right\}$	3.52	3.52	3
201	3.50	3.51	5
002	3.45	3.44	43
$\left. \begin{array}{l} \bar{1}51 \\ 131 \end{array} \right\}$	3.30	3.31	2
050	3.27	3.28	2
$\bar{1}12$	3.22	3.24	2
$\left. \begin{array}{l} \bar{2}51 \\ \bar{1}22 \\ 022 \\ 102 \end{array} \right\}$	3.19	3.18	54

TABLA XVIII (cont'n.)

DATOS CRISTALOGRAFICOS DE $\text{Ca}_6\text{Na}_4(\text{PO}_4)_2(\text{SO}_4)_4\text{F}_2$ RADIACION USADA: K_α DEL Cu (FILTRADA CON Ni)ANGULO (2θ) BARRIDO = $10^\circ - 51^\circ$

hkl	d obs.	d calc.	I/I _o
211	3.13	3.16	17
$\bar{3}30$			
$\left. \begin{array}{l} 260 \\ \bar{1}60 \end{array} \right\}$			
$\bar{3}40$	3.09	3.08	42
$\left. \begin{array}{l} \bar{3}20 \\ 140 \\ 220 \end{array} \right\}$			
051	2.963	2.958	2
032	2.902	2.912	14
$\bar{3}31$	2.858	2.867	12
$\left. \begin{array}{l} \bar{2}61 \\ \bar{1}61 \end{array} \right\}$			
$\bar{3}41$	2.822	2.832	100
$\left. \begin{array}{l} \bar{3}21 \\ 141 \\ 221 \end{array} \right\}$			
$\left. \begin{array}{l} \bar{1}42 \\ \bar{2}22 \end{array} \right\}$	2.794	2.788	100
$\left. \begin{array}{l} 060 \\ 300 \end{array} \right\}$	2.722	2.721	48
$\bar{3}51$			
$\bar{2}42$	2.644	2.641	30
042			
$\left. \begin{array}{l} \bar{3}61 \\ \bar{1}52 \end{array} \right\}$	2.543	2.546	4
061			

TABLA XVIII (cont'n.)

DATOS CRISTALOGRAFICOS DE $\text{Ca}_6\text{Na}_4(\text{PO}_4)_2(\text{SO}_4)_4\text{F}_2$ RADIACION USADA: K_α DEL Cu (FILTRADA CON Ni)ANGULO (2θ) BARRIDO = $10^\circ - 51^\circ$

hkl	d obs.	d calc.	I/I ₀
{132	2.532	2.534	6
{301			
{231	2.491	2.489	2
{252			
212	2.475	2.473	5
$\bar{1}71$	2.457	2.457	3
{240			
{450	2.347	2.344	8
{070			
{311			
$\bar{4}30$	2.332	2.333	15
{332			
{262			
$\bar{1}62$	2.309	2.307	3
{342			
{322			
142	2.298	2.297	8
{222			
{460			
$\bar{1}80$	2.273	2.276	3
{013			
{420	2.262	2.265	7
{160			
{320	2.250	2.252	16
{281			
{352			
$\bar{4}41$	2.241	2.240	3

TABLA XVIII (cont'n.)

DATOS CRISTALOGRAFICOS DE $\text{Ca}_6\text{Na}_4(\text{PO}_4)_2(\text{SO}_4)_4\text{F}_2$ RADIACION USADA: K_α DEL Cu (FILTRADA CON Ni)ANGULO (2θ) BARRIDO = $10^\circ - 51^\circ$

hkl	d obs.	d calc.	I/I ₀
$\bar{4}51$			
071	2.214	2.216	5
$\bar{4}31$			
$\bar{1}32$			
023	2.201	2.210	4
103			
$\bar{1}33$			
$\bar{4}21$			
161			
113	2.149	2.150	2
321			
362			
062	2.140	2.139	6
302	2.136	2.133	6
033	2.110	2.114	2
232			
$\bar{1}72$	2.096	2.090	1
152	2.085	2.082	1
$\bar{1}43$	2.070	2.067	4
$\bar{2}23$			
400	2.040	2.038	3
$\bar{3}72$	2.029	2.029	3
312	2.014	2.015	6
$\bar{2}43$	2.006	2.004	8
043			
203			
$\bar{2}51$	1.996	1.998	3

TABLA XVIII (cont'n.)

DATOS CRISTALOGRAFICOS DE $\text{Ca}_6\text{Na}_4(\text{PO}_4)_2(\text{SO}_4)_4\text{F}_2$ RADIACION USADA: K_α DEL Cu (FILTRADA CON Ni)ANGULO (2θ) BARRIDO = $10^\circ - 51^\circ$

hkl	d obs.	d calc.	I/I _o
{481	1.969	1.970	2
{331			
{153			
{133	1.957	1.958	5
{282			
{401			
{242	1.941	1.940	46
{452			
171	1.916	1.917	3
{442	1.893	1.892	5
{162			
322	1.889	1.889	10
{260	1.868	1.870	28
{340			
{163	1.843	1.846	27
{343			
{323			
{472	1.802	1.804	15
{143			
{223			
{261	1.802	1.804	15
{341			

TABLA XVIII (cont'n.)

DATOS CRISTALOGRAFICOS DE $\text{Ca}_6\text{Na}_4(\text{PO}_4)_2(\text{SO}_4)_4\text{F}_2$ RADIACION USADA: K_α DEL Cu (FILTRADA CON Ni)ANGULO (2θ) BARRIDO = $10^\circ - 51^\circ$

PARAMETROS CRISTALINOS

$$a = 9.46 (1) \text{ \AA}$$

$$b = 19.01 (1) \text{ \AA}$$

$$c = 6.89 (2) \text{ \AA}$$

$$\gamma = 120.50 (8)^\circ$$

Estas fases constituyen pues el primer ejemplo de una superestructura de apatita, originada en una distribución ordenada de iones, que no se encuentran sobre el eje pseudo-hexagonal.

1.3 COMPORTAMIENTO VIBRACIONAL DE LAS SULFATO-FOSFATO-APATITAS

Teniendo en cuenta que las vibraciones internas de los grupos tetraédricos PO_4^{3-} y SO_4^{2-} caen respectivamente en los siguientes valores de frecuencias (SO_4^{2-} : $\nu_1 = 981$, $\nu_2 = 451$, $\nu_3 = 1104$ y $\nu_4 = 613 \text{ cm}^{-1}$ PO_4^{3-} : $\nu_1 = 938$, $\nu_2 = 420$, $\nu_3 = 1017$ y $\nu_4 = 567 \text{ cm}^{-1}$) (114) es posible, en principio, diferenciar las bandas encontradas en los espectros IR de estas fases. La asignación completa se presenta en la Tabla XIX.

Es bien conocido el hecho que el espectro vibracional de un anión puede ser mejorado cuando es introducido en pequeña concentración en la red de una sustancia estructuralmente isomorfa. De esta manera es posible aislar el anión y de este modo se elimina el acoplamiento entre iones vecinos idénticos. La literatura presenta numerosos ejemplos de este tipo e inclusive, en muchos casos, esta técnica aplicada sistemáticamente, permitió mejorar y/o completar asignaciones en las especies diluídas (10, 90, 123).

Sin embargo, en el caso que estamos tratando no es posible aislar totalmente los aniones SO_4^{2-} ya que los mismos presentan zonas de absorción muy próximas a los del PO_4^{3-} , por lo cual los espectros muestran una fuerte superposición de bandas.

Una observación de los espectros IR de dos de estas fases (Fig. XIX), una con concentración baja de ión SO_4^{2-} ($\text{Ca}_3\text{Na}_2(\text{PO}_4)_4(\text{SO}_4)_2\text{F}_2$) y otra con alta concentración de SO_4^{2-} ($\text{Ca}_5\text{Na}_5(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)_5\text{F}_2$) nos muestra que en la zona de los estiramientos, el primer compuesto permite visualizar encima de 1100 cm^{-1} un multiplete de bandas correspondientes al modo vibracional ν_3 del grupo SO_4^{2-} y además, se aprecia, claramente, en 1055 cm^{-1} el modo ν_3 del grupo PO_4^{3-} .

El modo ν_2 de este último, se alcanza a ver todavía nítidamente en 965 cm^{-1} , no pudiéndose, en cambio, identificar este modo para el SO_4^{2-} .

TABLA XIX

ASIGNACION DE LAS BANDAS DE LOS GRUPOS PO_4^{3-} Y SO_4^{2-}
 EN LAS SULFATO-FOSFATO-APATITAS MIXTAS
 (VALORES EN CM^{-1})

Fase	Bandas del PO_4^{3-}	Bandas del SO_4^{2-}	Modo
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	1095 m, 1072 in, 1045 mF	—	ν_3
	963 d	—	ν_1
	602 mF, 575 mF	—	ν_4
$\text{Ca}_9\text{Na}(\text{PO}_4)_5(\text{SO}_4)\text{F}_2$	1075 in, 1048 mF	1100 m	ν_3
	965 d	—	ν_1
	603 mF, 575 mF	635 ~ 470 md	ν_4 ν_2
$\text{Ca}_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_4(\text{SO}_4)_2\text{F}_2$	1055 mF	1175 in, 1135 d, 1112 in, 1095F	ν_3
	965 d	—	ν_1
	605 mF, 575 mF	640 F	ν_4
	—	~ 470 md	ν_2
$\text{Ca}_7\text{Na}_3(\text{PO}_4)_3(\text{SO}_4)_3\text{F}_2$	1060 in, 1045 mF	1145 F, 1100 F	ν_3
	965 F	—	ν_1
	605 mF, 575 mF	635 F	ν_4
	—	~ 470 md	ν_2
$\text{Ca}_6\text{Na}_4(\text{PO}_4)_2(\text{SO}_4)_4\text{F}_2$	~ 1040 in	1150 in, 1100 mF	ν_3
	~ 970 mF (?)	—	ν_1
	570 m	645 F, 605 mF	ν_4
	—	~ 470 md	ν_2
$\text{Ca}_5\text{Na}_5(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)_5\text{F}_2$	~ 1060 in	1155 in, 1120 mF	ν_3
	—	~ 990 d	ν_1
	580 d	640 d, 612 mF	ν_4
	—	~ 470 md	ν_2
$\text{Ca}_4\text{Na}_6(\text{SO}_4)_6\text{F}_2$	—	1180 in, 1140 mF, 1060 in	ν_3
	—	990 d	ν_1
	—	668 md, 640 d, 607 mF	ν_4
	—	~ 470 md	ν_2

mF = muy fuerte; F = fuerte; m = medio; d = débil; md = muy débil;
 in = inflexión

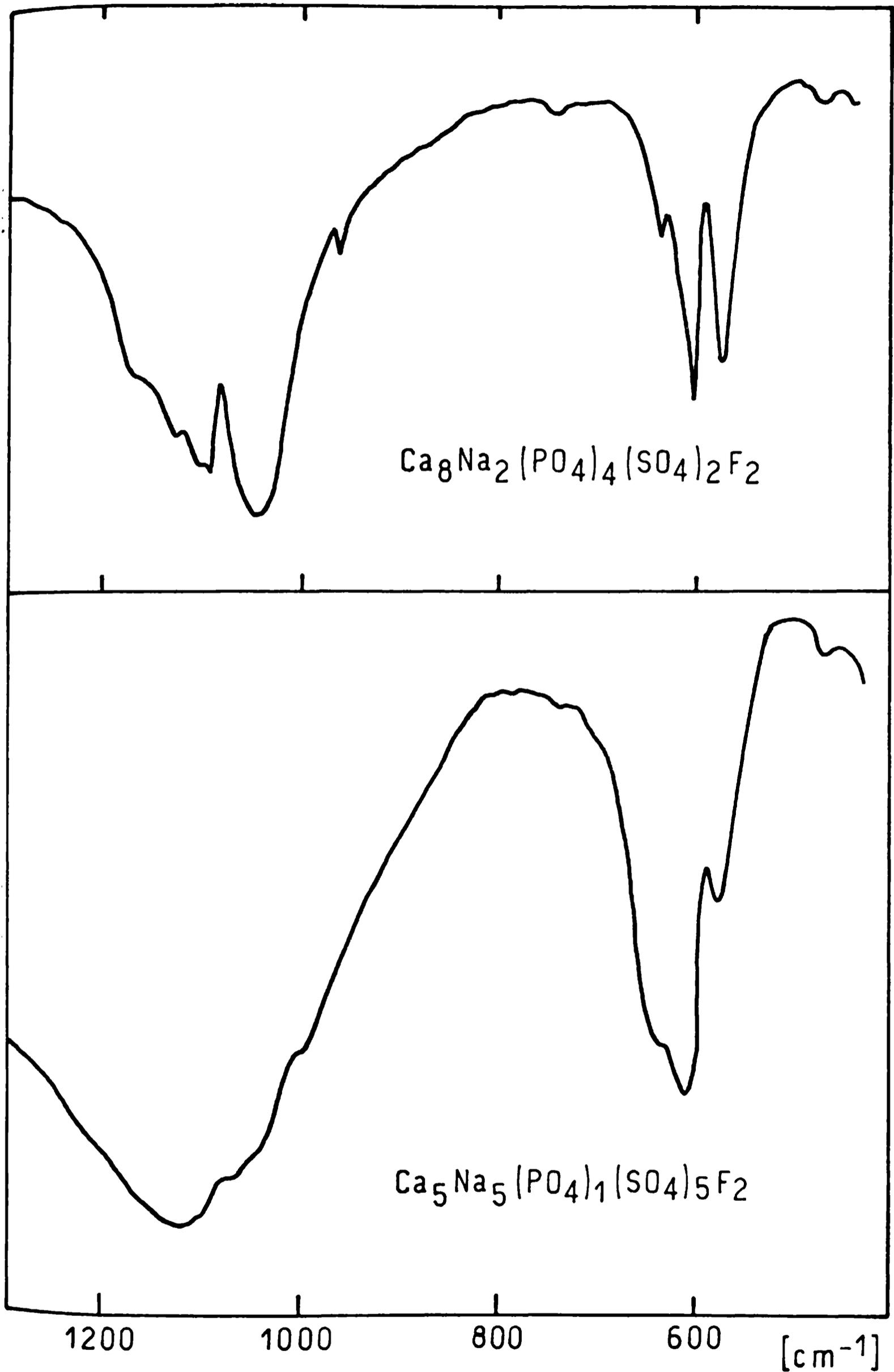


FIG. XIX

En el segundo espectro, la definición general es aún más pobre, mostrando una fuerte superposición de bandas.

Es decir, en la zona de los estiramientos, los espectros de todas estas fases muestran escasa definición y están dominados prácticamente por el oxoanión presente en mayor concentración.

En la zona de las deformaciones, sin embargo, se puede ver de la Figura XIX, que en la fase de baja concentración de sulfato, encontramos dos bandas muy intensas en 605 y 575 cm^{-1} y una inflexión en 635 cm^{-1} .

La comparación de ambos espectros de la Figura XIX y de los otros espectros estudiados muestra que la banda cercana a 600 cm^{-1} se origina por superposición de vibraciones de ambos grupos, mientras que la banda en la zona de los 640 cm^{-1} está asociada exclusivamente al ion SO_4^{2-} y la de 580 cm^{-1} sólo al ion PO_4^{3-} . La primera gana constantemente en intensidad al aumentar la concentración de sulfato, mientras que la otra se debilita en igual sentido.

La banda muy débil cerca de 470 cm^{-1} en todos los espectros, es asignable al modo ν_2 del SO_4^{2-} , mientras que en ningún caso se pudo identificar este modo para el ion PO_4^{3-} .

Estos resultados muestran que la zona de las deformaciones angulares resulta más útil para diferenciar o caracterizar estas fases, que la zona de los estiramientos y para seguir la incorporación del sulfato en la red de apatita.

En sistemas biológicos importantes, tales como huesos o dientes, la incorporación de un oxoanión divalente, como el sulfato, sólo puede ser de magnitud muy limitada (35). En tal sentido, este estudio muestra que la incorporación de una muy pequeña cantidad de sustituyente de este tipo no ocasionará distorsión alguna en la red apatítica y seguramente no afectará tampoco sus dimensiones.

CAPITULO 2

SUSTITUCION DEL ANION FOSFATO POR VANADATO

2.1 IMPORTANCIA BIOLOGICA DEL VANADIO

Hay numerosas evidencias de que el vanadio puede ser considerado como elemento traza esencial para los mamíferos (47). Sin embargo, los datos sobre su absorción, distribución y excreción son sumamente escasos. La importancia fisiológica del vanadio no es aún claramente entendida, pero se supone que participa en algunos procesos enzimáticos. Particularmente interesante es el poder inhibitorio del VO_4^{3-} sobre algunas ATPasas. Además, inhibe otras enzimas como fosfatasa ácida y alcalina, fosfofructoquinasa y adenilatoquinasa, y por otro lado, estimula la adenilciclase (110, 115).

Además, se sabe que los compuestos de vanadio son altamente tóxicos. El aumento sustancial de la concentración atmosférica de vanadio debido al constante incremento de la combustión de petróleo, que contiene compuestos porfirínicos de vanadio, ha estimulado durante los últimos años, la investigación de la acción biológica del vanadio y sus compuestos (110).

Por otro lado, se sabe que el esqueleto retiene vanadio. Rygh (108) en experiencias realizadas en cobayos y ratas, encontró que el vanadio tiene una influencia positiva en el depósito de Ca(II) en el sistema óseo. Sus experiencias demostraron que el vanadio, junto con el Sr, participa en las primeras etapas de los procesos de calcificación. Se obtiene una influencia máxima sobre el depósito calcáreo del sistema óseo cuando ambos cationes son suministrados al mismo tiempo, mientras que está reducido cuando ambos son suministrados individualmente. O sea, que estos no pueden ser reemplazados mutuamente, pero parecen reforzar

el uno el efecto del otro. Experiencias realizadas por Talvitie y Wagner (122) en ratas, mostraron que la mayor parte del vanadio suministrado por vía venosa bajo forma de metavanadato de sodio y no excretado, es retenido por el esqueleto. Del total retenido, se encuentra en los huesos aproximadamente un 84%. Estos autores admiten que la buena retención por el esqueleto es debida probablemente a su intercambio con el fosfato presente en los huesos. Este comportamiento puede posiblemente ser explicado por el hecho de que ambos aniones, PO_4^{3-} y VO_4^{3-} son incorporados fácilmente en las redes apatíticas (71, 80, 88) y tales redes constituyen, como estamos viendo, la estructura básica de la fase inorgánica de los huesos.

Como parte del presente estudio, pareció interesante analizar los efectos estructurales y espectroscópicos originados por la incorporación de VO_4^{3-} en la hidroxiapatita en un intento de lograr una mejor comprensión sobre las características de la incorporación de vanadio en los tejidos duros.

Es así que sintetizamos las fases mixtas fosfato-vanadato-apatitas del tipo $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$ con $x = 0.5, 1.0, 1.5$ y 2.0 . La hidroxiapatita pura se sintetizó mediante la ya mencionada técnica de Hayek y Stadlmann (56) descripta en el capítulo 3 de la primera parte y para las fases mixtas se utilizó el mismo procedimiento reemplazando parcialmente al $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ por la cantidad estequiométrica de NH_4VO_3 , tal como se describe a continuación.

2.2 SINTESIS DE LAS FASES MIXTAS

Como ilustración de este método de preparación se elige la síntesis de la fase $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5(\text{VO}_4)_1(\text{OH})_2$:

- a. Se disuelven 3.30 gr de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ en un Vf = 80 ml previo ajuste del pH de la solución a 12 por agregado de NH_4OH .
- b. Se disuelven 0.59 gr de NH_4VO_3 en un Vf = 80 ml ajustando el pH de la solución a 12, agregando NH_4OH .
- c. Se prepara una solución de nitrato de calcio, disolviendo

23,6 gr de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en un Vf = 60 ml llevando la solución a pH = 12 con agregado de NH_4OH .

d. Se vierte (a) sobre (b) y luego la solución resultante se agrega lentamente y agitando sobre (c). Se calienta hasta llegar al punto de ebullición y se mantiene éste por el término de 10 minutos.

e. Se filtra y el precipitado se lava con agua tibia y a continuación se calienta en estufa a 250°C . Luego se lleva a 700°C para obtener una mejor cristalinidad de la muestra. Cabe acotar que los calentamientos se realizaron llegando sólo a 700°C , a fin de evitar la aparición de algunas líneas extrañas (no apatíticas) que pudieron detectarse cada vez que se pasaba de esa temperatura.

2.3 ESTRUCTURA CRISTALINA

Una vez terminada la síntesis se prosiguió con la identificación de las muestras, mediante sus respectivos diagramas de polvo. Estos fueron obtenidos con un difractómetro Phillips PW 1010 usando radiación K_α del Cu filtrada con Ni y se empleó NaCl como calibrante externo.

Las mezclas fosfato-ortovanadato presentan las líneas típicas de apatita y están estrechamente relacionadas con la hidroxiapatita pura. En la Figura XX se reproduce el diagrama de polvo de la fase $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5.5(\text{VO}_4)0.5(\text{OH})_2$.

Con los datos obtenidos de los diagramas de polvo, se procedió al cálculo de las constantes de celda usando la versión modificada del programa PIRUM (129). En las Tablas XX, XXI, XXII y XXIII, se muestra el indiciado completo de estas sustancias, como asimismo, las intensidades relativas de las reflexiones observadas.

Los parámetros obtenidos para las tres fases hexagonales se reúnen en la Tabla XXIV y, además, se incluyen los de la hidroxiapatita pura.

Como se puede ver, ellas muestran ínfimas variaciones dentro de los errores experimentales admitidos, con un pequeño aumento en las constantes de las celdas y por ende en el volumen, al incrementar el contenido

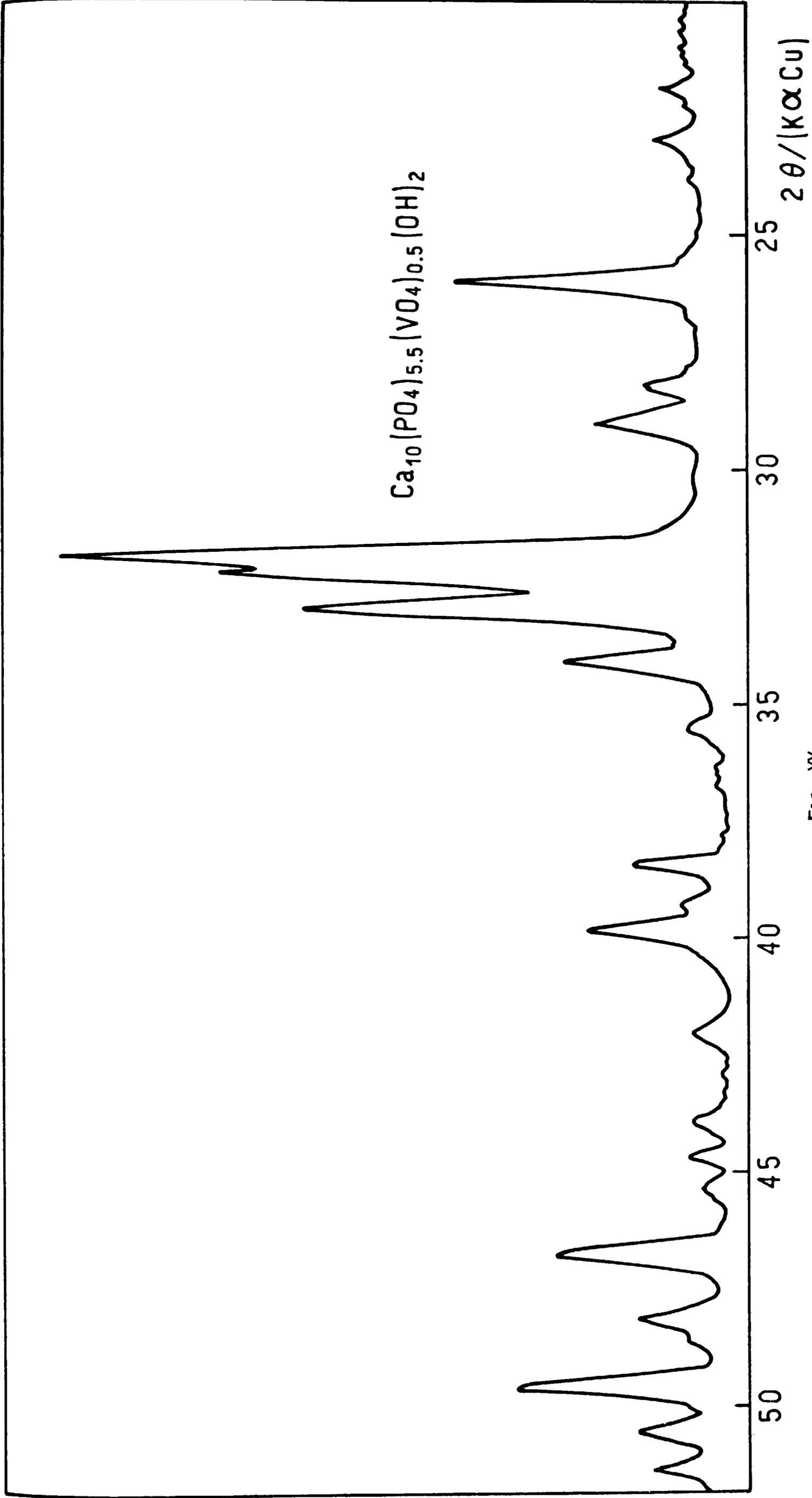


FIG. XX

TABLA XX

DIAGRAMA DE POLVO DE $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5.5(\text{VO}_4)_0.5(\text{OH})_2$ RADIACION USADA: K_{α} Cu (FILTRADA CON Ni)ANGULO (2θ) BARRIDO: 15° - 50°

h k l	d obs.	d calc.	I/I _o
200	4.10	4.09	9
111	3.90	3.90	7
002	3.46	3.45	44
102	3.20	3.18	9
210	3.09	3.09	17
211	2.822	2.819	100
112	2.790	2.784	73
300	2.726	2.724	58
202	2.638	2.635	25
301	2.534	2.533	4
220	2.350	2.359	12
310	2.270	2.267	20
311	2.158	2.153	4
203	2.001	2.003	3
222	1.946	1.947	25
312	1.895	1.894	9
213	1.841	1.844	32
321	1.808	1.809	14

TABLA XXI

DIAGRAMA DE POLVO DE $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5(\text{VO}_4)_{1.0}(\text{OH})_2$ RADIACION USADA: K_{α} DEL Cu (FILTRADA CON Ni)ANGULO (2θ) BARRIDO: $15^{\circ} - 50^{\circ}$

h k l	d obs.	d calc.	I/I ₀
200	4.12	4.11	6
111	3.93	3.91	9
002	3.48	3.46	40
102	3.20	3.19	12
210	3.11	3.11	16
211	2.836	2.834	100
112	2.803	2.794	64
300	2.742	2.740	64
202	2.651	2.645	22
301	2.551	2.547	5
{212			
{003	2.313	2.311	5
310	2.282	2.280	17
311	2.167	2.165	4
113	2.074	2.073	3
203	2.009	2.010	2
222	1.954	1.956	26
312	1.901	1.903	10
213	1.849	1.851	29
321	1.818	1.819	14

TABLA XXII

DIAGRAMA DE POLVO DE $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_4.5(\text{VO}_4)_{1.5}(\text{OH})_2$

RADIACION USADA: K_{α} del Cu (FILTRADA CON Ni)

ANGULO (2θ) BARRIDO: $15^{\circ} - 50^{\circ}$

h k l	d obs.	d calc.	I/I ₀
200	4.12	4.11	8
111	3.93	3.91	11
201	3.54	3.53	6
002	3.46	3.45	43
102	3.19	3.18	9
210	3.12	3.11	16
211	2.833	2.835	100
112	2.796	2.793	64
300	2.744	2.742	66
202	2.644	2.645	33
301	2.546	2.549	6
212	2.315	2.311	5
310	2.822	2.812	20
311	2.167	2.166	6
222	1.955	1.957	30
312	1.902	1.904	9
213	1.849	1.850	31
321	1.820	1.820	12

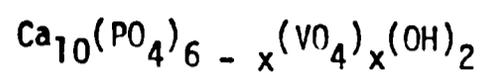
TABLA XXIII

DIAGRAMA DE POLVO DE $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{VO}_4)_2(\text{OH})_2$
 RADIACION USADA: K_α DE Cu (FILTRADA CON Ni)
 ANGULO (2θ) BARRIDO: $15^\circ - 50^\circ$

h k l	d obs.	d calc.	I/I ₀
200	4.12	4.12	8
111	3.92	3.92	12
002	3.46	3.45	50
102	3.19	3.18	10
210	3.12	3.11	19
211	2.837	2.838	100
112	2.796	2.794	74
300	2.744	2.746	64
202	2.644	2.646	25
301	2.553	2.551	6
{ 212			
{ 003	2.294	2.302	3
310	2.278	2.284	15
311	2.168	2.169	5
222	1.957	1.958	27
312	1.904	1.905	7
213	1.852	1.851	29
321	1.824	1.823	13

TABLA XXIV

DATOS CRISTALOGRAFICOS DE LAS FASES



x	a	c (Å)	Volumen (Å ³)
0.0	9.42 (1)	6.88 (1)	528.7
0.5	9.44 (1)	6.90 (1)	532.49
1.0	9.46 (1)	6.91 (1)	535.52
1.5	9.49 (1)	6.91 (1)	538.92
2.0	9.51 (1)	6.91 (1)	541.20

en vanadato. Esto está de acuerdo con el mayor volumen del anión VO_4^{3-} en comparación con el del anión sustituido PO_4^{3-} . Es, además, evidente que la constante \underline{a} de la celda es más afectada que \underline{c} por la incorporación del vanadato.

2.4 ESTUDIO VIBRACIONAL

Con la idea de obtener una mayor información sobre las propiedades de enlace de los grupos poliatómicos presentes en estas redes y llegar así a un conocimiento de la magnitud de los posibles efectos de distorsión que la incorporación de vanadio eventualmente produce sobre los grupos fosfato, se analizaron los espectros vibracionales de las fases estudiadas.

Para poder determinar lo dicho anteriormente, lo más conveniente resultó ser la medición cuidadosa del modo vibracional $\nu_1 (A_1)$ de los grupos tetraédricos. Esta medida se realizó de los espectros Raman que como se puede ver en la Figura XXI, la banda asociada a esta vibración es muy definida e intensa.

La posición de esa vibración para los grupos PO_4^{3-} y VO_4^{3-} , se muestra en la Tabla XXV. Como se puede ver, ambas vibraciones sufren solamente un pequeño desplazamiento en comparación con los valores medidos para la hidroxiapatita pura (49) y el $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ (6). Observando la Tabla vemos que la tendencia general es una disminución en las frecuencias del estiramiento simétrico al ser mayor la concentración de vanadato, tendencia que era la esperada al producirse un aumento de volumen.

Las bandas asociadas al modo vibracional $\nu_3 (F_2)$ de ambos tetroxoaniones medidas en IR son muy anchas, especialmente en el caso de los grupos fosfato y por lo tanto, no resultan útiles para fines comparativos. Esto puede apreciarse en la Figura XXII y además, podemos agregar que en el caso de tener 0.5 o 1.0 moles de oxoanión VO_4^{3-} es posible medir todavía dos de las componentes del estiramiento antisimétrico del grupo PO_4^{3-} , mientras que cuando la concentración de vanadio es mayor,

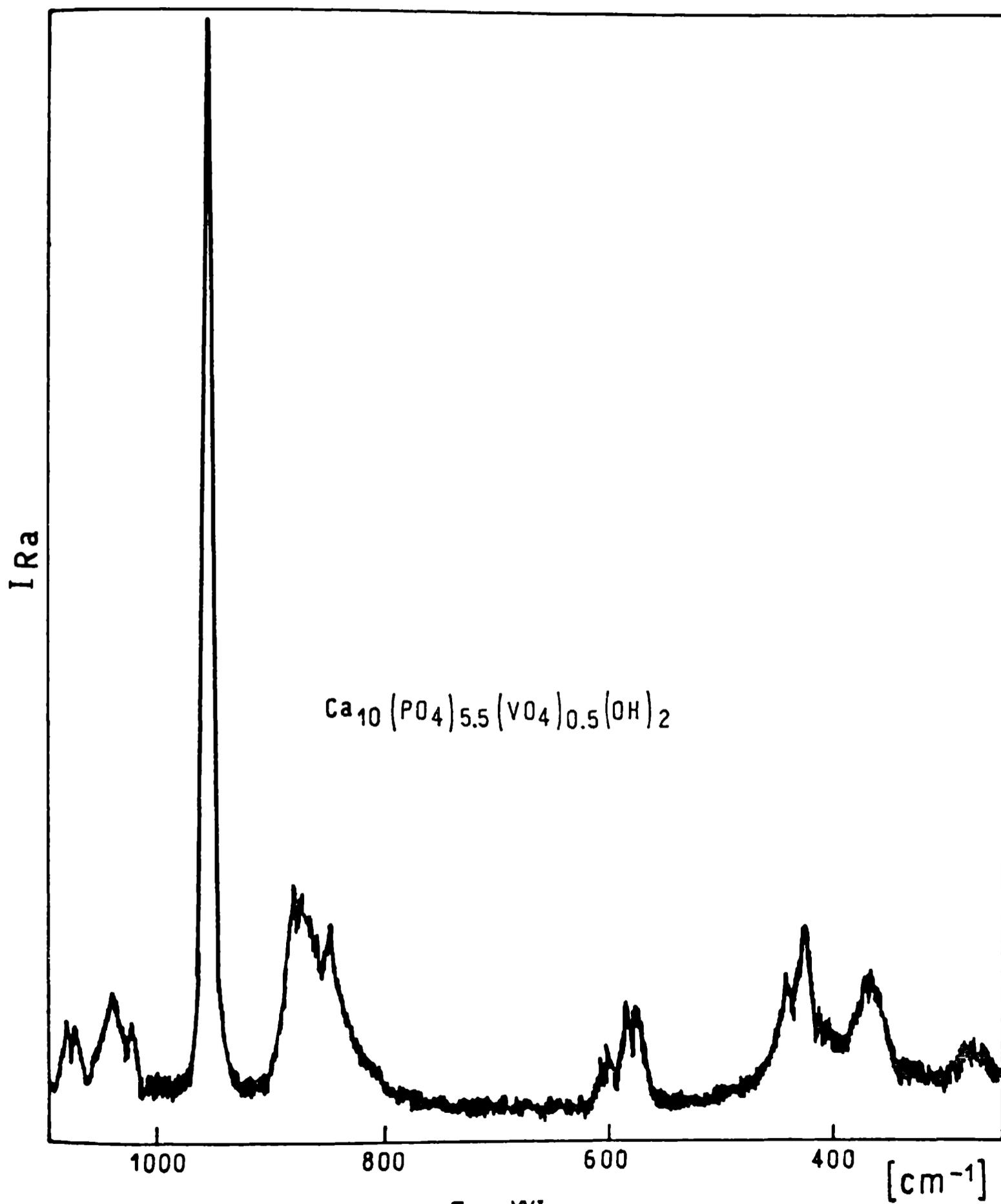


FIG. XXI

TABLA XXV

FRECUENCIAS ASOCIADAS A ALGUNAS VIBRACIONES CARACTERISTICAS
DE LAS FASES FOSFATO-VANADATO-APATITAS
(valores en cm^{-1})

Composición	$\nu_1(\text{PO}_4^{-3})^*$	$\nu_1(\text{VO}_4^{-3})^\#$	$\nu(\text{OH})^*$	$\nu_{\text{L}}(\text{OH})^*$
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	962	---	3572	630
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5.5}(\text{VO}_4)_{0.5}(\text{OH})_2$	962	882	3570	630
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5(\text{VO}_4)(\text{OH})_2$	961	880	3568	628
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{4.5}(\text{VO}_4)_{1.5}(\text{OH})_2$	960	880	3565	622 ⁺
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{VO}_4)_2(\text{OH})_2$	958	878	3562	620 ⁺
$\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$	---	872	----	---

* Del espectro IR

Del espectro Raman

+ Parcialmente solapada por una de las componentes ν_4 del grupo PO_4^{-3}

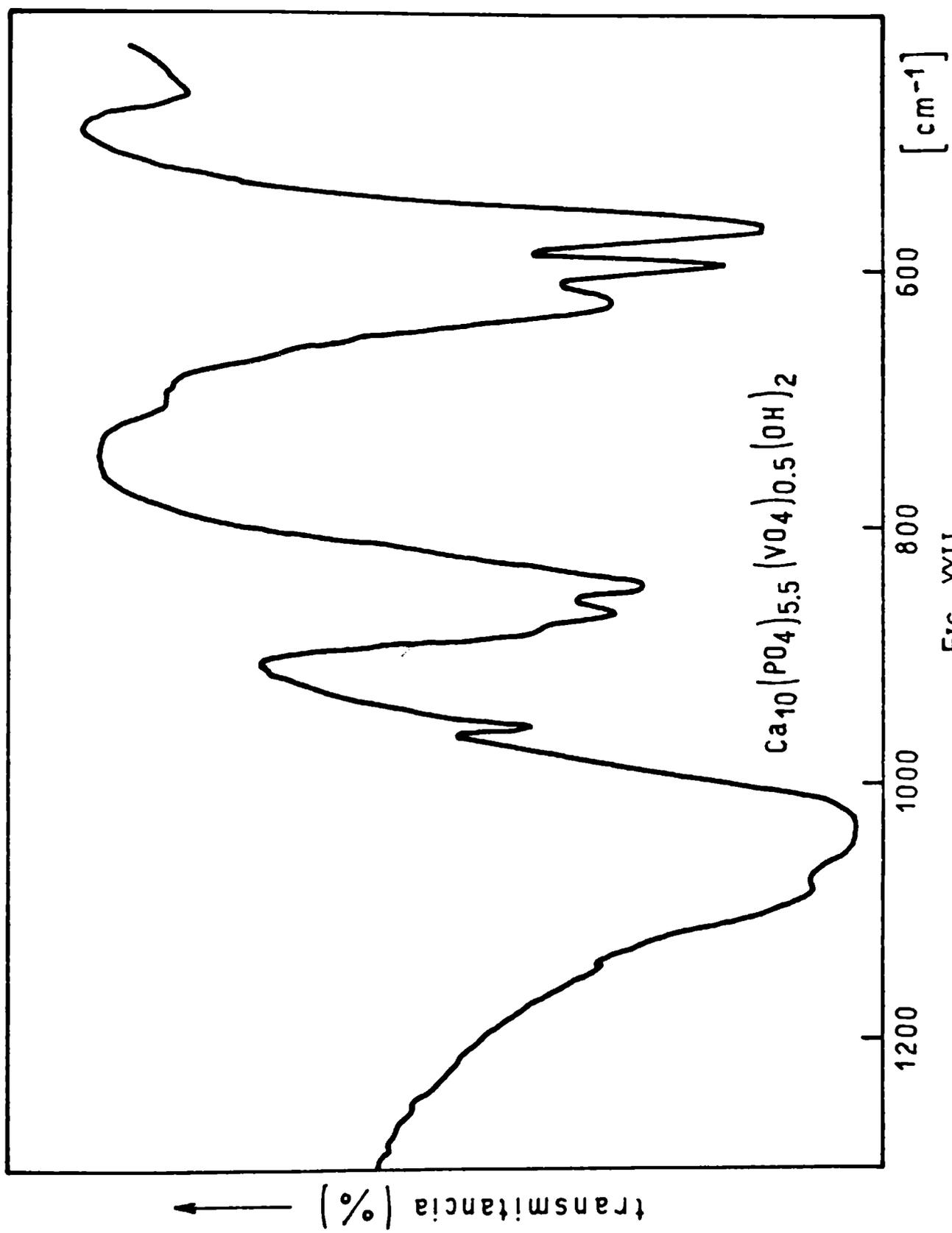


FIG. XXII

esta banda se ensancha y es imposible medir con precisión las componentes de este modo. Respecto a los componentes del modo vibracional del VO_4^{3-} , sólo en el caso en que están presentes dos moles, se pueden medir con precisión.

Las bandas asociadas a las vibraciones de deformación antisimétrica ν_4 del PO_4^{3-} en todos los casos son intensas y bien definidas, se las encuentra en los 600 y 570 cm^{-1} , no observándose cambios en la posición al aumentar el contenido de los iones VO_4^{3-} , cuyas bandas no alcanzan a verse con nitidez.

Por otro lado, hemos investigado también el comportamiento vibracional del grupo OH. En la hidroxiapatita pura el estiramiento y el modo libracional se encuentran en 3572 y 630 cm^{-1} respectivamente (49, 52). En la Tabla XXV se incluyen los valores correspondientes a estos dos modos de vibración. Ambas vibraciones están desplazadas hacia números de onda menores con el incremento de la concentración de vanadio en la red. El comportamiento general de estas dos vibraciones características del grupo OH puede ser explicado de la siguiente manera:

Puesto que los grupos OH en la apatita forman enlaces hidrógeno lineales con los oxígenos vecinos pertenecientes a los iones fosfato, el decrecimiento de la frecuencia (OH) nos está indicando un refuerzo de este enlace hidrógeno, con la consecuente producción de un debilitamiento de la fuerza del enlace OH.

Normalmente, como se ha encontrado en las hidroxiapatitas de Sr y Ba, un incremento de la frecuencia vibracional coincide con un aumento de las dimensiones de la celda unidad (52, 127), debido probablemente a un debilitamiento en el enlace $\text{OH}\dots\text{OPO}_3$. Pero, en el caso que estamos tratando, las dimensiones de la celda unidad (Tabla XXIV) prácticamente no cambian y la tendencia observada implica que el refuerzo de los enlaces hidrógeno es consecuencia de un aumento de volumen local asociado con la incorporación de aniones más voluminosos como lo son los VO_4^{3-} , los cuales facilitan un refuerzo de los enlaces hidrógeno.

Por otro lado, el modo libracional no muestra la tendencia esperada, ya que el incremento de la fuerza del enlace hidrógeno trae como

consecuencia que el movimiento impedido de los grupos OH debería estar más restringido, causando un aumento y no una disminución de las frecuencias como se observa aquí.

En realidad, algunos aspectos relacionados con el comportamiento vibracional de ambas vibraciones OH no están totalmente claras y ellas dependen de varios factores. La frecuencia del estiramiento OH depende del orden del enlace entre los átomos involucrados, o sea, que está determinado por los valores de la constante de fuerza y de la masa reducida, mientras que la frecuencia libracional depende de la geometría relativa de los grupos OH con respecto al ordenamiento de los átomos en el cristal (51, 52).

Nuestros resultados sugieren que en las PO_4^{3-}/VO_4^{3-} apatitas mixtas, el comportamiento del modo libracional está más influenciado por las dimensiones de la celda unidad, ya que el aumento de ésta implica una mayor facilidad para que esta vibración ocurra y por ende se corre la banda asociada a esta hacia frecuencias menores. Sin embargo, al estiramiento OH parece ser más frecuentemente afectado por el entorno local de los grupos OH.

Para obtener una mayor información sobre las características de la incorporación del VO_4^{3-} a la red de hidroxiapatita, se intentó la incorporación de VO_4^{3-} en hidroxiapatitas cristalinas y amorfas preformadas. Esta incorporación de VO_4^{3-} a la red de hidroxiapatita fue realizada variando: tiempo de contacto de la solución de VO_4^{3-} frente a la hidroxiapatita, tiempo de la reacción, condiciones de agitación. Fueron preparadas suspensiones de hidroxiapatita cristalina en NH_3 al 50% conteniendo NH_4VO_3 en NH_3 . Estas suspensiones se mezclaron y se agitaron a temperatura ambiente durante siete días. Para la incorporación de VO_4^{3-} en hidroxiapatita amorfa, primeramente se sintetizó ésta para lo cual se sigue la técnica general, pero se suprime el secado de la misma. Luego se la colocó en contacto con VO_4^{3-} a $55^\circ C$, con agitación constante de la mezcla durante 84 hs. Otra experiencia que se realizó fue mantener el contacto de esta mezcla, durante cinco meses y medio sin agitación y a temperatura ambiente.

Estas muestras fueron analizadas por espectroscopía IR y se encontró que las muestras de hidroxiapatita cristalina no incorporan VO_4^{3-} , mientras que la hidroxiapatita amorfa, lo incorpora como se puede ver claramente en uno de los espectros, mostrado en la Figura XXIII. En el caso en el que el tiempo de contacto es mayor, las bandas del vanadato son detectadas más claramente.

2.5 ESTUDIO DE LAS FASES MIXTAS OBTENIDAS POR REACCIÓN EN FASE SÓLIDA

Además del estudio de las fases mixtas obtenidas en solución, fueron investigadas idénticas fases, pero por reacción en fase sólida. Así que se prepararon los compuestos del tipo $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$ ($x = 0.5, 1.0, 1.5$ y 2) por reacción en fase sólida a altas temperaturas de acuerdo al método propuesto por Shaecken y colaboradores (111), usando cantidades estequiométricas de CaPO_4H , CaCO_3 y V_2O_5 . Se trabajó en corriente de nitrógeno y se alcanzó una temperatura máxima de 1000°C a la cual se mantuvo la mezcla de reacción durante dos días.

Se analizaron los respectivos diagramas de polvo y ellos mostraron que a pesar de tener las reflexiones típicas de apatita, se presentan algunas líneas nuevas que aparentemente son originadas por desdoblamiento de las líneas cuyos índices de Miller en la hidroxiapatita pura son (211) y (202).

Además, estos desdoblamientos originan un gran ensanchamiento de la región central del diagrama ($2\theta = 30^\circ - 35^\circ$). En la Figura XXIV se muestra una parte del diagrama de polvo correspondiente a la zona más característica en el rango comprendido entre $2\theta = 25^\circ$ y 36° . Para las tres primeras fases, conteniendo 0.5, 1 y 1.5 moles de VO_4^{3-} fue posible el indiciado completo de la celda hexagonal, pero en el caso de $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{4.5}(\text{VO}_4)_{1.5}(\text{OH})_2$ las dos nuevas líneas no pudieron ser indicadas. Y en el caso de la fase más rica en vanadio, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{VO}_4)_2(\text{OH})_2$, algunas otras líneas en adición a las dos nuevas antes mencionadas, permanecen sin ser indicadas.

Se puede admitir que a altas temperaturas de reacción se facilita

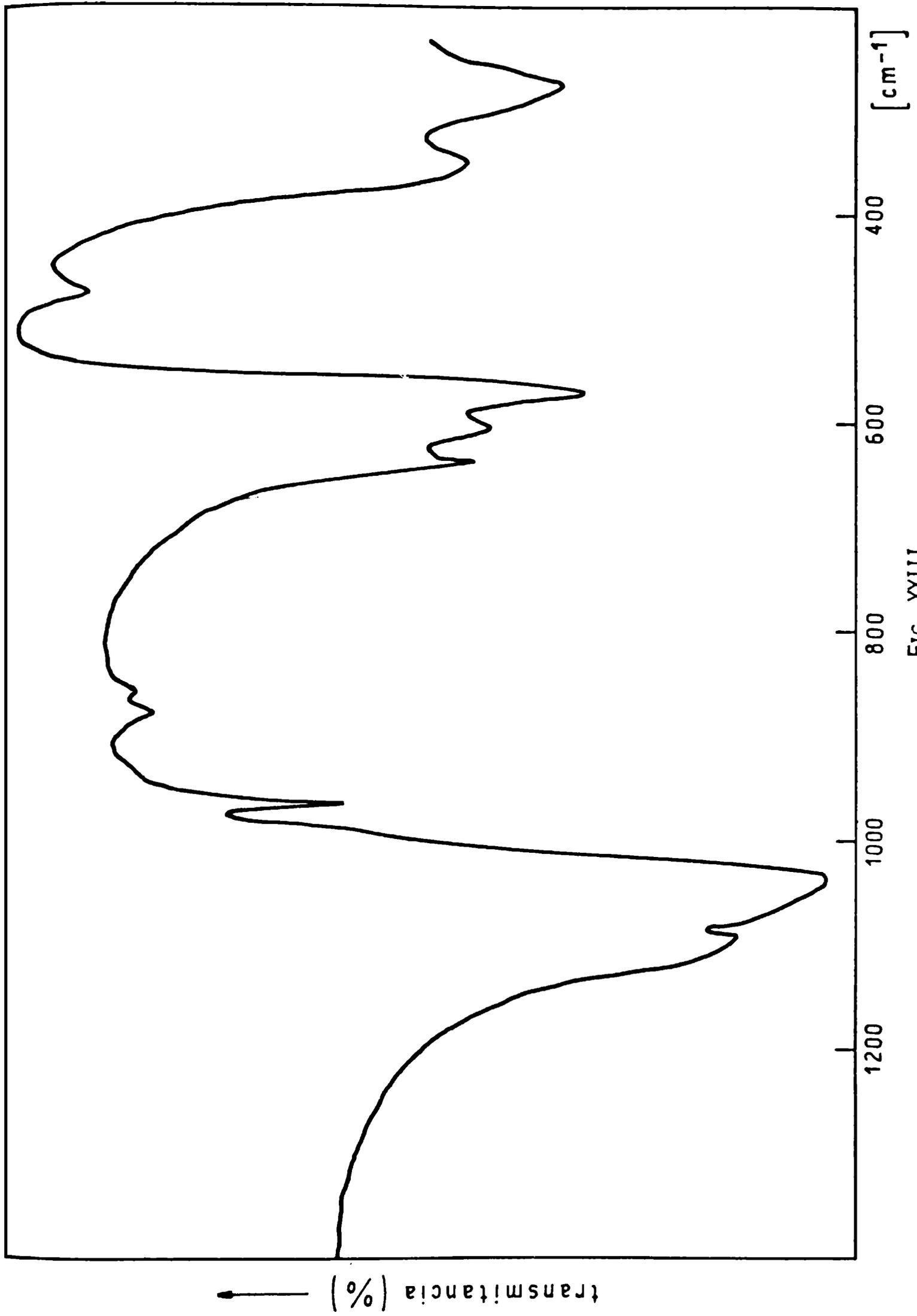


FIG. XXIII

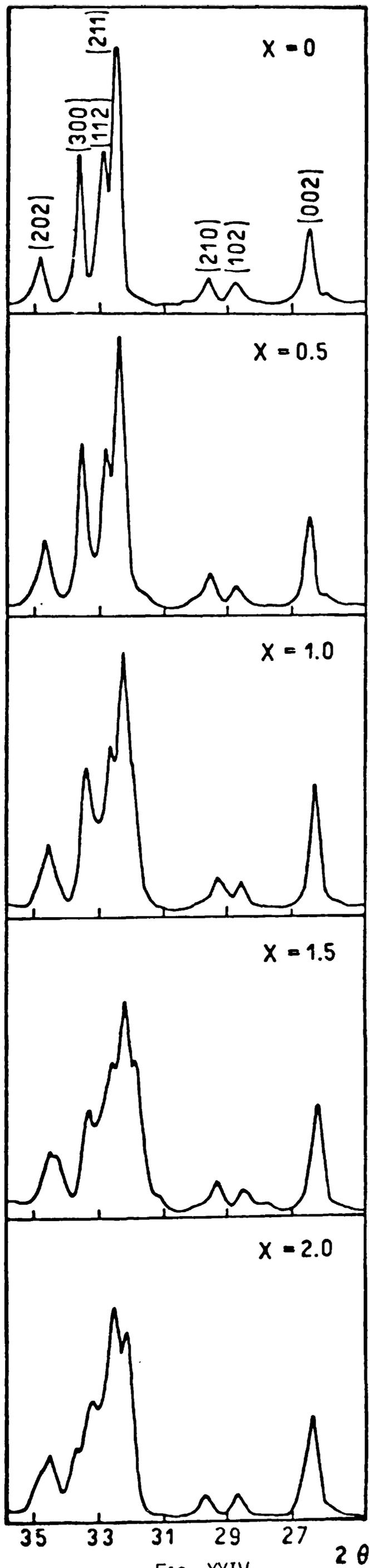


FIG. XXIV

 2θ

una cierta distorsión de la red hexagonal, lo que no sería totalmente inesperado, ya que también el $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{F}_2$ puro presenta una red distorsionada (71) y probablemente también el $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$ tenga algún tipo de distorsión.

Por otra parte, tampoco puede descartarse que las altas temperaturas generen algún producto de descomposición cuya concentración aumenta al aumentar la cantidad de vanadio presente en la red. Esta última suposición permitiría inferir que el producto de descomposición sería algún compuesto de vanadio. Por su parte, los espectros IR no permitieron identificar ninguna otra fase, además de la apatítica, lo que alienta a pensar que realmente se está en presencia de fases distorsionadas y no de muestras apatíticas impurificadas.

2.6 CONCLUSIONES

Desde el punto de vista biológico, los modelos aquí estudiados aportan la siguiente información:

. La incorporación de VO_4^{3-} reemplazando el PO_4^{3-} en hueso, está facilitada por el comportamiento de la red apatítica, la cual ofrece grandes posibilidades de sustitución. Es importante recalcar que a la temperatura del cuerpo humano (37°C), la sustitución sólo es posible en hidroxiapatita amorfa. Este resultado es interesante, porque la fase inorgánica del tejido óseo es como ya fue discutido, muy poco cristalina y las experiencias mencionadas indican que el estado no-cristalino del material podría facilitar la incorporación de vanadio en el hueso. Si esto es cierto, esta incorporación debería ser más importante en los tejidos duros jóvenes en los cuales la fase inorgánica es especialmente amorfa (89).

. La incorporación de pequeñas cantidades de VO_4^{3-} en los sitios PO_4^{3-} produce sólo variaciones ínfimas en las propiedades estructurales macro y microscópicas del material inorgánico de los huesos. Esto es revelado por los parámetros similares y por la ausencia de distorsiones como se puede apreciar en los diagramas de polvo.

. La incorporación de pequeñas cantidades de VO_4^{3-} tiene poco o casi ningún efecto en la fuerza del enlace P-O. Este comportamiento contrasta con el observado cuando se cambia calcio por otros cationes, sustituciones éstas que suelen afectar este enlace más intensamente (véase el Capítulo 1 de la Tercera Parte).

. El comportamiento vibracional de los grupos OH en las vanadato-fosfato-apatitas no es fácil de explicar, pero la incorporación de vanadio produce, sin embargo, un débil refuerzo de los puentes de hidrógeno en la red y tiene un efecto casi despreciable sobre la fuerza del enlace OH.

CAPITULO 3

SUSTITUCION EN EL CANAL SOBRE EL EJE SENARIO

Aparte de los procesos sustitucionales que pueden ocurrir en el anión tetraédrico de las redes de apatita y que fueron estudiadas en los dos capítulos anteriores, pareció interesante analizar también las consecuencias que pueden ocasionar las sustituciones parciales del anión monovalente, ubicado a lo largo del eje senario principal.

Estudios previos de OH/Cl e OH/F apatitas mixtas realizados por Freund y colaboradores (48, 83) nos indujeron a investigar ahora las F/Cl apatitas mixtas. Para este estudio fueron sintetizadas las fases en la siguiente composición: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_{1.5}\text{Cl}_{0.5}$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_{1.0}\text{Cl}_{1.0}$ y $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_{0.5}\text{Cl}_{1.5}$. Esta serie de compuestos fue preparada por reacción en fase sólida a partir de las cantidades estequiométricas de la CaPO_4H , CaCO_3 , CaF_2 y CaCl_2 . La mezcla de reacción fue calcinada en una mufla lentamente hasta llegar a los 900°C y se dejó a esta temperatura entre 12 y 16 hs. El calentamiento fue interrumpido cada tres horas para proceder a las moliendas de las muestras enfriadas a temperatura ambiente y así favorecer la homogenización de las mismas.

Se obtuvieron los diagramas de polvo con un difractómetro Philips (tipo 1732/10) empleando la radiación K_α del cobre, filtrada con níquel. Los datos de los diagramas de las distintas fases estudiadas se presentan en las tablas XXVI, XXVII y XXVIII.

Los parámetros cristalinos fueron calculados y refinados como en los casos comentados en los capítulos anteriores. En la Tabla XXIX se reúnen los valores de los mismos, así como los volúmenes de todas estas fases, incluyéndose también con fines comparativos, los valores correspondientes a la fluoro y cloro-apatita puras.

TABLA XXVI

DIAGRAMA DE POLVO DE $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_{1.5}\text{Cl}_{0.5}$
 RADIACION USADA: K_{α} DEL Cu (FILTRADA CON Ni)
 ANGULO (2θ) BARRIDO: $20^{\circ} - 48^{\circ}$

h k l	d obs.	d calc.	I/I ₀
200	4.07	4.06	7
111	3.88	3.87	15
201	3.50	3.50	3
002	3.45	3.44	33
102	3.18	3.17	8
210	3.07	3.07	20
211	2.805	2.803	100
112	2.780	2.775	59
300	2.706	2.706	71
202	2.627	2.626	23
301	2.518	2.518	5
003	2.290	2.291	5
212	2.251	2.251	25
310	2.139	2.140	6
113	2.060	2.062	4
400	2.027	2.029	2
203	1.998	1.998	3
222	1.938	1.937	27

TABLA XXVII

DIAGRAMA DE POLVO DE $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_{1.0}\text{Cl}_{1.0}$
 RADIACION USADA: K_{α} DEL Cu (FILTRADA CON Ni)
 ANGULO (2θ) BARRIDO: $20^{\circ} - 48^{\circ}$

h k l	d obs.	d calc.	I/I ₀ .
200	4.05	4.05	7
111	3.87	3.87	12
002	3.43	3.44	31
102	3.16	3.16	8
210	3.06	3.06	20
211	2.799	2.799	100
112	2.776	2.769	55
300	2.702	2.703	71
202	2.620	2.621	23
301	2.515	2.515	5
003	2.287	2.287	6
212	2.249	2.249	26
310	2.249	2.249	26
311	2.137	2.137	6
113	2.057	2.057	4
400	2.027	2.027	2
203	1.993	1.994	4
222	1.935	1.934	32

TABLA XXVIII

DIAGRAMA DE POLVO DE $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_{0.5}\text{Cl}_{1.5}$
 RADIACION USADA: K_{α} DEL Cu (FILTRACION CON Ni)
 ANGULO (2θ) BARRIDO: $20^{\circ} - 48^{\circ}$

h k l	d obs.	d calc.	I/I ₀
200	4.13	4.12	3
111	3.91	3.91	4
002	3.42	3.42	22
210	3.12	3.12	17
211	2.836	2.836	100
112	2.776	2.776	61
300	2.751	2.749	100
202	2.631	2.631	13
301	2.550	2.551	5
310	2.287	2.288	28
311	2.170	2.170	7
113	2.056	2.055	5
203	1.993	1.994	2
222	1.953	1.954	29

TABLA XXIX

PARAMETROS CRISTALOGRAFICOS Y VOLUMENES
 DE LAS CELDAS UNITARIAS DE LAS
 FASES $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_{2-x}\text{Cl}_x$

Fase	a (Å)	c (Å)	Volumen (Å ³)
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	9.37 (1)	6.88 (1)	523.12
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_{1.5}\text{Cl}_{0.5}$	9.37 (1)	6.89 (1)	523.88
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_{1.0}\text{Cl}_{1.0}$	9.36 (1)	6.87 (1)	521.24
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_{0.5}\text{Cl}_{1.5}$	9.52 (1)	6.83 (1)	536.07
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	9.60 (1)	6.76 (1)	539.54

Observando estos valores puede constatar que a medida que aumenta la cantidad de cloruro incorporada, se produce un nítido incremento en el valor del parámetro a , mientras que los valores correspondientes a c sufren una débil contracción.

Este comportamiento es similar al presentado por las Cl/OH apatitas mixtas estudiadas anteriormente por Maiti y Freund (83). De tal manera y como sucede en esas apatitas mixtas, la tendencia observada se puede explicar y entender considerando el ordenamiento de los iones halogenados con respecto al plano triangular generado por los cationes Ca^{2+} .

Observando los esquemas presentados en la Figura XXV, vemos que si un ion Cl^- sustituye a un ion F^- en la columna de iones F^- , la situación es semejante a lo que ocurre en el caso de sustituir un OH^- en la cadena de hidróxidos en la hidroxiapatita por un ion Cl^- . El triángulo de iones Ca^{2+} es muy pequeño para aceptar el ion Cl^- y la posición intermedia usual está impedida por la presencia de un ion F^- vecino, como consecuencia, la distancia entre el ion Cl^- y el F^- vecino se acorta. Al mismo tiempo, los triángulos de iones Ca^{2+} pueden ser separados causando así una cierta expansión del eje a y una débil contracción del eje c como muestran los resultados de la Tabla XXIX. Esto podría también ser explicado considerando que los iones Cl^- están cerca de seis iones óxido de los grupos PO_4^{3-} adyacentes. Esta proximidad de cargas negativas es una situación bastante desfavorable, la cual contribuye, sin duda, a la expansión del eje a en las F/Cl apatitas mixtas.

Respecto a los volúmenes de las celdas, se puede apreciar en la Tabla XXIX, que el paso de la fluoroapatita a la cloroapatita pura sigue una relación prácticamente lineal, aunque muestran una débil desviación negativa a la ley de Vergard.

Un análisis más detallado de los diagramas de polvo obtenidos (Figura XXVI), muestra que al pasar de una fase a otra ocurren sistemáticamente desplazamientos y modificaciones. Las más interesantes se verifican en la región de 2θ , más característica de las apatitas (entre 31° y 34°).

En la fluoroapatita pura, las reflexiones más intensas son las que corresponden a los índices de Miller (211) y (300) y la reflexión con

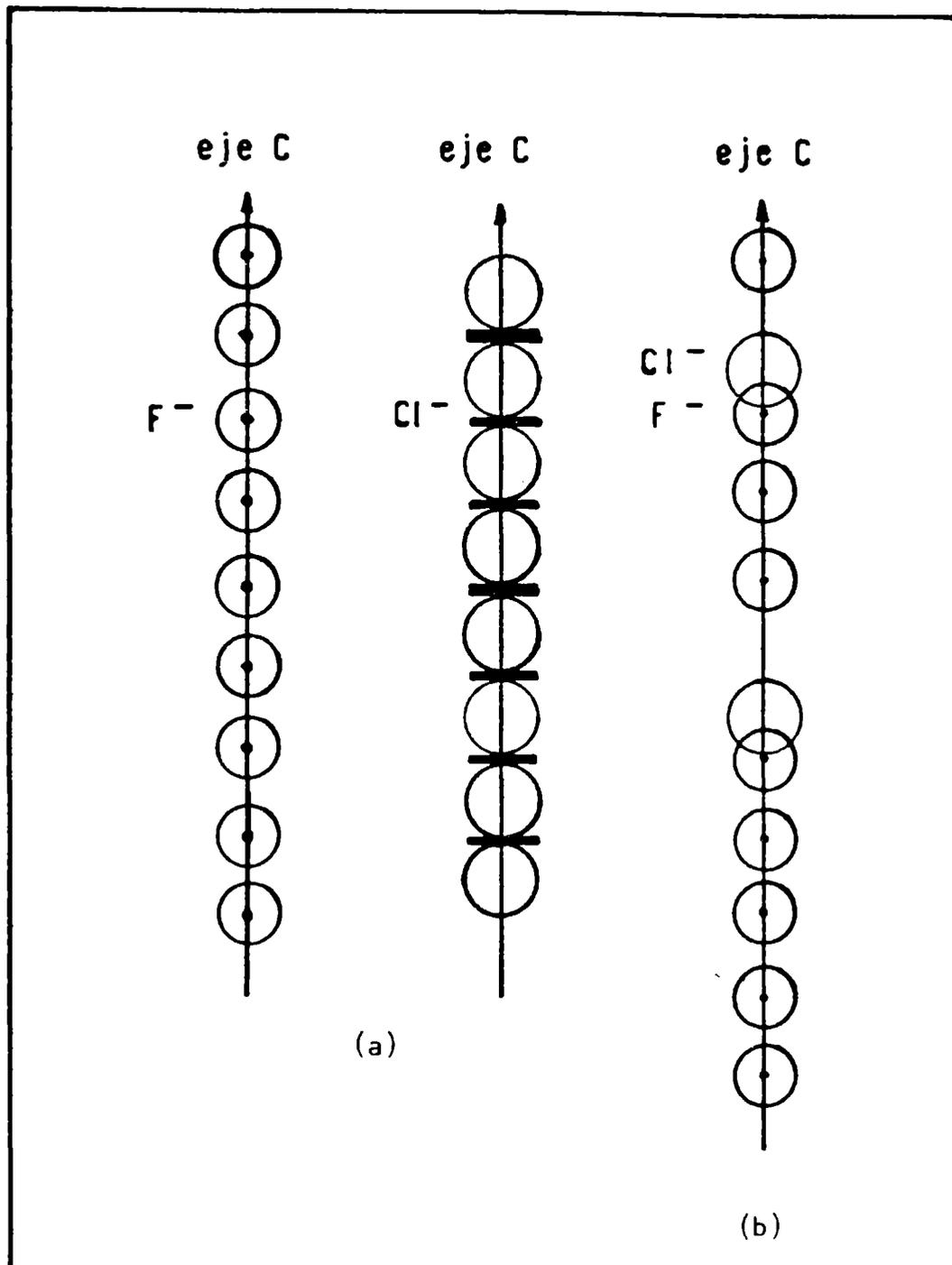


FIG. XXV

- (a) Requerimiento espacial y arreglo de los iones F^- y Cl^- en la fluoro y cloroapatita con respecto al plano de los cationes Ca^{2+} que forman un triángulo (indicado por la barra horizontal).
- (b) Diagrama que muestra la interacción entre F^- y Cl^- adyacentes cuando un ion Cl^- sustituye a un ion F^- .

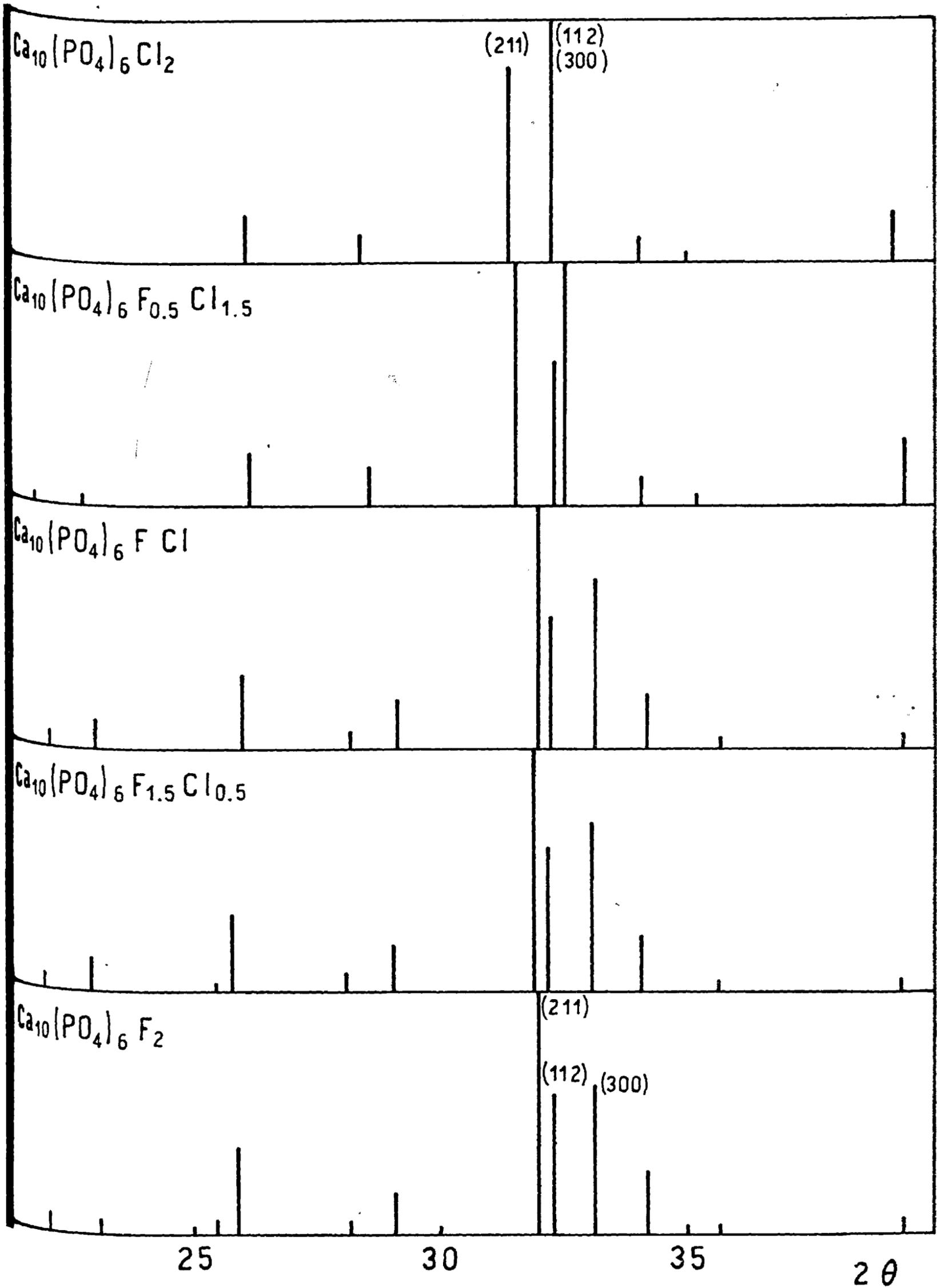


FIG. XXVI

índice (112) tiene una intensidad media. Esta última línea disminuye su intensidad al pasar de un extremo al otro de la serie, desapareciendo en la cloroapatita pura donde se solapa con la línea cuyo índice de Miller es (300), línea que es la más intensa del diagrama de polvo en esta última fase. Respecto a los corrimientos, el más notable es el de la línea con índices de Miller (300) ya que ésta depende solamente del parámetro a y por lo tanto, un aumento de este implica un desplazamiento de esta línea hacia ángulos 2θ menores.

Seguidamente, y para verificar las consecuencias que sobre los enlaces P-O tiene este tipo de proceso sustitucional, se analizan los espectros vibracionales de todas estas fases. En la fig. XXVII, se han reproducido los espectros de IR de las tres fases mixtas investigadas, así como también las correspondientes a las fases puras de fluoro y cloro apatitas. Como se puede apreciar, la banda intensa y ancha en la zona de los estiramientos de valencia, que corresponde al modo vibracional $\nu_3(F_2)$ no sufre cambios apreciables en su posición al aumentar el contenido de iones Cl^- en la red y en algunos casos no se aprecian las tres componentes de este modo.

Sin embargo se puede ver mediante una medición cuidadosa de ν_1 que existe un corrimiento no muy pronunciado, pero claramente definido, hacia frecuencias menores, al aumentar la concentración de iones cloruro en la red; haciéndose notable la disminución cuando la cantidad de iones Cl^- incorporados es del 75% y del 100% (Tabla XXX).

En la zona de las deformaciones puede verse que el modo de vibración $\nu_4(F_2)$ o sea, la deformación antisimétrica, está siempre definida como un doblete (bandas en 602 y 565 cm^{-1}) en tanto que la deformación simétrica, $\nu_2(E)$, aparece como una banda muy débil alrededor de los 470 cm^{-1} , en todos los casos.

Si hacemos una correlación entre la posición de ν_1 y los volúmenes de la celda, encontramos que existe una disminución de la frecuencia del estiramiento simétrico, al aumentar los volúmenes de las redes. Este aumento de volumen produce un alargamiento gradual en los enlaces P-O y conduce así a la disminución observada en los valores del modo ν_1 .

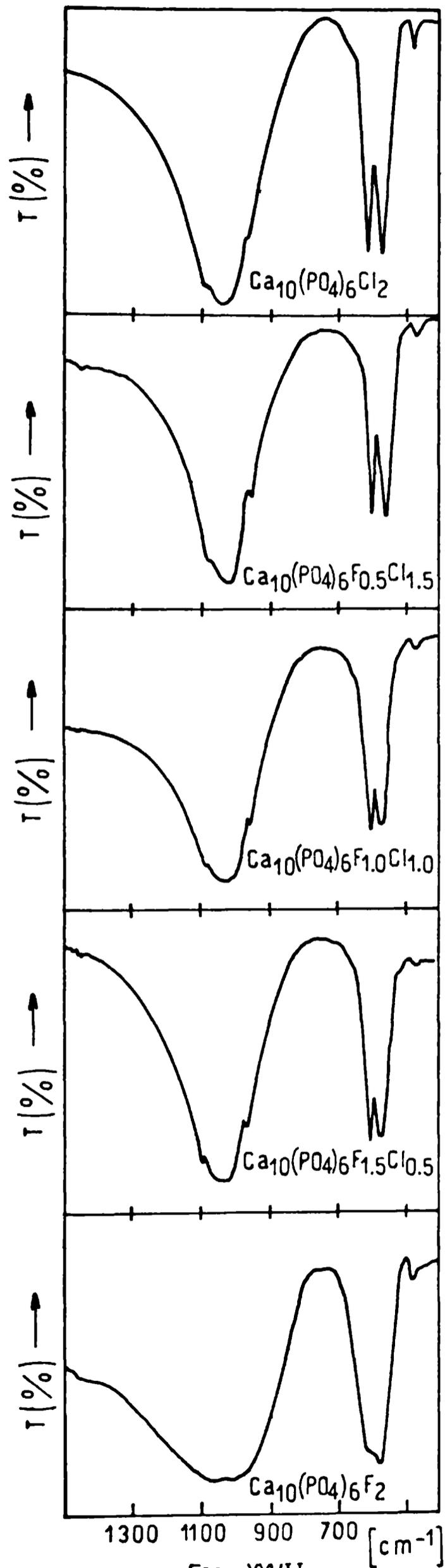


FIG. XXVII

TABLA XXX

NUMEROS DE ONDA DEL ESTIRAMIENTO SIMETRICO DEL
GRUPO PO_4^{3-} EN LAS F/Cl APATITAS

FASE	ν_1
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	963
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_{1.5}\text{Cl}_{0.5}$	963
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_{1.0}\text{Cl}_{1.0}$	962
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_{0.5}\text{Cl}_{1.5}$	959
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	960

Otros ejemplos interesantes de este tipo de comportamiento fueron encontrados recientemente en ortovanadatos y ortofosfatos de los lantánidos los que mostraron que la fuerza del enlace V-O manifiesta una fuerte dependencia con la contracción de la celda que supera netamente el efecto de la carga nuclear efectiva de los cationes (14, 15, 16 y 45).

En todos los casos se puede asegurar que para estas fases, los corrimientos de la posición de la banda asociada al estiramiento simétrico no ocurren en forma lineal y para los casos en los que la composición es cercana a la fase pura, el otro ion haluro no ejerce influencia alguna sobre las vibraciones del grupo fosfato. Este comportamiento nos permite demostrar que, aunque el factor geométrico, es decir, el tamaño de la celda es determinante en el comportamiento espectroscópico, evidentemente no es el factor excluyente.

Es así seguro que la fuerza del enlace P-O está influenciada también por otras características estructurales como por ejemplo, las interacciones entre los iones haluros y los triángulos de Ca^{2+} y los desplazamientos de los grupos fosfato, los que aumentan cuando se incrementa el porcentaje de cloruro incorporado a la red (78). Pero es prácticamente imposible reconocer y visualizar la contribución efectiva de cada uno de estos factores sobre el comportamiento espectroscópico de las fases analizadas.

TERCERA PARTE

ESTUDIO DE LA SUSTITUCION DEL CALCIO POR OTROS CATIONES

CAPITULO I

SUSTITUCION DEL CALCIO POR CADMIO EN LA RED DE LA FLUOROAPATITA

1.1. IMPORTANCIA BIOLOGICA DEL CADMIO

El Cadmio es reconocido como uno de los principales contaminantes metálicos. Se ha sugerido que este elemento compite con el Zn por sitios activos de reacción en enzimas (130). La incorporación de Cd en reemplazo del Ca en los tejidos óseos es también de gran interés biológico. La enfermedad conocida como "itai-itai" es causada por una intoxicación crónica de Cd y produce elevada fragilidad en los huesos. Se sabe además, que el Cd actúa como un inhibidor del proceso de calcificación "in vitro" (125). Por otro lado, recientemente se ha propuesto que la presencia de Cd en dientes favorece la formación de caries dentales (112).

1.2. ESTUDIO ESPECTROSCOPICO DE LAS APATITAS DE CADMIO PURAS

Nos pareció conveniente estudiar previamente el comportamiento de las apatitas puras de Cd antes de investigar las apatitas del tipo $Ca_{10-x}Cd_x(PO_4)_6F_2$. El comportamiento vibracional de las apatitas $Cd_{10}(PO_4)_6X_2$ ($X = F, Cl, Br$) ya había sido estudiada por Klee y Engel (67). Nosotros hemos reinvestigado el espectro vibracional de $Cd_{10}(PO_4)_6Cl_2$ y $Cd_{10}(PO_4)_6Br_2$ y además hemos extendido nuestro estudio a compuestos similares de arsénico y vanadio. Por otro lado hemos estudiado también una serie de apatitas conteniendo iones Cd asociadas a otros cationes divalentes como Sr, Ba, Pb, Ca.

1.2.1. Compuestos con fórmula general $Cd_{10}(RO_4)_6X_2$

1.2.1.1. Síntesis

Fueron preparados los compuestos de fórmula $\text{Cd}_{10}(\text{RO}_4)_6\text{X}_2$ donde $\text{R} = \text{P}, \text{As}$ y V y $\text{X} = \text{Cl}$ y Br . En el caso de que $\text{R} = \text{P}$ y As las muestras fueron sintetizadas en medios fundidos en crisol de Pt, a partir de $\text{Cd}_3(\text{RO}_4)_2$ en un gran exceso de CdCl_2 o CdBr_2 (43). La temperatura de fusión fue de 700°C y la reacción se extendió durante una hora.

En el caso de las vanadato-apatitas de Cd la técnica utilizada para su preparación fue la misma, pero se partió de V_2O_5 , CdO y un exceso del haluro correspondiente. Las soluciones sólidas que contienen fosfato y ortovanadato fueron obtenidas por el mismo procedimiento a partir de $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$, V_2O_5 y CdCl_2 . En todos los casos, al término de las reacciones se lava el exceso de fundente con agua y los cristales de apatita se secan en estufa a 100°C .

1.2.1.2. Diagramas de polvo

Todos los difractogramas que fueron obtenidos de la forma usual, mostraron todas las reflexiones típicas de apatita, o sea, se mostraron isoestructurales con la fluoroapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, (grupo espacial $\text{P6}_3/\text{m}$) (120, 121) y las celdas hexagonales se caracterizan por parámetros c pequeños en comparación con otras apatitas típicas. Recientemente ha sido demostrado (121) que estas contracciones a lo largo de la dirección c están relacionadas con una deficiencia de halógeno en la red, indicándonos esto que la fórmula podría escribirse como $\text{Cd}_{10-x}(\text{RO}_4)_6\text{X}_{2-2x}$. En la Figura XXVIII se reproduce el diagrama de polvo obtenido por difracción de rayos X de la fase $\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$; hemos elegido el de este compuesto como representativo, ya que todos presentan el mismo diagrama, el cual, como ya dijimos, presenta la secuencia de reflexiones típica de las apatitas.

1.2.1.3 Espectros de IR

En estas redes la simetría de los iones tetraédricos RO_4^{3-} está

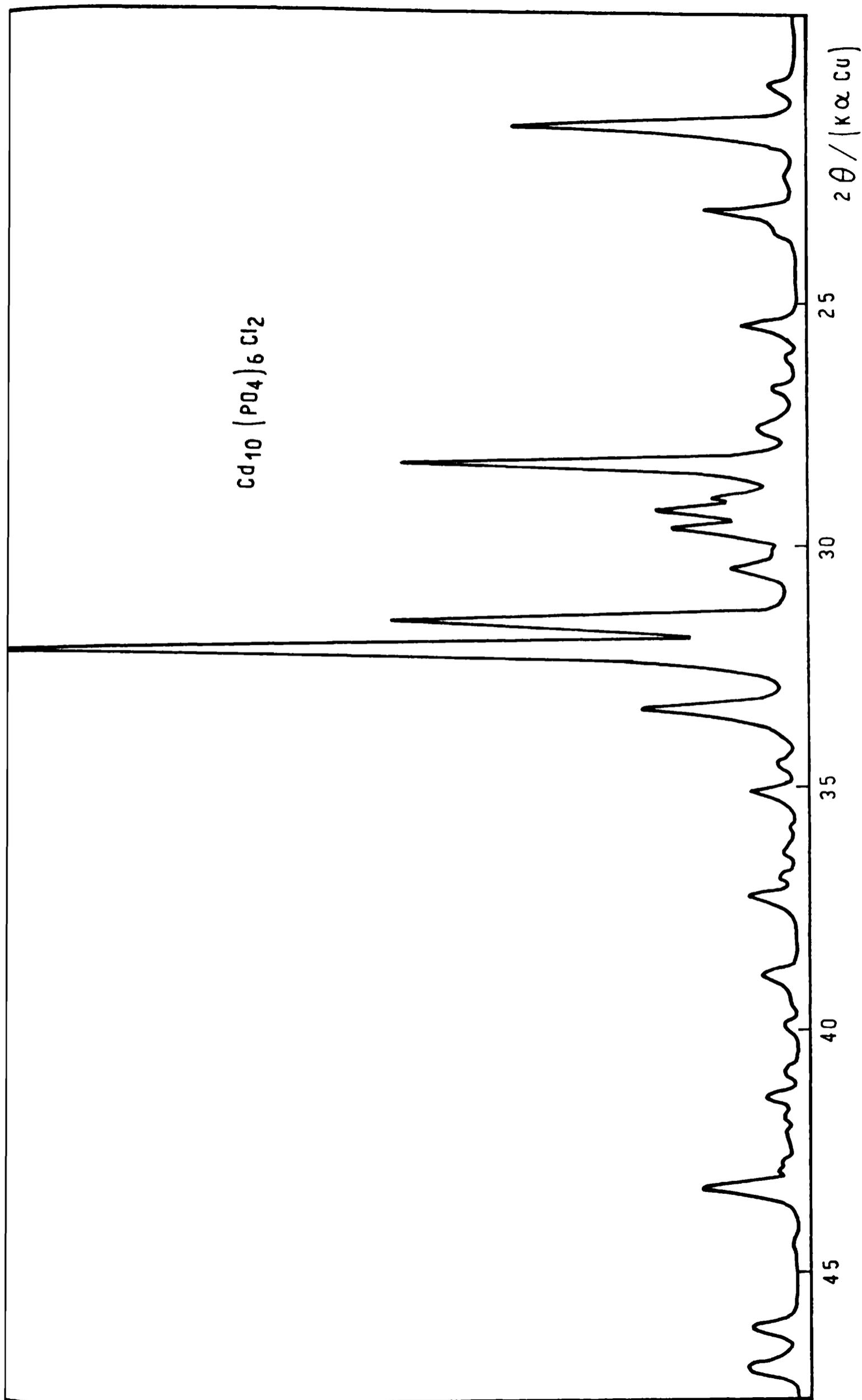


FIG. XXVIII

disminuída a C_s y entonces, se espera una remoción de la degeneración y un cambio de las reglas de selección. Haciendo uso de la aproximación de la simetría de los sitios, se predice un total de 9 bandas fundamentales no degeneradas en el espectro de IR (véase tabla IX de la Primera Parte). Generalmente, el número de bandas observadas experimentalmente en el espectro de IR de estas apatitas, es menor, indicándonos que las distorsiones del grupo RO_4^{3-} no son tan drásticas como predicen estas reglas. En los espectros, los modos ν_3 y ν_4 aparecen generalmente desdoblados en sólo dos componentes y ν_2 aparece como única banda o como un doblete débil. El modo ν_1 aparece como una banda débil o un hombro.

1.2.1.3.a Espectro IR de $Cd_{10}(PO_4)_6Cl_2$

El espectro se reproduce en la Figura XXIX y como puede verse en la zona de los estiramientos de valencia aparecen dos bandas centradas en 1056 y 1000 cm^{-1} y un hombro en 1155 cm^{-1} que son asignables a las tres componentes que de acuerdo con la simetría de los sitios ocupados tendrían que esperarse para ν_3 . La banda ubicada en 940 cm^{-1} corresponde evidentemente al modo ν_1 .

En la zona de bajas frecuencias puede intentarse efectuar una asignación para las frecuencias de las vibraciones de deformación (ν_2 y ν_4), que deberían aparecer totalmente desdobladas de acuerdo con la Tabla IX de la Primera Parte. En la zona de las deformaciones se observa un doblete en 600-542 cm^{-1} y una banda débil en 480 cm^{-1} , asociadas a ν_4 y dos bandas muy débiles en 445 cm^{-1} y 410 cm^{-1} asociadas al modo ν_2 .

1.2.1.3.b Espectro IR de $Cd_{10}(PO_4)_6Br_2$

Reproducido en la Figura XXX, permite ver dos bandas muy intensas en 999 y 1060 cm^{-1} , ambas corresponden a dos de las componentes del modo ν_3 . La banda débil y nítida que se observa en 938 cm^{-1} está asociada al modo ν_1 . El doblete intenso centrado en 600 y 544 cm^{-1} corresponden a dos de las componentes del modo ν_4 y la inflexión que se observa

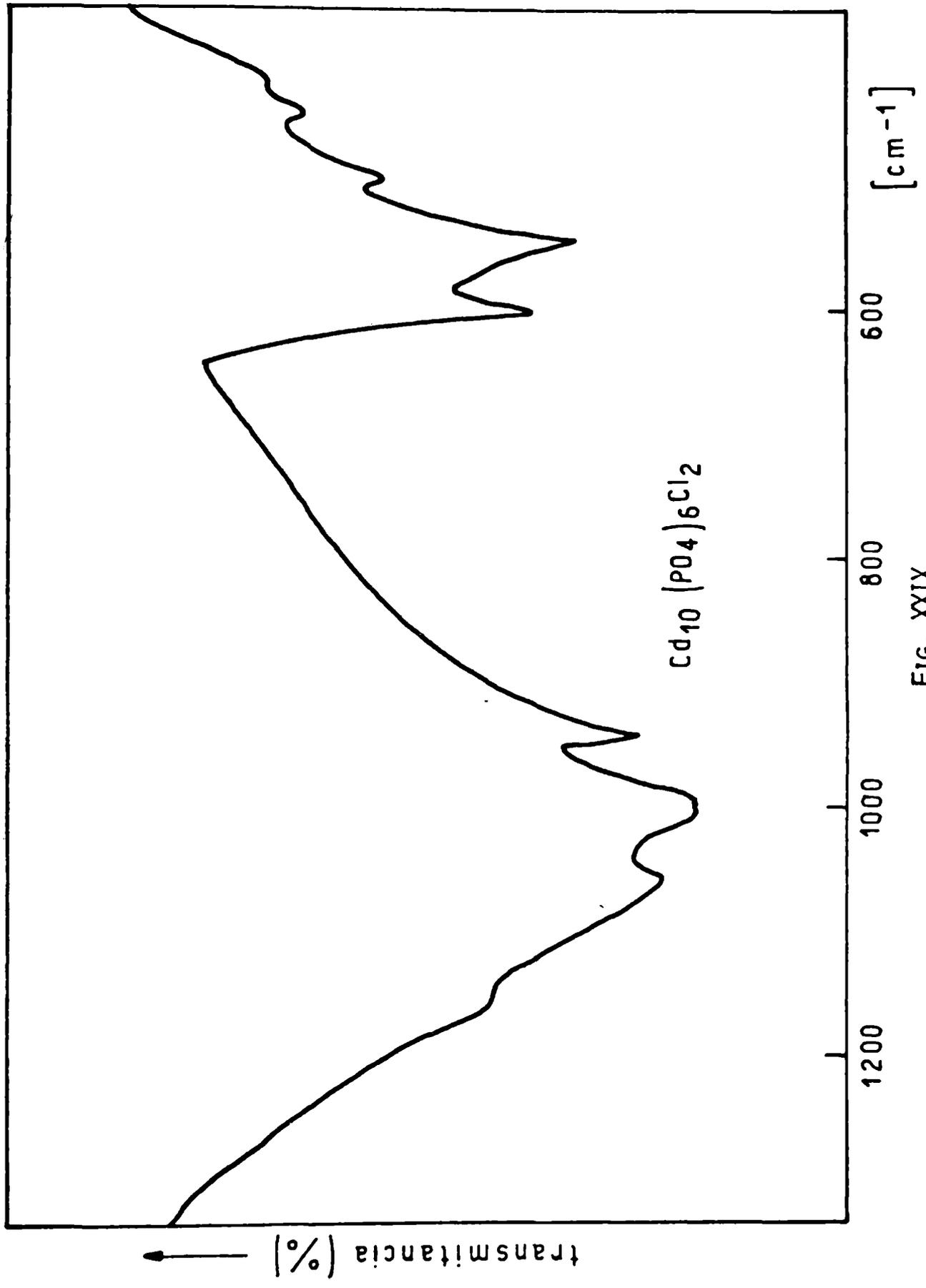


FIG. XXIX

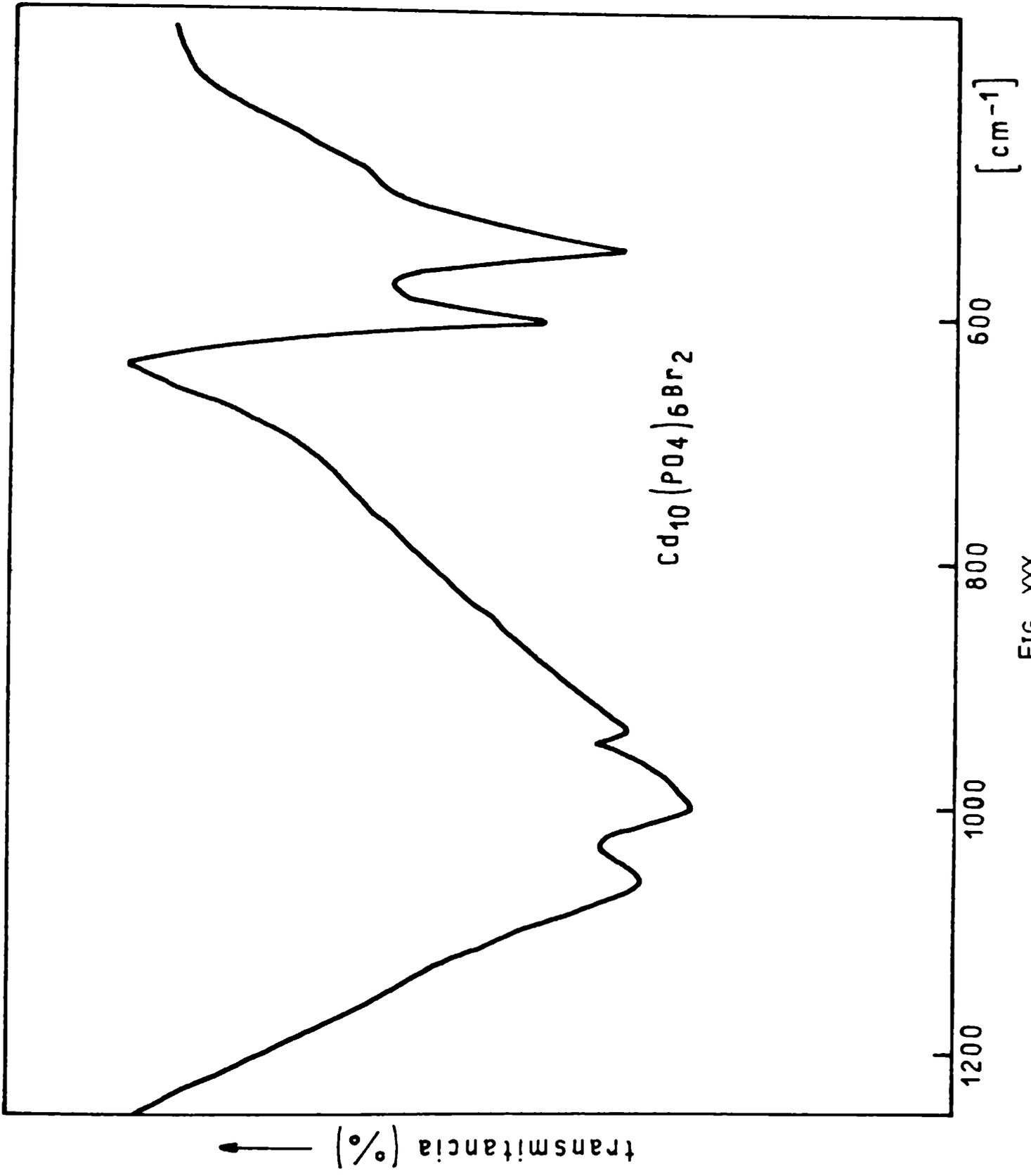


FIG. XXX

en el espectro podría corresponder a la tercera de esas componentes.

1.2.1.3.c Espectros de IR de $Cd_{10}(AsO_4)_6Cl_2$ y $Cd_{10}(AsO_4)_6Br_2$

En la Figura XXXI se reproduce en el espectro IR de $Cd_{10}(AsO_4)Br_2$ y en la Tabla XXXI se han reunido junto con el resto de las apatitas estudiadas los valores de las frecuencias observadas y sus respectivas asignaciones para $Cd_{10}(AsO_4)_6Cl_2$.

Lo interesante de estas arseniato-apatitas es que el modo ν_1 aparece entre las dos componentes de ν_3 , situación similar a la observada ya para $Sr_3(AsO_4)_2$ y $Ba_3(AsO_4)_2$ (124).

Respecto a las posiciones de las bandas podemos observar que ambos casos en las zonas entre los 860 y 800 cm^{-1} presentan dos de las componentes del modo ν_3 . El modo ν_1 se encuentra en ambas arseniato-apatitas en 835 cm^{-1} . En la zona de bajas frecuencias se observa una banda y una pequeña inflexión en el caso de la cloro-arseniato-apatita o una banda muy débil en el caso de la bromo-arseniato-apatita asignables a dos de las componentes de ν_4 . En estos casos, ν_2 pudo comprobarse que aparece desdoblada en dos bandas como predice la simetría de los sitios ocupados.

1.2.1.3.d Espectros de IR de vanadato-apatitas de Cd: $Cd_{10}(VO_4)_6Cl_2$ y $Cd_{10}(VO_4)_6Br_2$

En los espectros que se producen en las Figuras XXXII y XXXIII, pueden verse en 835 y 742 cm^{-1} (caso de la cloroapatita) y en 825 y 730 cm^{-1} (caso de la bromoapatita) dos de las componentes del modo ν_3 . En estas dos vanadato-apatitas, ν_1 no aparece bien definido. Sólo ha podido observarse en el compuesto $Cd_{10}(VO_4)_6Br_2$ una banda muy débil en 850 cm^{-1} , atribuible a este modo, mientras que en la fase $Cd_{10}(VO_4)_6Cl_2$ la banda asociada a este modo está aparentemente superpuesta con la componente de mayor frecuencia del modo ν_3 . Un comportamiento semejante se presenta en los correspondientes compuestos de Pb(12). En las vanadato-apatitas de los alcalinos-térreos, sin embargo, este modo aparece entre las dos

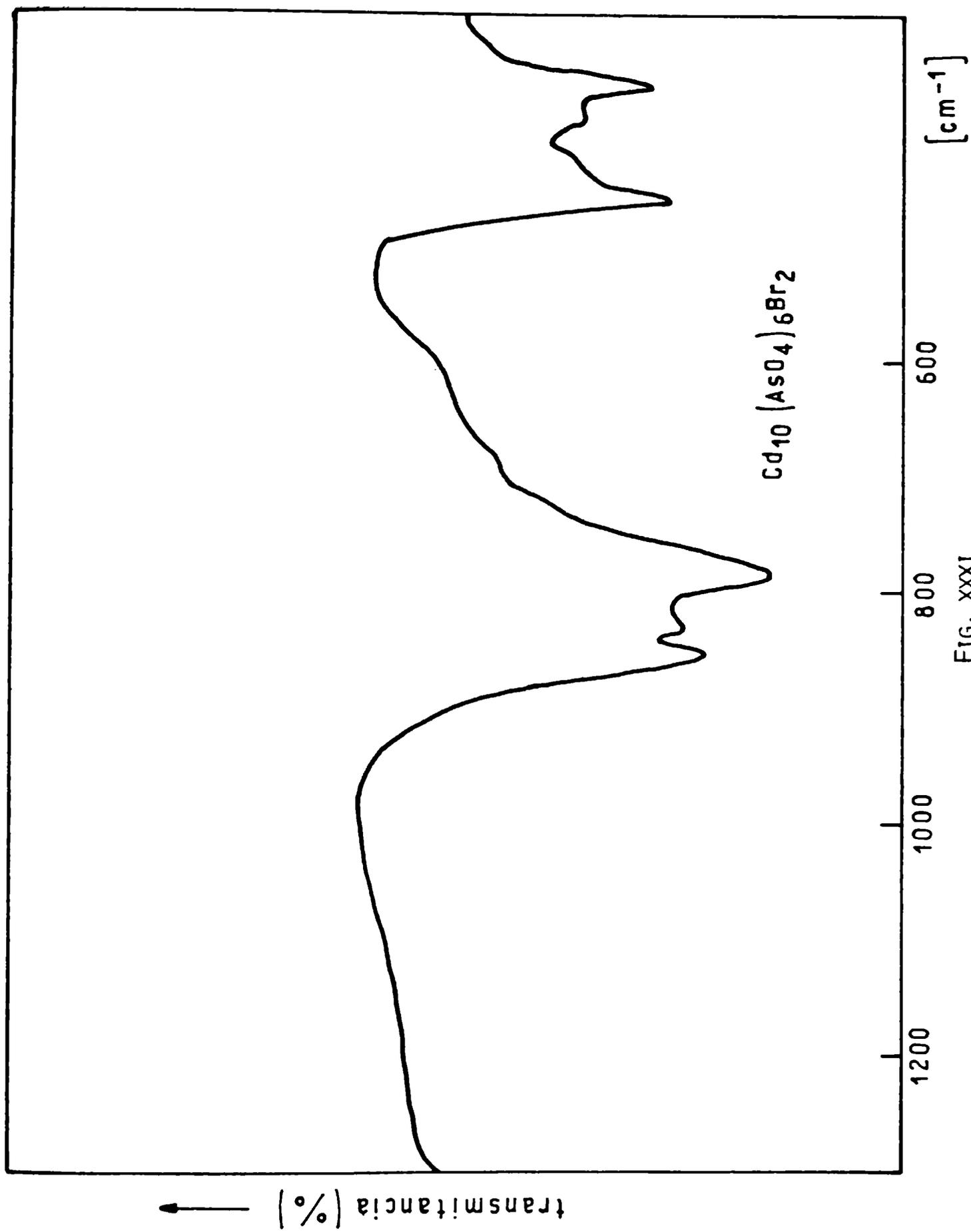


Fig. XXXI

TABLA XXXI

ASIGNACION DE BANDAS PARA EL GRUPO RO_4^{3-} EN LAS
 APATITAS $Cd_{10}(RO_4)_6X_2$ (valores en cm^{-1})

FASE	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
$Cd_{10}(PO_4)_6Cl_2$	940 m	445 d 410 in	1056 F 1000 mF	600 F 542 F 480 d
$Cd_{10}(PO_4)_6Br_2$	938 d	?	1060 F 999 mF	600 F 544 mF 480 md
$Cd_{10}(AsO_4)_6Cl_2$	836 d	395 d 362 d	861 m 788 F	460 F 435 in
$Cd_{10}(AsO_4)_6Br_2$	832 d	400 d 363 m	854 F 788 mF	462 F 433 d
$Cd_{10}(VO_4)_6Cl_2$?	340 d	835 mF 742 mF	412 m 380 d
$Cd_{10}(VO_4)_6Br_2$	850 md	335 d	825 mF 730 mF	408 m 377 d

MF = muy fuerte
 F = fuerte
 m = media
 d = débil
 md = muy débil
 in = inflexión

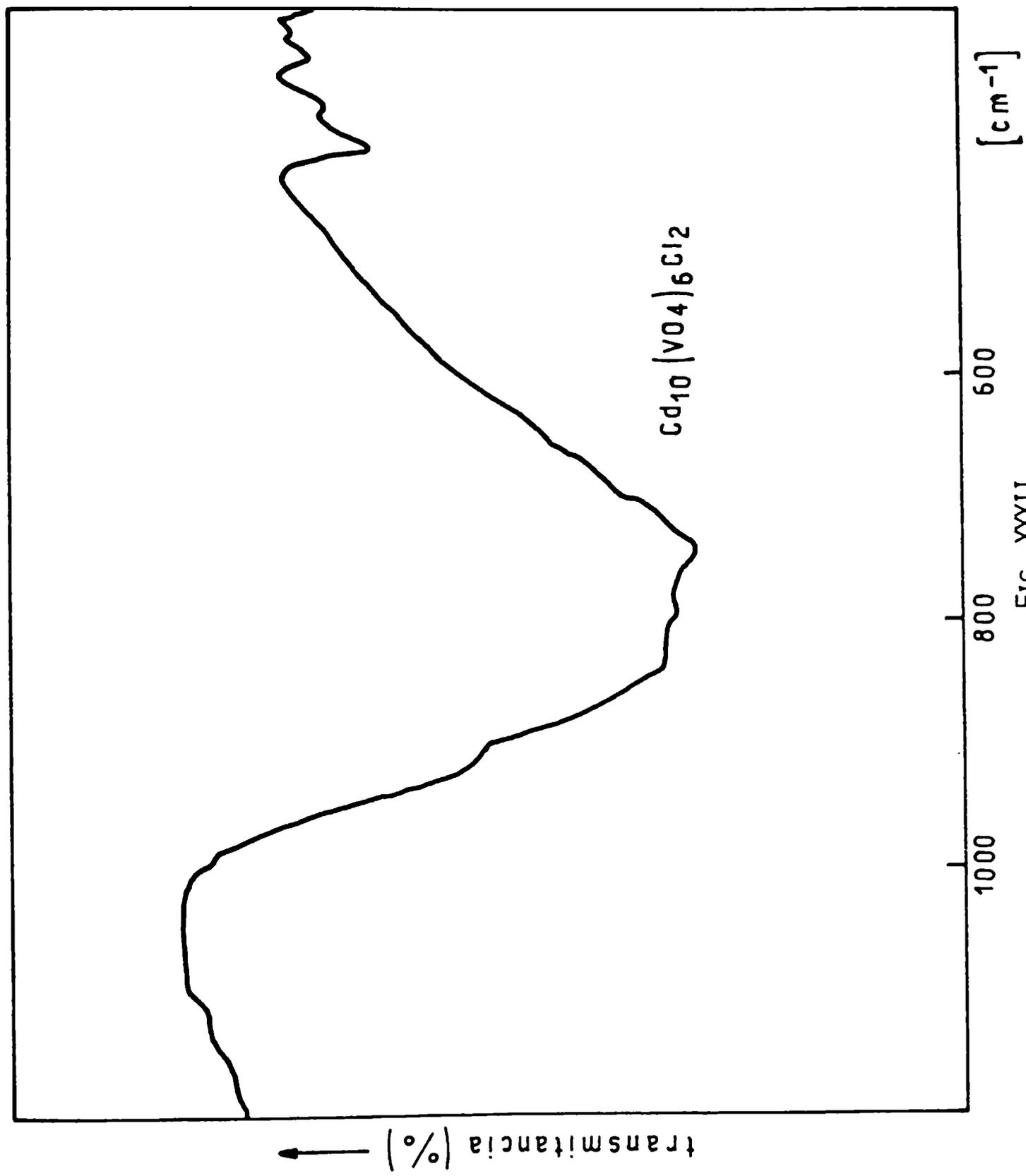


FIG. XXXII

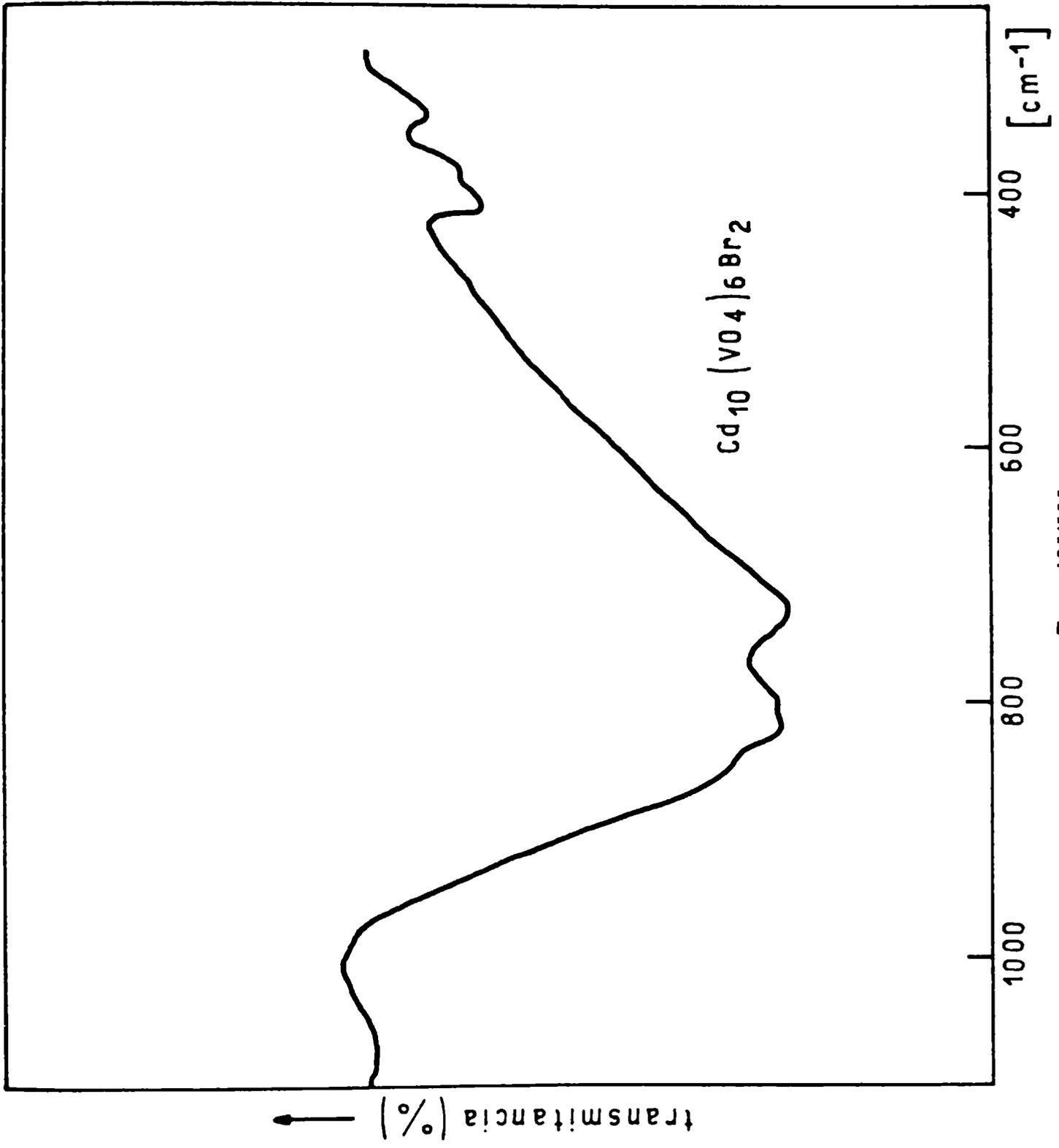


FIG. XXXIII

componentes del modo ν_3 (9). La posición del modo ν_1 en las vanadato-apatitas, fue confirmada experimentalmente obteniendo los espectros IR de soluciones sólidas del tipo $\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x\text{Cl}_2$. Las fases medidas conteniendo un 5 y un 10% de VO_4^{3-} mostraron en sus respectivos espectros IR que la banda asociada al modo ν_1 está ubicada alrededor de los 850 cm^{-1} a pesar que estos espectros no son muy muy buenos, debido principalmente a que presentan bandas sumamente anchas.

1.2.2. Conclusiones

Comparando nuestros resultados de apatitas simples de Cadmio con las previamente publicadas para apatitas similares conteniendo otros cationes diferentes, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

a. En el caso de los fosfatos se ha mostrado (67) que los cationes Cd y Pb producen desdoblamientos mayores de ν_3 que los que producen los alcalinos-térreos y este aumento en el número de bandas desdobladas ha sido atribuido a una distorsión mayor de los grupos PO_4^{3-} .

b. Una comparación de los espectros de las vanadato-apatitas de Cd aquí estudiadas con las de los cationes alcalinos-térreos (9) nos muestran también un incremento en la magnitud de los desdoblamientos de ν_3 en el caso de las apatitas en Cd. Este desdoblamiento es comparable en magnitud con el que se observa en el caso de las fases $\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{X}_2$ (12).

c. En el caso de las arseniato-apatitas los espectros de IR son muy pobres, pero los desdoblamientos en los compuestos estudiados son también apreciables.

d. En el caso de las fosfato-apatitas, se observó una variación lineal de los valores de frecuencias con la masa del catión Ca, Sr, Ba, pero el Cd y en menor escala el Pb, muestran una desviación de esta relación lineal (67). Este comportamiento es encontrado también cuando se grafica frecuencia versus carga nuclear efectiva de los cationes (9). La desviación de la linealidad puede ser atribuida directamente a la diferente estructura electrónica de este ion (Cd), respecto a la de los

iones similares de los metales alcalinos-térreos. En efecto, la configuración electrónica de gas noble que presenta el ion Cd(II) así como la presencia de enlaces covalentes entre los oxígenos del grupo RO_4^{3-} y el ion Cd(II) (11, 90) pueden explicar la desviación citada.

e. Observando los valores de las frecuencias de vibración de los oxoaniones presentados en la Tabla XXXI y comparándolos con los compuestos alcalinos-térreos correspondientes, encontramos que se desplazan hacia frecuencias menores. Este hecho está probablemente relacionado también al carácter más polarizante del catión Cd(II) ya que debido a esto aumenta la fuerza con que este catión atrae a los átomos de oxígeno del anión, reforzando de esta manera la unión O_3RO-M , se debilita el enlace R-O lo que trae aparejado una disminución en las frecuencias de vibración del oxoanión.

1.2.3. Estudio vibracional de las fosfato-apatitas del tipo $Cd_xM_{10-x}(PO_4)_6X_2$

Con el propósito de lograr una comprensión más clara acerca de la acción distorsionante del ion Cd(II) en la red de apatita se analizaron los espectros IR de una gran variedad de fases de fórmula general $Cd_xM_{10-x}(PO_4)_6X_2$ (M = Ca, Sr, Ba, Pb y X = F, Cl) con x en el rango entre 1 y 3.

En las Figuras XXXIV, XXXV, XXXVI, XXXVII, XXXVIII y XXXIX, se reproducen los espectros de algunas de estas fases, las cuales son muy semejantes entre sí. Como se puede ver, los modos ν_3 y ν_4 aparecen desdoblados en dos componentes y ν_1 resulta siempre activo. El modo ν_2 se observa como una banda muy débil en algunos casos y en otros la posición de la banda asociada a este modo resulta incierta y no determinable con precisión.

En la Tabla XXXII se han reunido los resultados para las composiciones $Cd_3M_7(PO_4)_6X_2$ en la cual con fines comparativos se han incluido también los datos correspondientes a las fases $M_{10}(PO_4)_6X_2$ que ya han sido publicados por Klee y Engel (67).

De estos resultados es fácil ver que una sustitución moderada de

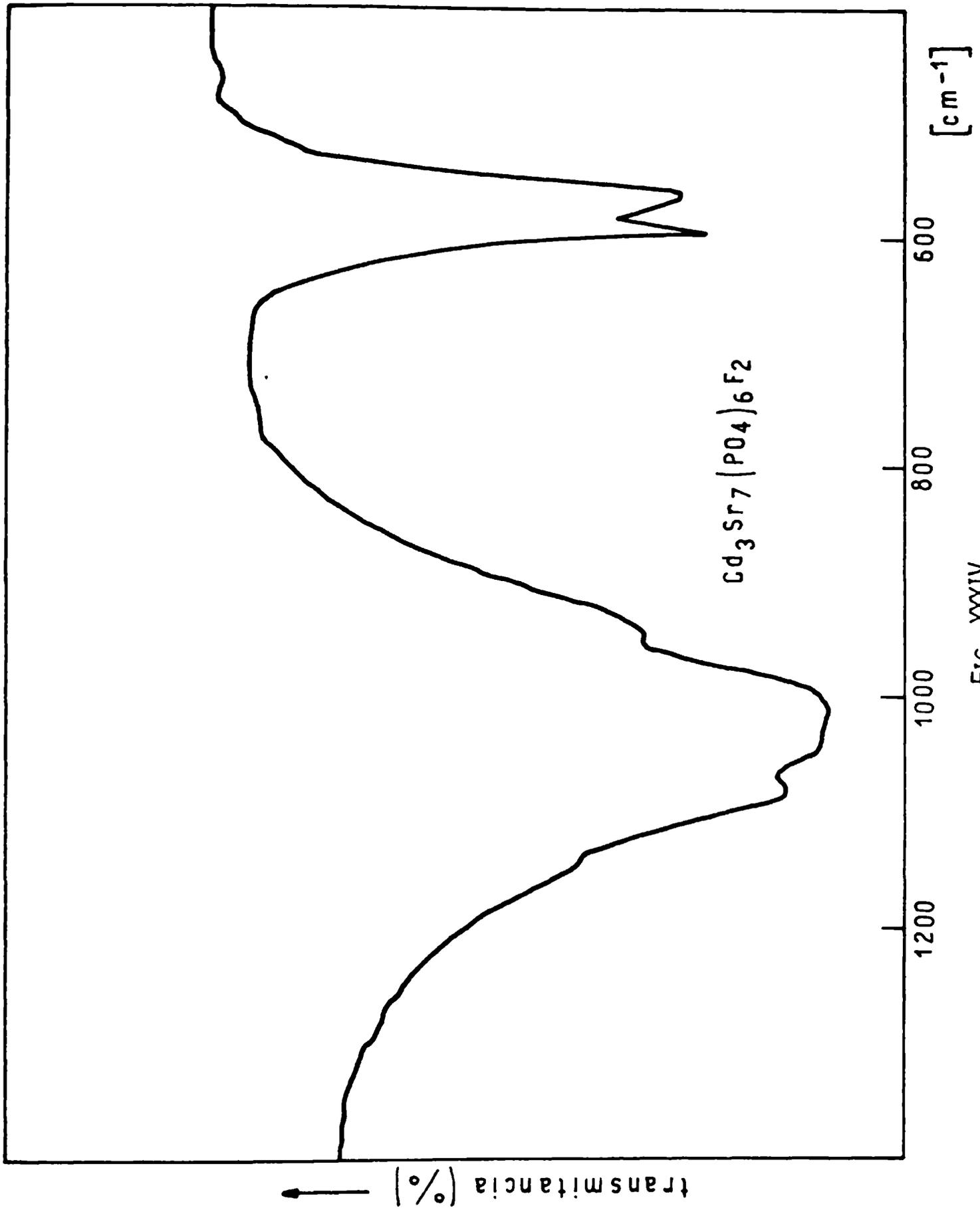


FIG. XXXIV

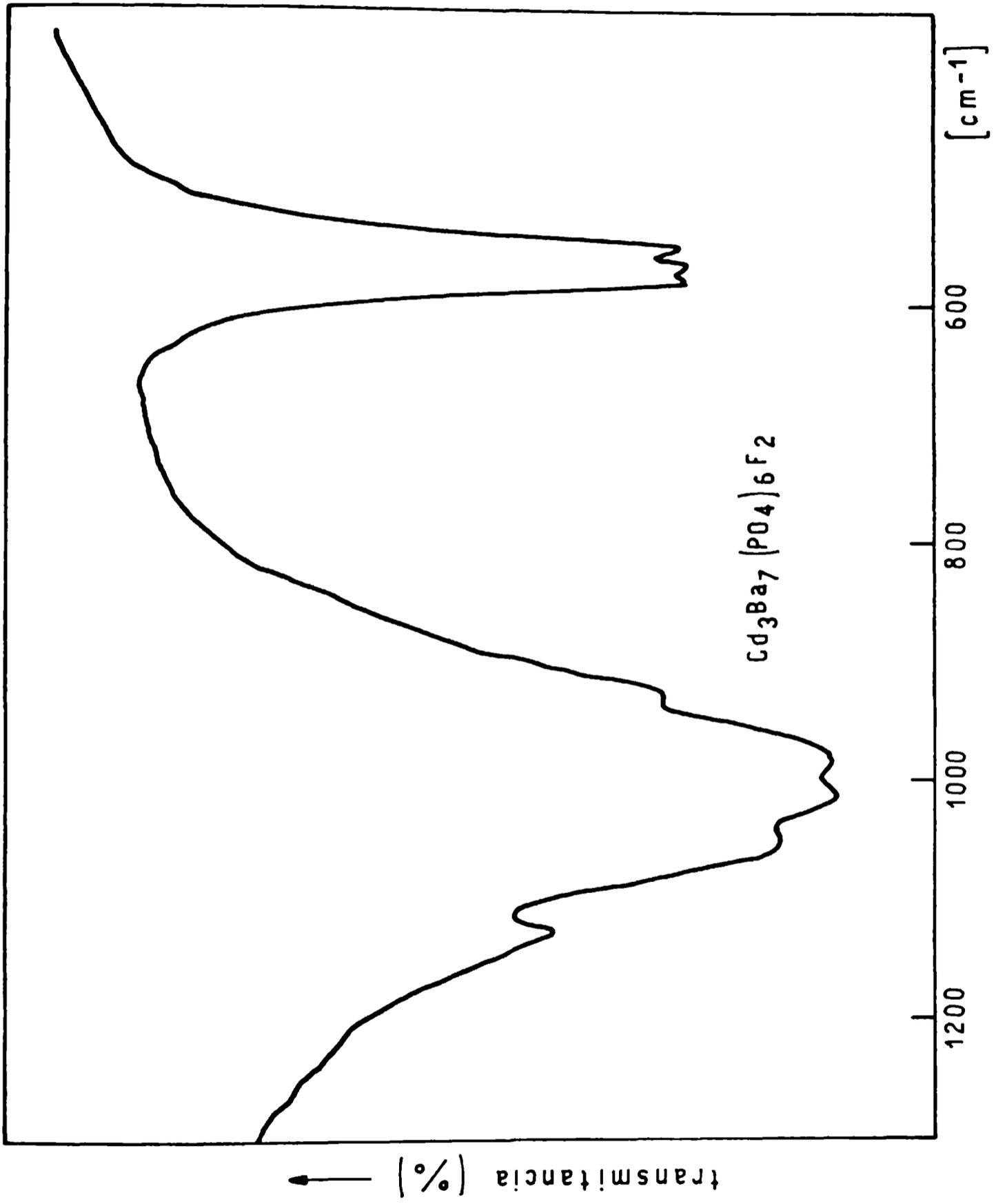


FIG. XXXV

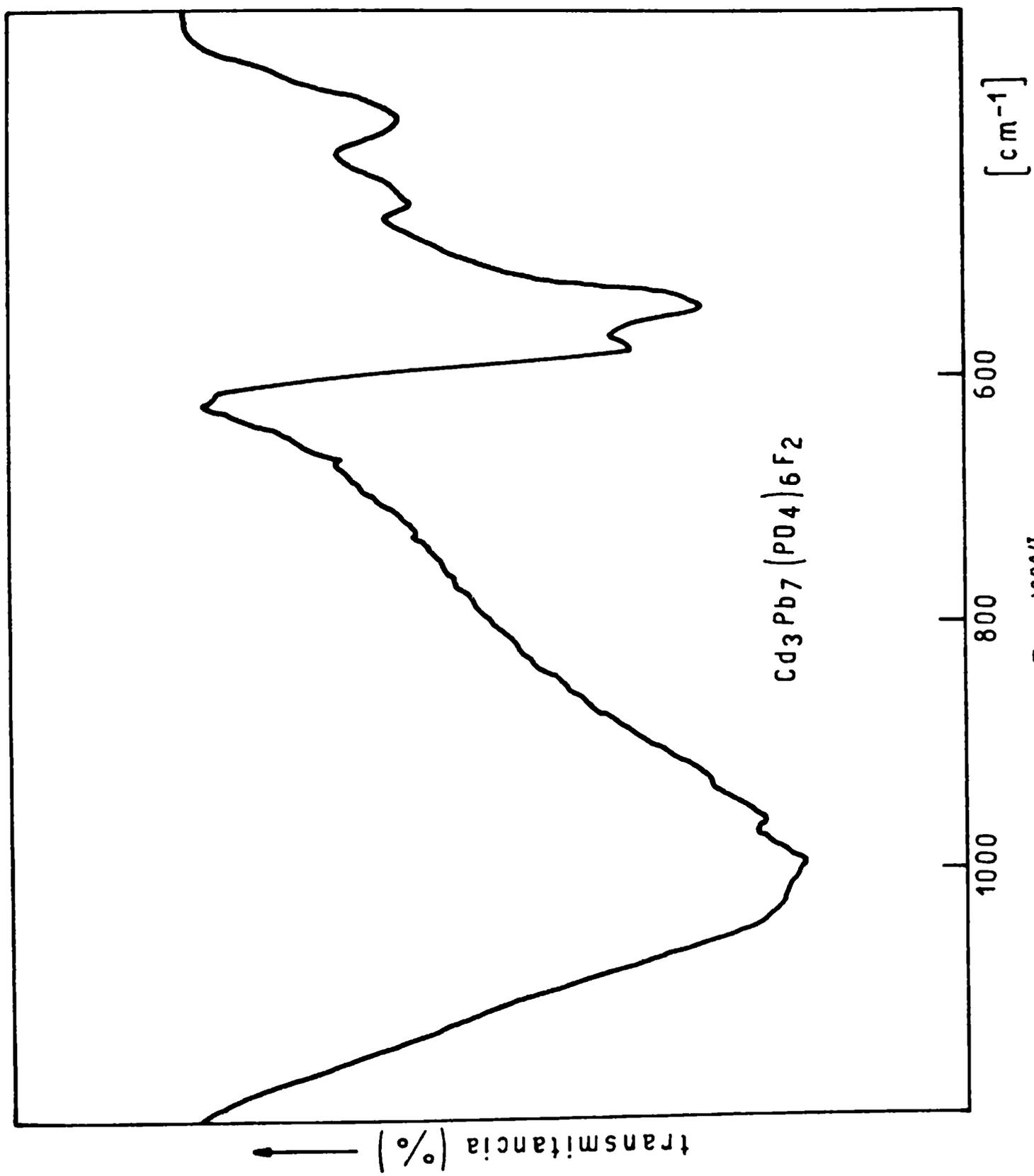


FIG. XXXVI

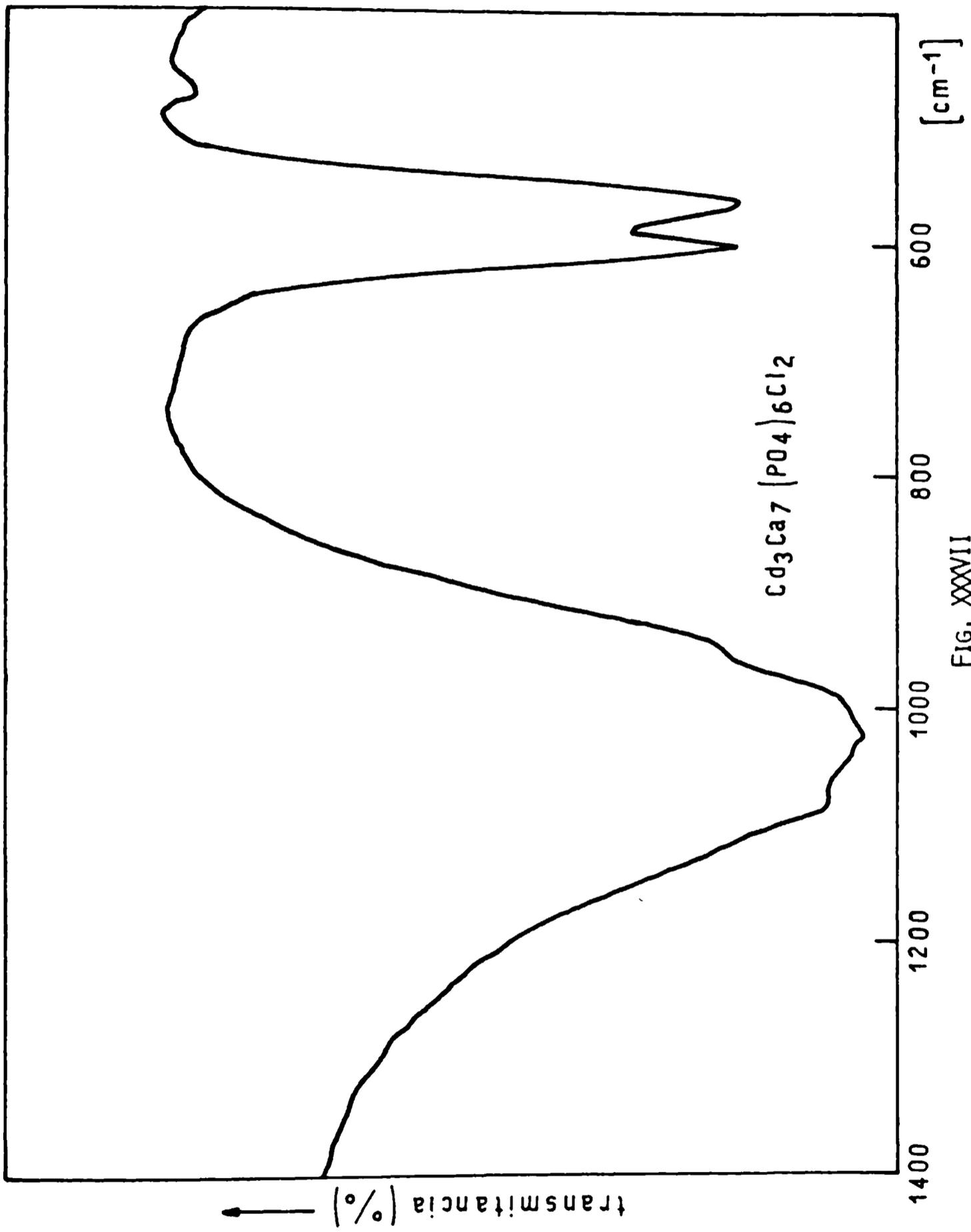


FIG. XXXVII

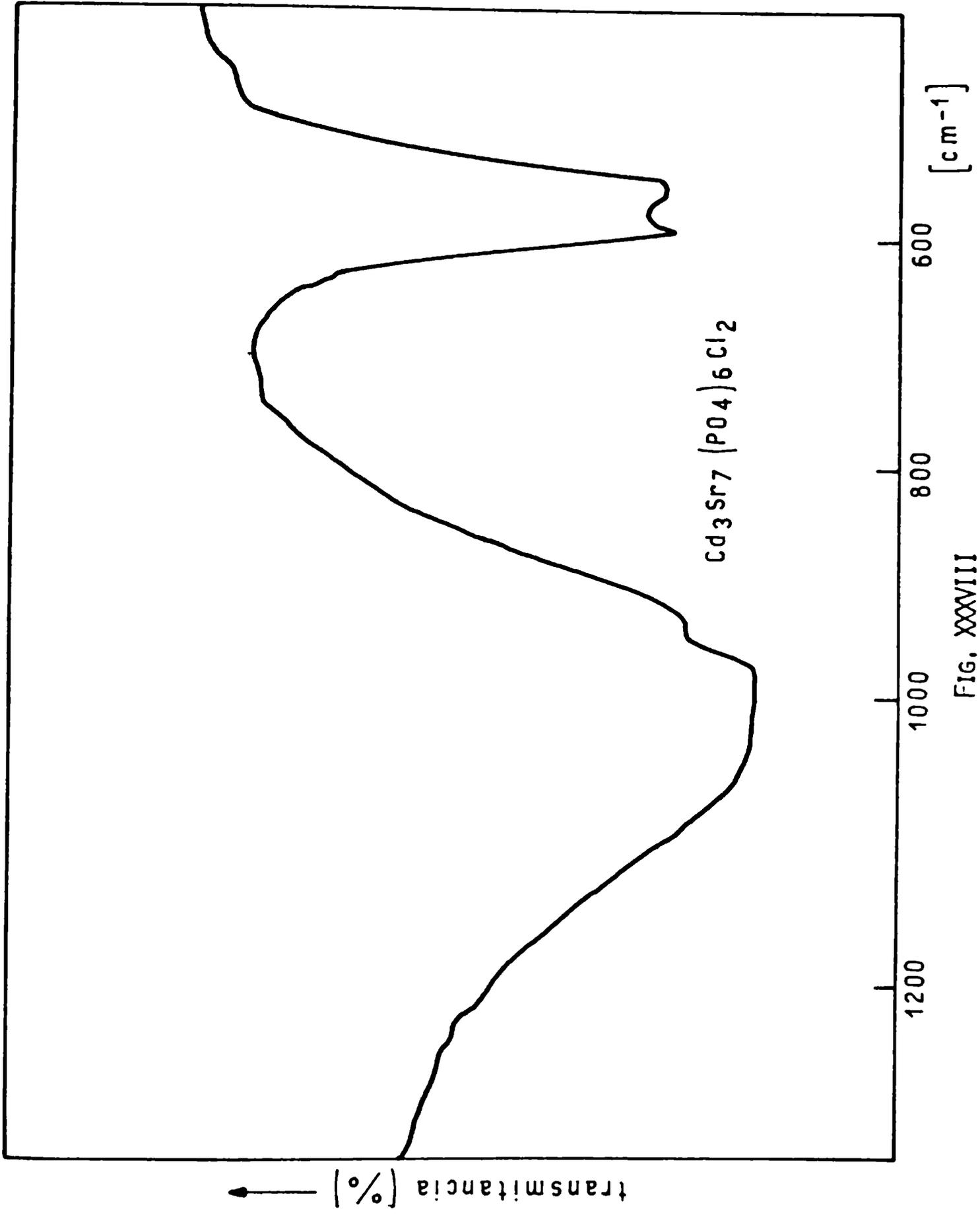


FIG. XXXVIII

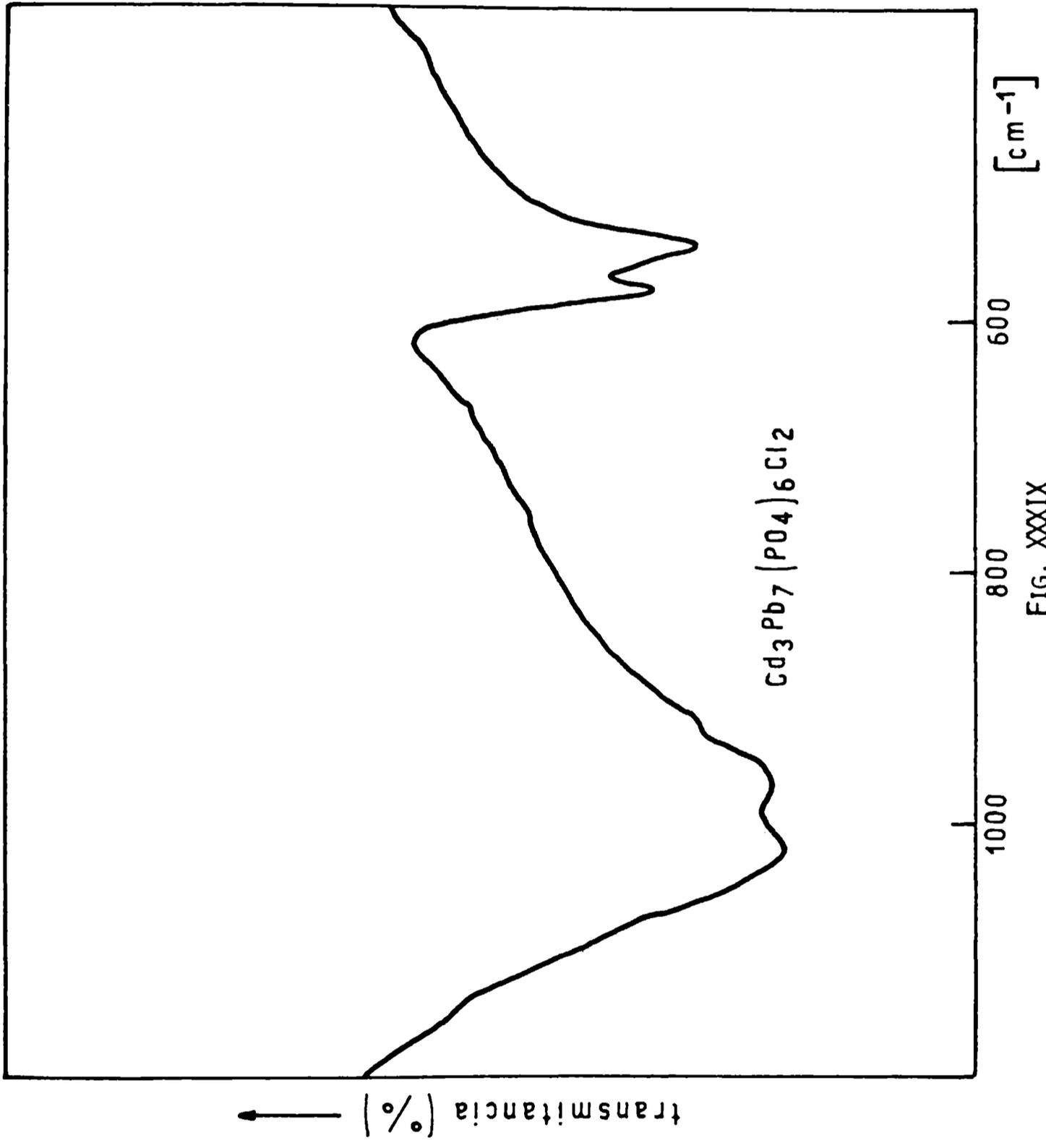


FIG. XXIX

TABLA XXXII

ASIGNACION DE BANDAS PARA EL GRUPO PO_4^{3-}
 EN LAS APATITAS $\text{Cd}_3\text{M}_7(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$ Y DE LAS
 FASES $\text{M}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$
 (valores en cm^{-1})

FASE	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6
$\text{Cd}_3\text{Ca}_7(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	936	~470	1075	1000	600	565
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	963	473	1092	1042	601	576
$\text{Cd}_3\text{Sr}_7(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	942	~460	1080	1022	595	560
$\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	949	458	1075	1026	590	563
$\text{Cd}_3\text{Ba}_7(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	928	425	1050	1005	579	566/550
$\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	933	444	1051	1010	579	561/556
$\text{Cd}_3\text{Pb}_7(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	922	~450	1012	963	573	545
$\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$?	?	1032	982	569	542
$\text{Cd}_3\text{Ca}_7(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	950	472	1080	1032	600	562
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	960	474	1079	1040	605	570
$\text{Cd}_3\text{Sr}_7(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	935	460	1070	1020	600	555
$\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	949	459	1069	1028	591	565
$\text{Cd}_3\text{Ba}_7(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$?	~430	1035	1000	567	550
$\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	934	463/443	1045	1008	579	559
$\text{Cd}_3\text{Pb}_7(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	925	~435	1025	962	576	543
$\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	925	425/436	1024	966	570	541

iones Cd en las redes de fluor y cloro-apatitas de Sr, Ba y Pb tiene un efecto no apreciable en el comportamiento de estas fases, ya que no se observan corrimientos importantes de las frecuencias asociadas a las vibraciones del grupo PO_4^{3-} , mientras que la sustitución en la fluoro-apatita de Ca, produce cambios drásticos en la posición de las bandas. Este comportamiento particular está relacionado probablemente con el hecho de que la fluoroapatita de Ca posee la celda unidad menor (71) y así el proceso de sustitución afecta más intensamente los grupos fosfato. Por otro lado se debe tener en cuenta que la fluoroapatita de Cd por sí misma presenta una distorsión triclínica (44) y es muy difícil obtenerla en forma pura.

En todos los otros casos, la comparación con las apatitas de M(II) puras muestran sólo una pequeña disminución de las frecuencias asociadas al modo ν_1 cuando se introducen los iones Cd(II) en la red. Por el contrario, las frecuencias correspondientes a ν_2 permanecen prácticamente invariantes y los modos ν_3 y ν_4 muestran cambios moderados, pero irregulares.

Con el propósito de ampliar los resultados obtenidos en las apatitas mixtas de Ca y Cd, extendimos nuestro estudio a un rango mayor de concentraciones en el sistema $\text{Cd}_x\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$.

Los resultados completos están presentados en la Tabla XXXIII y se puede apreciar que la sustitución gradual de Ca por Cd lleva al desplazamiento continuo de las frecuencias de estiramiento ν_1 y ν_3 hacia números de onda menores. Por el contrario, la región de las deformaciones permanece prácticamente sin modificaciones. Además, para las composiciones con un alto contenido de iones Cd(II) se observa un pequeño desdoblamiento de una de las componentes de ν_4 (véase Figura XL). Por otro lado, como se puede ver en la Figura XL, las bandas asociadas a ν_3 de estas fases son anchas y sus componentes no están tan bien resueltas como en la apatita pura.

Una medida cuidadosa de la posición de la banda asociada al estiramiento simétrico P-O en las distintas fases, demostraron que existe una relación prácticamente lineal entre las frecuencias del modo ν_1 y el con-

TABLA XXXIII

ASIGNACION DE BANDAS DEL GRUPO PO_4^{3-} EN LAS
 APATITAS $\text{Cd}_x\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$

FASE	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4		
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	963	473	1092	1042	601	576
$\text{CdCa}_9(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	956	470	1086	1025	600	570
$\text{Cd}_2\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	947	470	1082	1018	600	565
$\text{Cd}_3\text{Ca}_7(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	936	~ 470	1075	1000	600	565
$\text{Cd}_4\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	928	?	1070	990	600	565
$\text{Cd}_5\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	920	?	1065	985	600	570/550
$\text{Cd}_6\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	912	?	1055	990	600	568/548

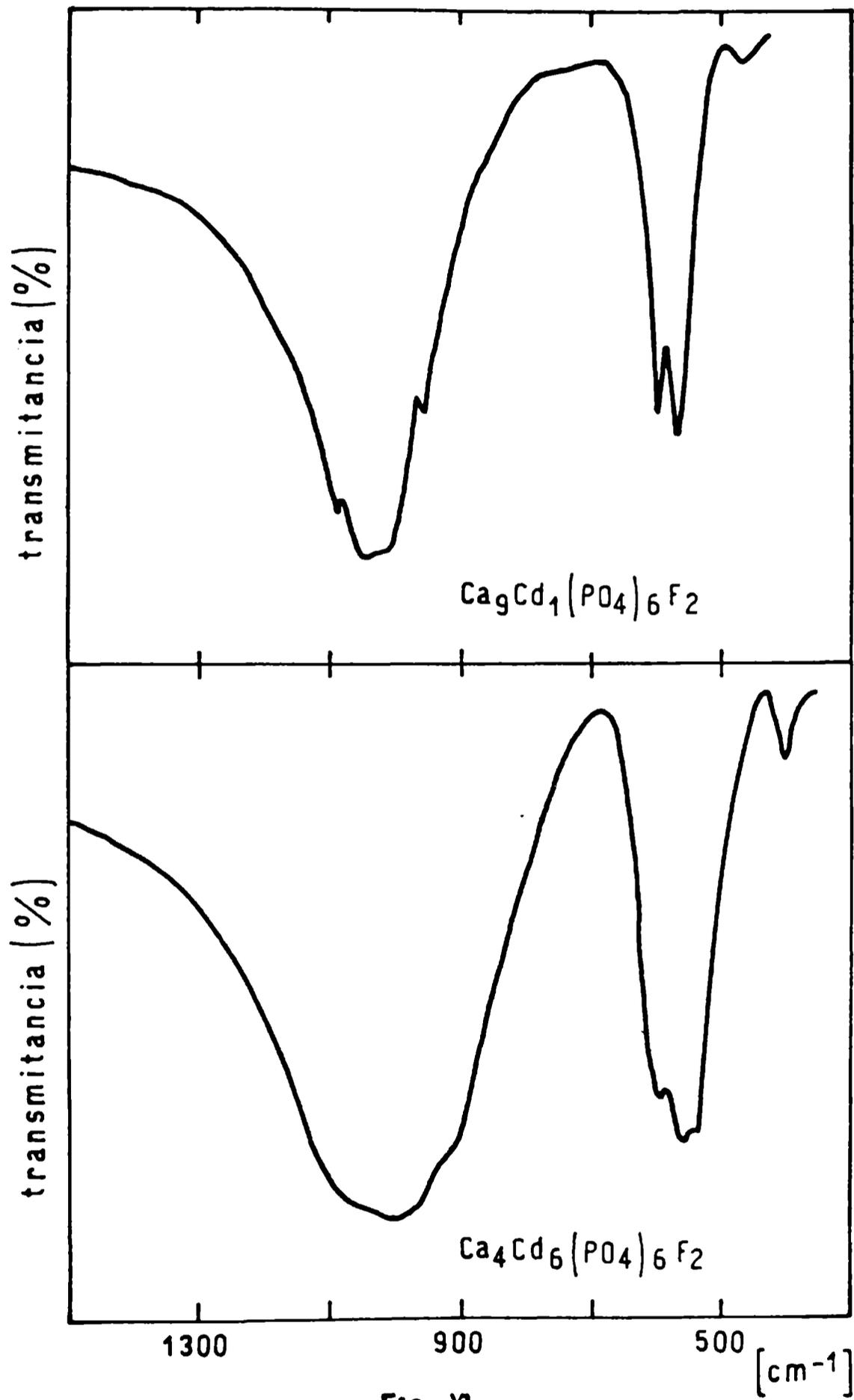


FIG. XI

tenido de iones Cd(II) en la red. En la Figura XLI se han representado los valores de ν_1 para todas las composiciones estudiadas versus el número de iones Cd(II) incorporados en la fluoroapatita de Ca. Se puede ver que a medida que aumenta el número de iones Ca(II) sustituidos, se produce una disminución gradual en la frecuencia de vibración del anión. Estos resultados nos muestran claramente que el efecto polarizante sobre los oxígenos de los grupos fosfato aumenta regularmente con el incremento de la concentración de Cd(II).

Las conclusiones que se pueden extraer del estudio espectroscópico de estas fases mixtas, son las siguientes:

. En el caso de las apatitas del tipo $Cd_x M_{10-x} (PO_4)_6 X_2$ y para un contenido de iones Cd(II) menor que 3 por mol, hemos encontrado que el espectro aparece dominado esencialmente por el catión divalente M, excepto en el caso del sistema $Cd_x Ca_{10-x} (PO_4)_6 F_2$, en el cual se detecta un desplazamiento importante de las bandas. Este corrimiento puede ser detectado hasta en las fases con bajo contenido de Cd. De este comportamiento se puede inferir, que las dimensiones menores en la red de la fluoroapatita de Ca favorece la distorsión de los grupos fosfato por iones Cd.

Esta distorsión en el caso de las redes más grandes es menor o no es lo suficientemente intensa como para ser detectada por medidas de IR.

Desde el punto de vista biológico estos resultados son de gran interés ya que nos muestran que la incorporación de pequeñas cantidades de Cd en la fluoroapatita de Ca, es capaz de producir importantes distorsiones en el grupo fosfato.

1.3 ESTUDIO ESTRUCTURAL DE LAS FASES SUSTITUIDAS CONTENIENDO Cd(II)

Después de haber comprobado el comportamiento espectroscópico particular que presentan las apatitas sustituidas por Cd(II) pareció interesante profundizar también el comportamiento estructural de las mismas.

Luego de la determinación de la estructura de la fluoroapatita de calcio, $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$, por Náray-Szabó en 1930 (92), se han realizado

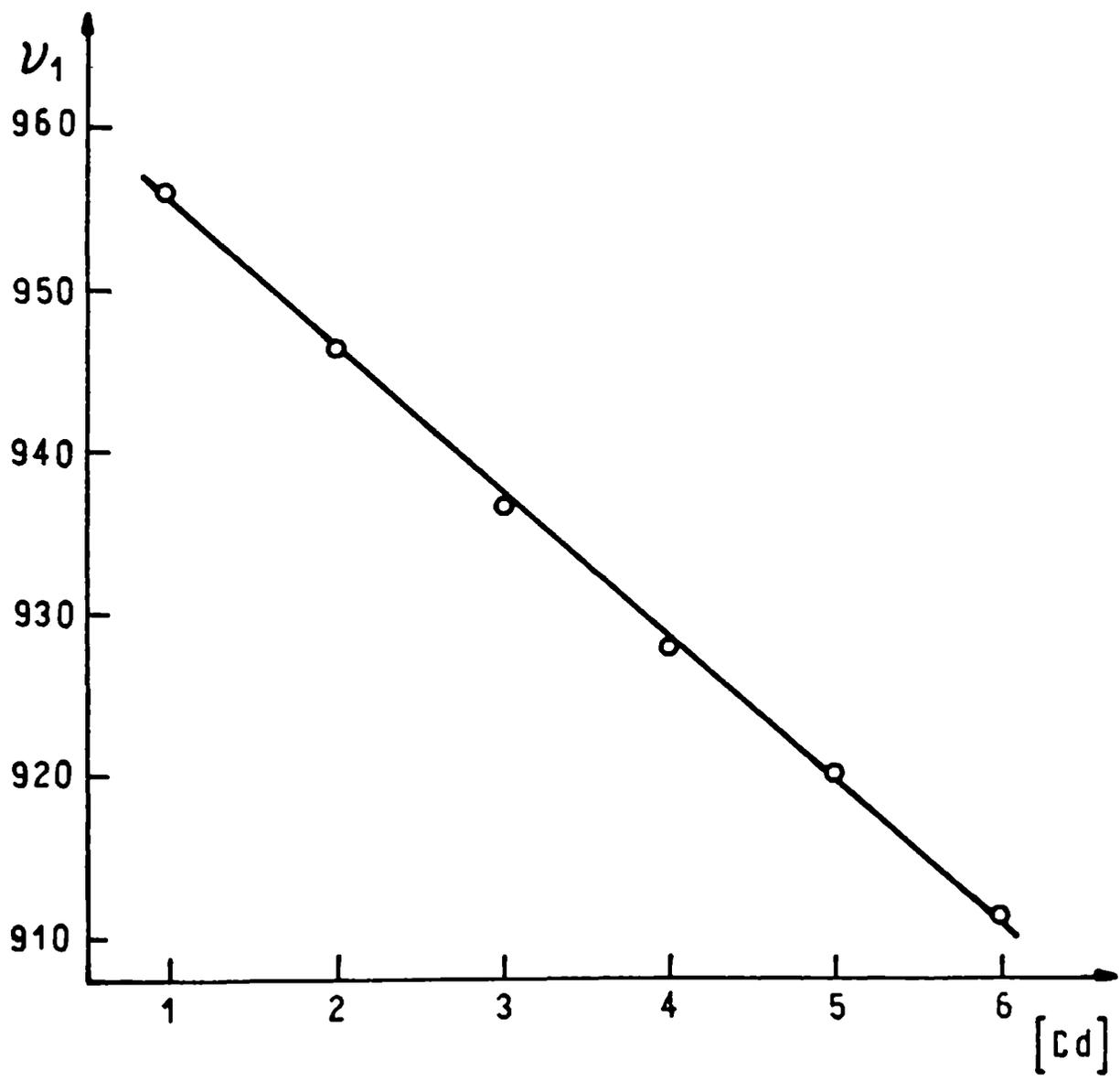


FIG. XLI

gran número de trabajos sobre apatitas, incluyendo algunas de Cd (55, 120, 121, 131). Sin embargo, son muy escasos los trabajos sobre apatitas mixtas en los que el catión es sustituido, debido probablemente a las dificultades en obtener monocristales de un tamaño adecuado para realizar determinaciones estructurales completas por métodos de difracción de rayos X. En las apatitas del tipo $M_{10}(PO_4)_6F_2$, los diez cationes metálicos se distribuyen en dos posiciones cristalográficas no equivalentes: cuatro de los iones (M_I) ocupan los sitios de simetría 4f (notación de Wickhoff) a lo largo del eje ternario y seis iones (M_{II}) ocupan sitios de simetría 6h, alrededor del eje helicoidal (92).

Heijligers y colaboradores (57, 58), han investigado recientemente, por medio de métodos de difracción de rayos X en polvos, el comportamiento estructural de hidroxiapatitas Ca/Sr sustituidas, encontrando una distribución prácticamente uniforme en ambos cationes.

Seguidamente comentaremos nuestros resultados, obtenidos del estudio de una serie de fluoroapatitas de Ca, parcialmente sustituidas por Cd. Esta investigación ofrece varios puntos de interés: muestran por primera vez información estructural acerca de un sistema de apatitas mixtas en las cuales los dos cationes poseen diferente poder polarizante; este estudio extiende nuestros conocimientos acerca de un modelo biológico muy importante e interesante y por último, muestran que los métodos de difracción de rayos X en polvos pueden ser muy útiles para obtener información estructural sobre sólidos de simetría relativamente alta, para los cuales la síntesis de monocristales adecuados para estudios de rayos X en tres dimensiones, es difícil.

1.3.1. *Síntesis de las muestras*

Fueron preparadas por reacción en fase sólida varias fases de composición $Ca_{10-x}(PO_4)_6F_2$ con cantidades variables de Ca y Cd. La mezcla de reacción: cantidades estequiométricas de CaF_2 , $CaPO_4H$, $CaCO_3$, CdO , fue calcinada en una mufla lentamente hasta llegar a 800-850°C, temperatura a la cual se dejó la mezcla durante 12 hs aproximadamente. Cada

tres horas se molió la mezcla de reacción previo llevado lento a la temperatura ambiente. Así se obtuvieron muestras que identificaremos como A, B, C, D y E (conteniendo respectivamente 22, 22 (otra preparación), 37, 46 y 63% de Cd). A su vez fueron preparadas muestras con la misma composición, pero enfriadas bruscamente. Ellas se prepararon calentando las muestras con distinto contenido de Ca y Cd a 800-850°C y sacadas a esa temperatura de la mufla, se las colocó en un recipiente con hielo. Estas son identificadas con el subíndice Q y son de composición aproximadamente igual a la de las muestras templadas.

1.3.2. Diagramas de polvo y análisis estadístico

Se obtuvieron los diagramas de polvo de todas las fases con un difractómetro de rayos X Phillips usando la radiación K_{α} del Cu filtrada con Ni. Se operó a 50 KV y 30 mA. Los diagramas fueron corridos desde 10° a 50° en 2θ , a una velocidad de barrido de 1 grado/min. Las posiciones de las líneas fueron determinadas usando como standards NaCl, silicio y fluoroapatita de Ca pura.

Se realizaron varias corridas para asegurar la distribución al azar en las orientaciones de los microcristales y, además, para verificar la reproducibilidad de las medidas. Se refinaron las dimensiones de las celdas hexagonales mediante un método de ajuste por cuadrados mínimos, usando aproximadamente 28 líneas de difracción en todas las muestras estudiadas. Los cálculos se realizaron usando una versión modificada del programa PIRUM de Werner (129). En la Tabla XXXIV se han reunido los valores de distancias interplanares observadas y calculadas y los respectivos índices de Miller de cada una de las líneas del diagrama de polvo de la fase sustituida conteniendo un 22% de Cd(II). Además, se incluyen las intensidades relativas y al pie de la Tabla figuran los parámetros cristalinos calculados para la celda unitaria. Se eligió una sola de estas fases, la cual se tomó como ejemplo de las restantes, debido a que son todas isoestructurales y sus diagramas muy similares.

Una vez obtenidos los difractogramas de las muestras policristalinas

TABLA XXXIV

DIAGRAMA DE POLVO DE LA FASE SUSTITUIDA CONTENIENDO 22% DE Ca(II)

RADIACION USADA: K_{α} DEL Cu (FILTRADA CON Ni)ANGULO (2θ) BARRIDO: 10° - 50°

hkl	d obs.	d calc.	I/I ₀
200	4.08	4.06	7
111	3.89	3.88	17
201	3.50	3.50	4
002	3.45	3.44	40
102	3.18	3.17	12
210	3.08	3.07	17
211	2.812	2.804	100
112	2.784	2.776	69
300	2.713	2.707	37
202	2.633	2.627	30
301	2.518	2.519	4
003			
{212	2.290	2.292	6
{310	2.251	2.252	18
221	2.221	2.219	7
311	2.140	2.141	5
113	2.060	2.062	5
400	2.029	2.030	4
203	1.998	1.999	5
222	1.939	1.938	36
312	1.884	1.885	12
320	1.861	1.863	3
213	1.838	1.839	32

Parámetros cristalinos

$$a = 9.376(4) \text{ \AA}$$

$$c = 6.889(5) \text{ \AA}$$

y completado el proceso de indicación, se midieron las intensidades integradas de aproximadamente 15 líneas no superpuestas y simplemente indicadas en los diagramas.

Las intensidades integradas fueron convertidas en amplitudes de los factores de estructura ($|F^{\circ}_{hkl}|$) luego de corregirlas por efectos de Lorentz, polarización y multiplicidad, usando la fórmula (134):

$$|F^{\circ}_{hkl}| = \left[\frac{\cos \theta \sin^2 \theta}{(1 + \cos^2 2\theta)} \cdot \frac{\text{intensidad integrada}}{n(hkl)} \right]^{1/2}$$

donde

$|F^{\circ}_{hkl}|$ = factor de estructura observado

θ = ángulo de difracción de Bragg para planos hkl

$n(hkl)$ = factor de multiplicidad de la línea hkl que es igual a 12 para reflexiones (hkl) y $(h0l)$ generales, igual a 6 para reflexiones generales $(hk0)$ y reflexiones $(h00)$ e igual a 2 para reflexiones $(00l)$.

Los cambios en las intensidades de las líneas en los difractogramas de las muestras policristalinas debido a la mayor cantidad de Cd incorporado en la fluoroapatita de Ca son evaluados por los parámetros de la regresión lineal de los factores de estructura de los compuestos sustituidos ($|F^{\circ}_{hkl}(s)|$) comparados con los correspondientes factores de estructura de la fluoroapatita pura ($|F^{\circ}_{hkl}(p)|$).

Los coeficientes α y β de la regresión lineal son determinados mediante el método de ajuste por cuadrados mínimos. La función de minimización es:

$$M_s(\alpha, \beta) = \sum_{hkl} (|F^{\circ}_{hkl}(p)| - \alpha - \beta |F^{\circ}_{hkl}(s)|)^2$$

Calculándose dos factores de acuerdo (factores R) $R(s)$ y $RG(s)$.

Estos están definidos por las siguientes ecuaciones:

$$R(s) = \frac{\sum_{hkl} (|F^{\circ}_{hkl}(p)| - \alpha - \beta |F^{\circ}_{hkl}(s)|)}{\sum_{hkl} |F^{\circ}_{hkl}(p)|}$$

$$RG(s) = \left[\frac{\sum_{hkl} (|F^{\circ}_{hkl}(p)| - \alpha - \beta |F^{\circ}_{hkl}(s)|)^2}{\sum_{hkl} |F^{\circ}_{hkl}(p)|^2} \right]^{1/2}$$

1.3.3. Refinamiento por cuadrados mínimos de los sitios de ocupación

Teniendo en cuenta que las fluoroapatitas mixtas de Ca y Cd son estructuralmente isomorfas con la fluoroapatita de Ca, nuestros factores de estructura observados fueron comparados con los calculados usando un método de ajuste por cuadrados mínimos que se detalla a continuación:

Los datos cristalográficos aplicados a la fluoroapatita son los siguientes (92, 118):

Fórmula: $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$

Grupo espacial: $P6_3/m (C_{6h}^2)$

Dimensiones de la celda unidad: $a = 9.367(1) \text{ \AA}$

$c = 6.884(1) \text{ \AA}$

Los cationes ocupan dos posiciones diferentes en el cristal. Cuatro de ellos están localizados en el sitio I que según la notación de Wyckoff es f y cuya simetría es 3 y los seis restantes están en el sitio II que según la notación de Wyckoff es h y la simetría m.

Suponiendo una distribución uniforme de iones Ca y Cd entre los sitios I y II respectivamente, los factores de ocupación de los cationes para estas posiciones han sido refinados para cada muestra por métodos de cuadrados mínimos, usando la función de minimización (M):

$$M \left\{ n_I(\text{Ca}), n_I(\text{Cd}); n_{II}(\text{Ca}), n_{II}(\text{Cd}) \right\} = \sum_{hkl} (|F^C_{hkl}| - E |F^{\circ}_{hkl}|)^2$$

con la siguiente restricción para los factores de ocupación:

$$n_I(\text{Ca}) + n_I(\text{Cd}) = n_{II}(\text{Ca}) + n_{II}(\text{Cd}) = 1.$$

Esto implica que no se ha tenido en cuenta posibles desviaciones de los factores de ocupación de sus valores estequiométricos, donde $|F^C_{hkl}|$ y $|F^o_{hkl}|$ son las amplitudes de los factores de estructura calculados y observados, respectivamente; y E es un factor de escala. Los factores de estructura calculados están definidos por:

$$F^C_{hkl} = \sum_{\text{sitio I}} e^{-W(I)} [n_I(\text{Ca}) f_{\text{Ca}} + n_I(\text{Cd}) f_{\text{Cd}}] \exp \left\{ -2\pi i [hx(I) + ky(I) + lz(I)] \right\} + \sum_{\text{sitio II}} e^{-W(II)} [n_{II}(\text{Ca}) f_{\text{Ca}} + n_{II}(\text{Cd}) f_{\text{Cd}}] \exp \left\{ -2\pi i [hx(II) + ky(II) + lz(II)] \right\} + \text{contribución del resto de la estructura.}$$

$W(I)$ y $W(II)$ son los factores Debye-Waller para los cationes en los sitios I y II respectivamente y están dados por:

$$W = 2\pi^2 (U_{11} a^{*2} h^2 + U_{22} b^{*2} k^2 + U_{33} c^{*2} l^2 + 2U_{12} a^* b^* h k + 2U_{13} a^* c^* h l + 2U_{23} b^* c^* k l)$$

donde U_{ij} ($i, j=1, 2, 3$) son los parámetros térmicos anisotrópicos relacionados con β_{ij} (118) dado por: $\beta_{ij} / (2\pi^2 a_i^* a_j^*)$, ($i, j = 1, 2, 3$) donde a_i^* ($i = 1, 2, 3$) son las longitudes de las constantes de red recíproca a^* , b^* y c^* respectivamente.

Los factores de forma atómicos para los iones Ca(II) y Cd(II) están dadas por f_{Ca} y f_{Cd} respectivamente. En la primera suma para F^C_{hkl} , los parámetros de posición catiónicos $[x(I), y(I), z(I)]$ tienen en cuenta las posiciones equivalentes de los cuatro sitios I, localizados en un eje ternario: $1/3, 2/3, z$; $2/3, 1/3, \bar{z}$; $2/3, 1/3, 1/2 + z$ y $1/3, 2/3, 1/2 + z$.

Los parámetros posicionales (Ca, Cd) $[x(II), y(II), z(II)]$ en la segunda suma tienen en cuenta las seis posiciones equivalentes del sitio II, en un plano espejo: $x, y, 1/4$; $\bar{y}, x-y, 1/4$; $y-x, \bar{x}, 1/4$; $\bar{x}, \bar{y}, 3/4$; $y, y-x, 3/4$ y $x-y, x, 3/4$.

1.3.4. Resultados y discusión

En la Figura XLII se muestran los diagramas de difracción de las muestras templadas A, C y E junto con los datos de difracción de rayos X de la muestra enfriada bruscamente C_0 y la fluoroapatita de Ca pura. En la figura se indica el indiciado de las líneas y la correlación entre las reflexiones equivalentes de Bragg de las diferentes soluciones sólidas $(Ca, Cd)_{10}(PO_4)_6F_2$ y el compuesto puro.

Las dimensiones de las celdas unitarias fueron calculadas para las muestras arriba mencionadas, así como de las fases B, D, A_0 y D_0 .

Las dimensiones de la celda a y c de estas fases fueron graficadas en función del porcentaje de Cd tal como se muestra en la Figura XLIII, donde se han incluido las constantes de celda de la fluoroapatita de calcio pura (92) y de la fluoroapatita de Cd (71) con fines comparativos.

Los errores mayores en las fases más ricas en Cd son esperadas porque (entre otras causas) el isomorfismo no es perfecto, vacancias catiónicas y posibles desviaciones de los parámetros térmicos no fueron considerados en el refinamiento por cuadrados mínimos de los factores de ocupación restringidos.

Los resultados del análisis estadístico realizado con los difractogramas para las muestras A, C y E se muestran en las Figuras XLIV y XLV, donde se han indicado las desviaciones standards de los parámetros de la regresión lineal, los factores de acuerdo R y los residuos M. Las amplitudes de los factores de estructura de la fluoroapatita pura de calcio se han representado en el eje vertical y están expresados en una escala absoluta. Las líneas no simplemente indicadas se han dibujado como $(|F^{\circ}_{hkl}|^2 + |F^{\circ}_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}|^2)^{1/2}$.

Con el fin de confirmar la reproducibilidad de los resultados experimentales de los diagramas de difracción y también para verificar la distribución de las orientaciones microcristalinas, fueron comparados los datos de difracción de tres muestras diferentes de fluoroapatita de calcio usando el test estadístico que describimos anteriormente. Con

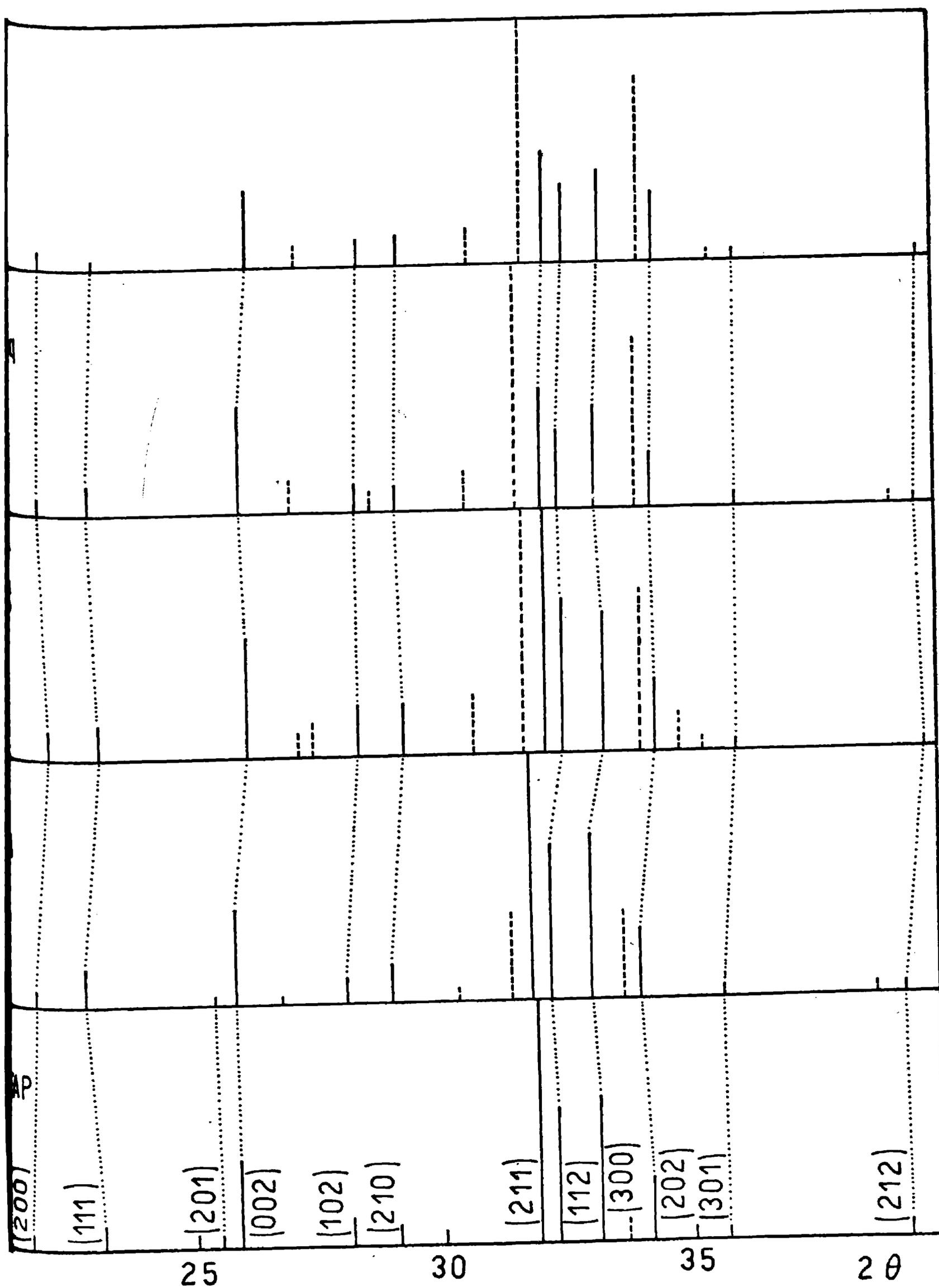


FIG. XII

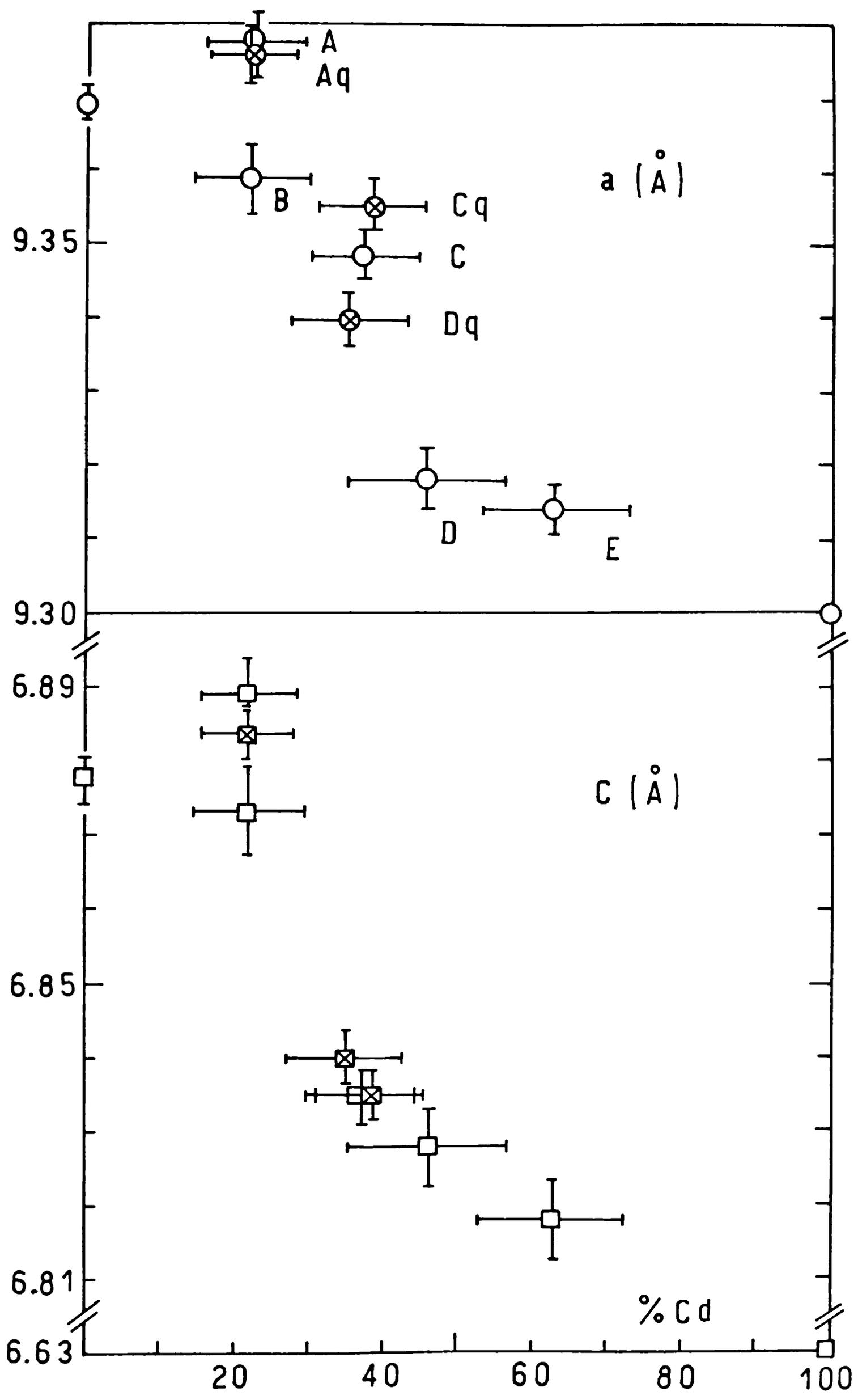


FIG. XLIII

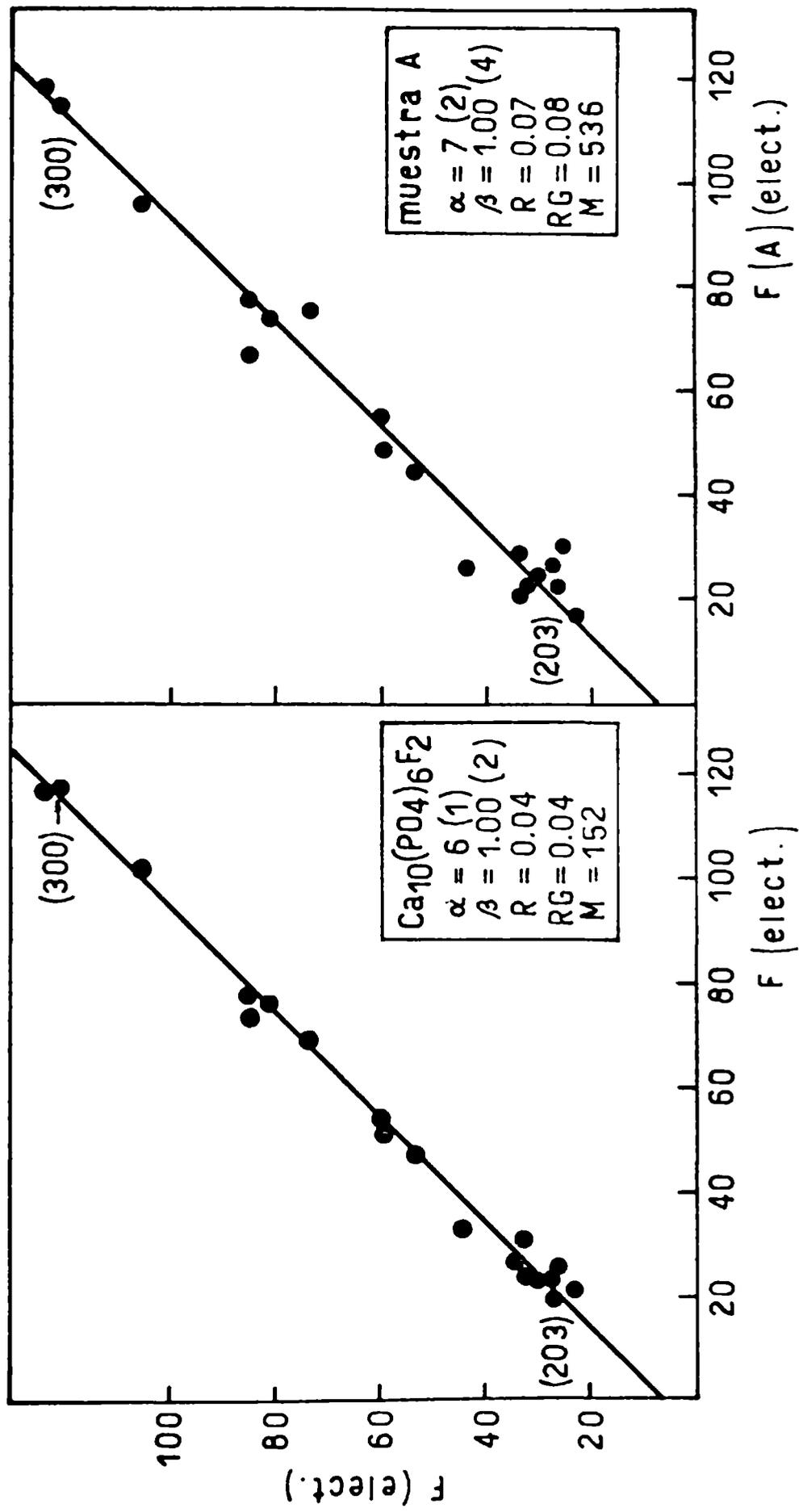


FIG. XLIV

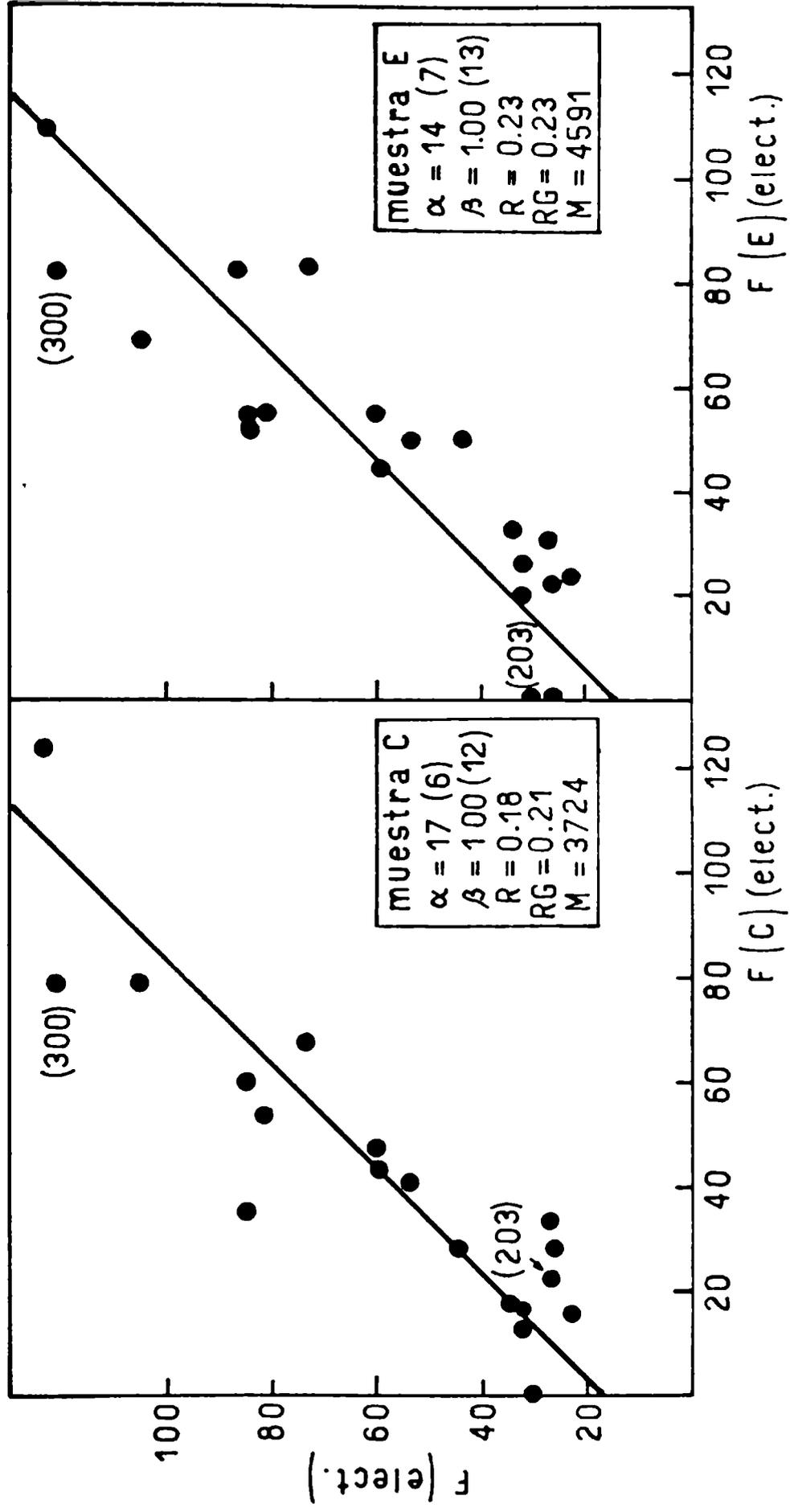


FIG. XLV

finés comparativos, la regresión lineal convenientemente aplicada a los datos pertenecientes a dos de estas últimas muestras están incluidas en las figuras XLIV y XLV.

En las mismas figuras se han identificado dos reflexiones que son sensibles al aumento de concentración de Cd:

a. La reflexión (300) cuya intensidad depende fuertemente de la contribución catiónica.

b. La reflexión (203) la cual no tiene contribución catiónica, ni del sitio I, ni del sitio II.

Los resultados del refinamiento por cuadrados mínimos de los factores de ocupación restringidos para las muestras A, B, C, D y E y para las muestras enfriadas bruscamente A_Q , C_Q y D_Q se muestran en la Tabla XXXV. Los cálculos se realizaron usando el programa SHELX-76 diseñado por Sheldrick (113). Los factores de forma atómica usados para Ca(II), Cd(II), P, O y F, fueron tomados de los trabajos de Cromer (33, 34) y las correcciones para la dispersión anómala del trabajo de Sheldrick (113). En la Tabla XXXV se han volcado las dimensiones y volúmenes de las celdas de los compuestos estudiados.

Las Figuras XLIII, XLIV y XLV sugieren que tienen lugar cambios apreciables en las dimensiones de las celdas y en la distribución de intensidades de los difractogramas, cuando el grado de sustitución es del orden del 35%. La Tabla XXXV muestra que una sustitución menor que el 35%, los iones Cd(II) ocupan los sitios I preferentemente sobre los sitios II, mientras que para sustituciones mayores del 35% la situación se invierte. Para la muestra E con un alto contenido de Cd, la cual tiene una concentración de aproximadamente el 63%, los iones Cd(II) ocupan 4.1 (68%) de los seis sitios II y 2.2 (55%) de los cuatro sitios I.

Estos resultados sugieren que el alto poder polarizante del Cd(II) con un radio iónico (0.97 \AA) ligeramente menor que el Ca(II) (0.99 \AA), interacciona más fuertemente con los octaedros distorsionados de los ligandos en el sitio II. De esta manera, esta mayor interacción ocasiona una contracción de la celda cuando la sustitución es superior al 35%.

La preferencia del Cd por los sitios II está probablemente relacionado

TABLA XXXV

NUMERO DE IONES Cd (II) EN LOS CUATRO SITIOS I Y EN LOS SEIS SITIOS II
 EN LAS SOLUCIONES SOLIDAS ($\text{Ca}_{4-N_I} \text{Cd}_{N_I} \text{Ca}_{6-N_{II}} \text{Cd}_{N_{II}}$) $(\text{PO}_4)_6 \text{F}_2$
 Y DIMENSIONES Y VOLUMENES DE LAS CELDAS UNITARIAS

MUESTRA	SITIO I N_I (%)	SITIO II N_{II} (%)	TOTAL N (%)	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
A	1.6 (40%)	0.6 (10%)	2.2 (22%)	9.377(4)	6.889(5)	524.5(8)
A _Q	1.4 (35%)	0.8 (13%)	2.2 (22%)	9.376(3)	6.884(3)	524.1(6)
B	1.6 (40%)	0.6 (10%)	2.2 (22%)	9.358(5)	6.873(6)	521.0(1)
C	1.2 (30%)	2.5 (42%)	3.7 (37%)	9.348(3)	6.834(4)	517.2(6)
C _Q	1.5 (38%)	2.3 (38%)	3.8 (38%)	9.355(3)	6.835(3)	518.0(6)
D	1.5 (38%)	3.1 (52%)	4.6 (46%)	9.318(4)	6.828(5)	513.4(8)
D _Q	1.3 (33%)	2.2 (37%)	3.5 (35%)	9.343(3)	6.824(3)	515.8(6)
E	2.2 (55%)	4.1 (68%)	6.3 (63%)	9.314(3)	6.818(5)	512.2(7)

con el hecho de que en estas posiciones los iones Cd(II) están localizados en un empaquetamiento más compacto de oxígenos que en los cuatro sitios I. La mejor y más fuerte interacción Cd-O en el centro de simetría m se debe probablemente a la formación de enlaces covalentes que, como ya comentamos al analizar los espectros IR de estas fases, disminuyen la energía del sistema.

Probablemente la formación de enlaces parcialmente covalentes Cd-O en el sitio II es responsable también de la marcada contracción anisotrópica de las constantes de celda y de la disminución de la frecuencia de estiramiento simétrico P-O con el aumento del contenido de Cd previamente discutidas en el estudio espectroscópico.

La tendencia de los iones Cd(II) a ocupar preferentemente los sitios II sobre los sitios I cuando el % del Cd es elevado, puede ser comparado con los resultados obtenidos de un cristal de cloroapatita de calcio sustituida con Sr. En este trabajo se encontró que para las fases con bajas concentraciones de Sr hay una sustitución de Sr en los sitios II. Así en los compuestos que contienen 7,3 y 2,3% de Sr no hay sustitución en los sitios I. Pero en el límite de la sustitución (48% de Sr), aproximadamente un 68% de los sitios II y sólo un 19% de los sitios I son ocupados por Sr (119). Por otro lado, los datos de difracción de rayos X para las soluciones sólidas del tipo $(Ca, Sr)_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ muestran una distribución uniforme de cationes en todo el rango de concentración de Sr (57, 58). En ambos tipos de apatitas sustituidas, el aumento de las dimensiones en las celdas están claramente relacionados con el mayor radio iónico del Sr(II) (1.13 \AA) en comparación con el ion reemplazado Ca(II) (0.99 \AA).

La Tabla XXXV muestra también que la distribución no uniforme de los cationes entre los sitios I y II, en las muestras enfriadas bruscamente, tiende a desaparecer. Esto se debe a que la agitación térmica favorece una distribución uniforme mayor sobre los sitios cristalinos disponibles.

El difractograma de la figura XLII presenta reflexiones que no pudieron ser indicadas (en líneas de trazos) con las constantes de

celda que se ajustan al diagrama de difracción típico de las apatitas de todas las soluciones sólidas. Se pueden proponer dos posibilidades para explicar su origen:

1. Son líneas de difracción de una superestructura, obtenida por disminución de la simetría hexagonal a ortorrómbica o monoclínica.

2. Son reflexiones correspondientes a otra(s) fase(s) generadas durante la formación de soluciones sólidas.

La segunda hipótesis parece ser más factible, por las siguientes razones:

a. La ausencia de desdoblamiento en las líneas de difracción a alta resolución no es consistente con la hipótesis de una superestructura, y

b. los difractogramas para las muestras enfriadas bruscamente muestran un aumento sistemático de la intensidad en las nuevas líneas más que un decrecimiento (véase, por ejemplo, la muestra C y C_Q de la Figura XLII).

Esto último es lo que se esperaría para las reflexiones de superestructura.

CAPITULO 2

SUSTITUCION DE Ca(II) POR Sr(II) EN LAS REDES DE HIDROXIAPATITA Y FLUOROAPATITA

2.1 IMPORTANCIA BIOLOGICA DEL ESTRONCIO

Es bien conocido el hecho de que el metabolismo del estroncio es muy similar al del calcio y que la mayor parte de Sr(II) captado por mamíferos queda incorporado a los tejidos duros.

Generalmente se admite que esta incorporación causa el desplazamiento de cantidades equivalentes de calcio (54). Por otro lado, existen algunas evidencias de que ese desplazamiento puede ocasionar raquitismo (116) y facilitar la formación de caries (65).

Estudios *in vitro* han demostrado, por otra parte, que el Sr(II) asociado a otros cationes divalentes puede jugar un papel inhibitorio del proceso normal de calcificación (116).

A efectos de obtener información adicional sobre las consecuencias estructurales y espectroscópicas de la incorporación de Sr(II) en redes apatíticas, hemos estudiado las fases $Sr_xCa_{10-x}(PO_4)_6F_2$ y $Sr_xCa_{10-x}(PO_4)_6(OH)_2$.

2.2 ESTUDIO DE LAS FASES $Ca_{10-x}Sr_x(PO_4)_6(OH)_2$

2.2.1. Síntesis

Fueron preparadas las composiciones con $x = 1$ a 10 a partir de cantidades estequiométricas de $CaPO_4H$, $Sr_3(PO_4)_2$ (en las fases más ricas en Sr), $SrCO_3$ y $CaCO_3$.

Previamente se debió sintetizar el $Sr_3(PO_4)_2$, el cual se preparó a partir de $(NH_4)_2PO_4H$ y $SrCO_3$. Esta última mezcla fue calentada lentamente hasta llegar a $900^\circ C$, temperatura que se mantuvo durante nueve hs con interrupciones cada tres hs para llevar a cabo moliendas y así favorecer

la homogeneización de la mezcla de reacción. Una vez sintetizado este fosfato, se comenzó la síntesis de las fases mixtas. Para su preparación se utilizaron cantidades estequiométricas de los reactivos mencionados y una vez hecha la mezcla de reacción y colocada en una navecilla de corindón, se calentó en un horno tubular horizontal a 1000°C bajo corriente de N₂ saturada con vapor de H₂O libre de CO₂ (111). Se mantuvo en el horno a la temperatura de 1000°C durante 10 hs. A las 5 hs de reacción, el calentamiento fue interrumpido para efectuar una molienda intermedia.

2.2.2. Diagramas de polvo

Las fases mixtas Ca/Sr hidroxiapatitas fueron caracterizadas mediante sus respectivos diagramas de polvo. En todo el rango de sustitución se encontraron las líneas de difracción que caracterizan a las apatitas. Esto muestra que en ellas se mantiene la estructura hexagonal, no mostrándose signos de distorsión. En la Figura XLVI se reproduce el diagrama de rayos X de Ca₅Sr₅(PO₄)₆(OH)₂, el cual es semejante a todas las demás composiciones. Una vez identificados estos compuestos, fueron calculados los parámetros cristalinos a y c de la celda hexagonal unidad. Para el cálculo se utilizan las posiciones de las líneas más intensas y más características de las apatitas, o sea, las líneas (002), (211), (112), (300) y (310) para las fases con x = 1, 2, 3 y 5 mientras que para las composiciones siguientes: 6, 8 y 10, donde las líneas (211) y (112) se superponen, fueron utilizadas para el cálculo sólo cuatro de las cinco líneas usadas en los casos anteriores.

Los parámetros hexagonales versus la composición de los compuestos muestran un aumento lineal de los mismos con el incremento de iones Sr(II) incorporados en la red. Este aumento constante y uniforme se debe a que las posiciones que ocupa el Ca(II) en la red se van ocupando en forma progresiva por cationes Sr(II), de características químicas similares, pero que presentan un radio mayor que los iones Ca(II) reemplazados ($r_{Ca(II)} = 0.99 \text{ \AA}$ y $r_{Sr(II)} = 1.13 \text{ \AA}$). Estos resultados fueron confirmados por Collin (30) y recientemente por Heijligers y colaboradores (58).

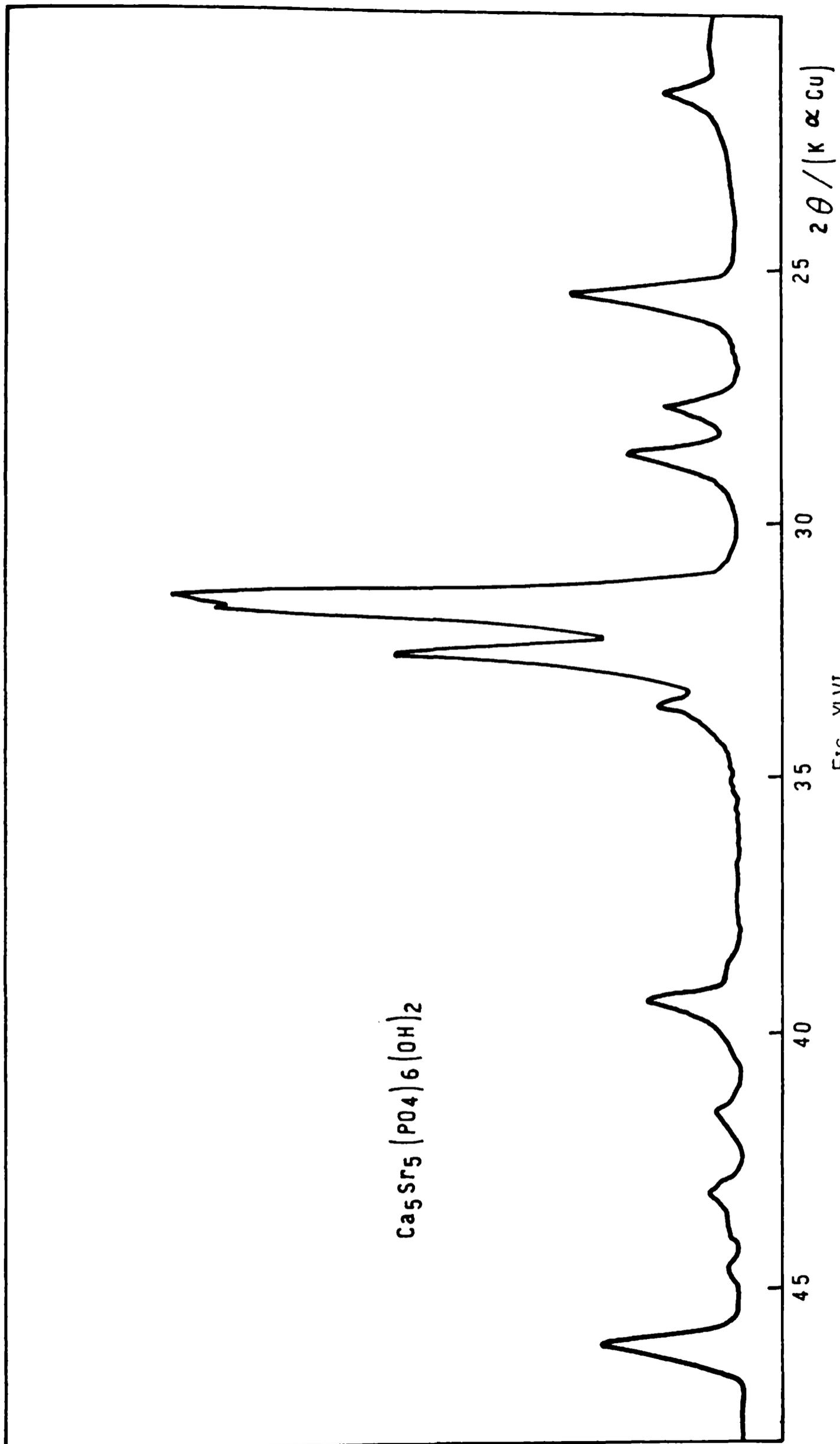


FIG. XLVI

Estos últimos autores encontraron que ambos cationes se distribuyen uniformemente en las posiciones 4f y 6h y encontraron sólo una débil preferencia de los cationes Sr(II) por los sitios de simetría m (57).

2.2.3. *Espectros vibracionales*

Se estudió el comportamiento vibracional de estas fases y en base al mismo se pudo obtener información acerca de la influencia que el catión Sr(II) ejerce sobre las vibraciones internas del grupo fosfato y sobre las del grupo OH. Para determinar la posible influencia de la sustitución en la fuerza de enlace P-O se midió la banda asociada al estiramiento simétrico de valencia en los respectivos espectros Raman de estas apatitas mixtas. Estos espectros fueron obtenidos utilizando un equipo Spex-Ramalog, usando como fuente de excitación la línea del láser de Argón de 514.5 nm. En la Figura XLVII se reproduce el espectro Raman de $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ barrido desde 1200 a 200 cm^{-1} . El espectro Raman de todas las fases, presenta en la zona entre los 1100 y 1000 cm^{-1} dos bandas y una pequeña inflexión que corresponde a las tres componentes del modo ν_3 . El modo ν_1 , vibración de estiramiento simétrico, aparece como una banda muy nítida e intensa en los 961 cm^{-1} . La ganancia en intensidad de esta banda respecto a la que tiene en el espectro de IR (véase Figura XLVIII) se debe a que en Raman este modo es activo aún en el ion libre.

Para extraer conclusiones sobre el efecto que el proceso sustitucional analizado ejerce sobre las fuerzas de enlace en el oxoanión PO_4^{3-} se eligió pues este modo y se realizó una medida cuidadosa del mismo en todas las fases, utilizando la unidad procesadora SCAMP del espectrómetro.

En la zona de bajas frecuencias (zona de las deformaciones) ambos espectros muestran la deformación antisimétrica ν_4 desdoblada en dos o en tres componentes. La vibración ν_2 , o sea, la deformación simétrica se desdobla en Raman, y como es de esperar, en dos componentes de intensidad superior a las correspondientes al modo ν_4 , mientras que en IR generalmente no aparece desdoblada. En la Tabla XXXVI se han reunido

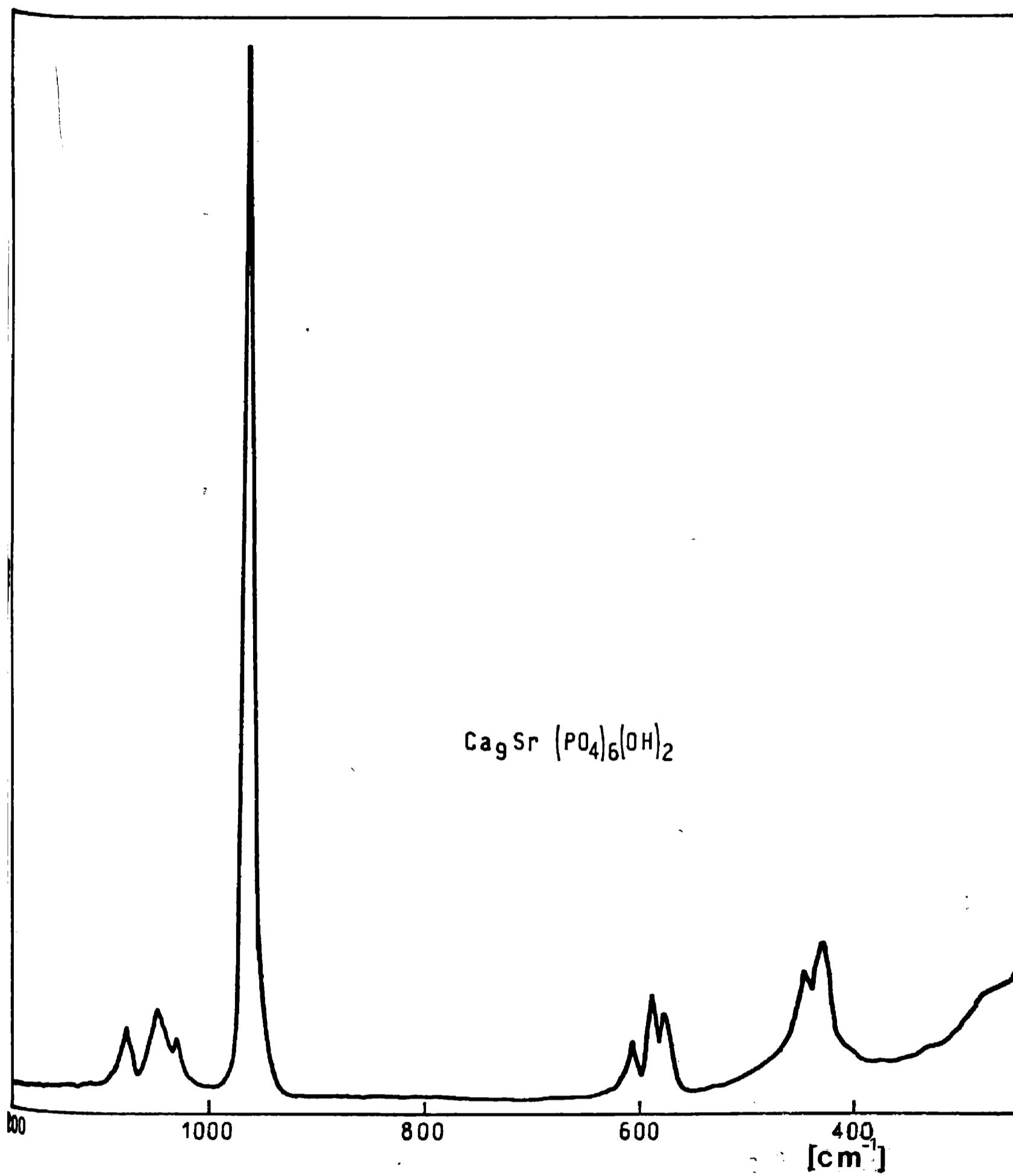


FIG. XLVII

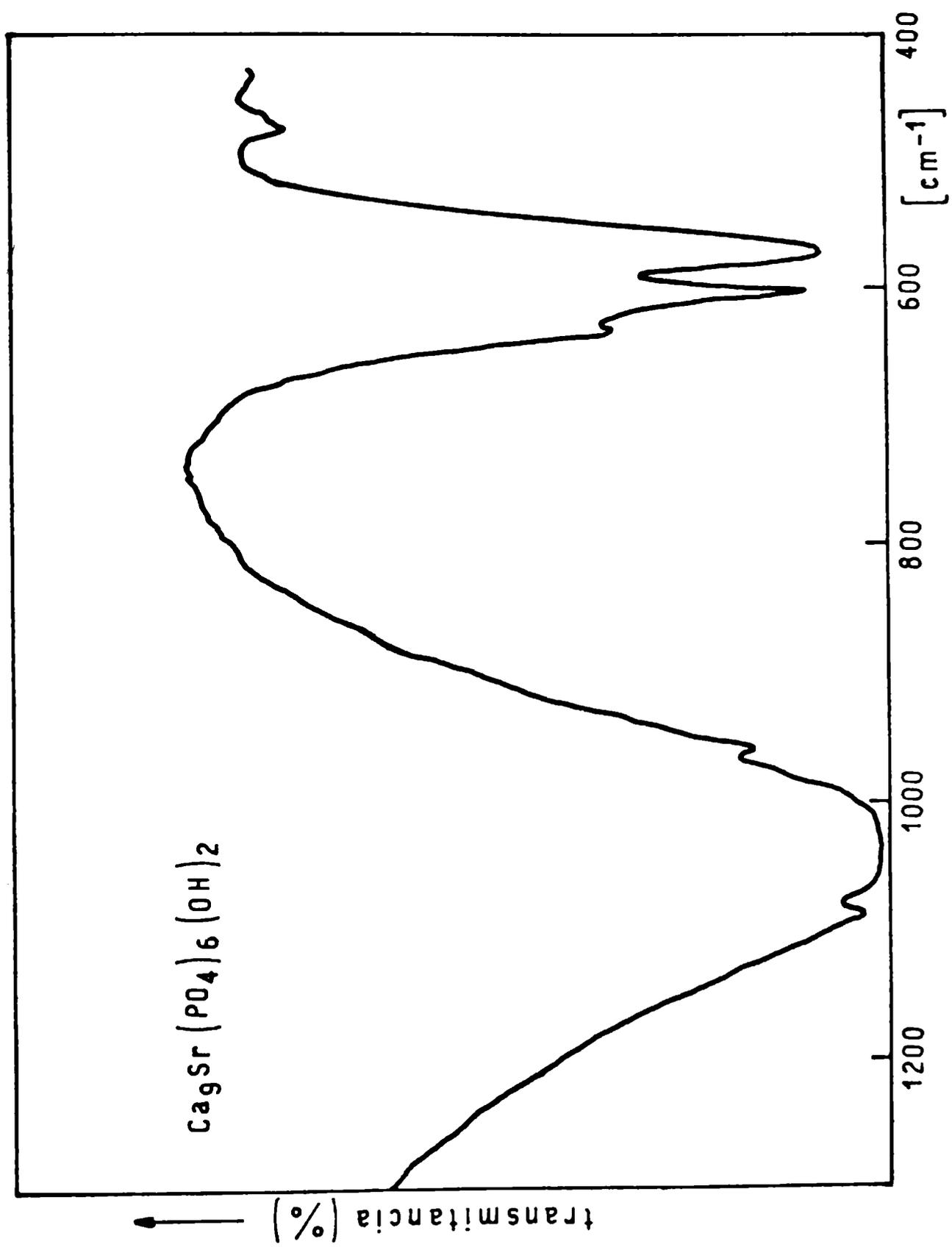


FIG. XI.VIII

TABLA XXXVI

NUMEROS DE ONDA DEL MODO ν_1 EN

LAS HIDROXIAPATITAS Ca/Sr

(valores en cm^{-1})

X	$\text{Ca}_{10-x}\text{Sr}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
0	962.0
1	961.3
2	960.1
3	958.6
4	957.6
5	957.2
6	955.7
7	955.2
8	953.2
9	952.7
10	952.0

reunido las frecuencias encontradas para el estiramiento simétrico P-O en cada una de las hidroxiapatitas mixtas.

Observando la misma, vemos que las frecuencias asociadas a esta vibración se corren hacia frecuencias menores a medida que el contenido del catión sustituyente (Sr(II)) se incrementa en la red.

Esta variación es atribuible a que la presencia de Sr(II) debilita el enlace P-O, debido a su mayor interacción con los oxígenos del oxoanión. En la Tabla XXXVI se puede apreciar que este corrimiento no es ni muy marcado ni regular y por comparación con los resultados del estudio de otras fases mixtas conteniendo cationes como Pb(II) y Cd(II), podemos admitir que el ion Sr(II) ejerce un moderado efecto polarizante y no tan marcado como el de los cationes mencionados antes. Si bien este efecto de la polarización no es de una magnitud comparable a la de esos otros cationes, vemos que el mismo aumenta con el número de iones Sr(II) incorporados en los sitios que ocupa el Ca(II).

Por otro lado, resulta interesante comentar las variaciones irregulares observadas en las frecuencias vibracionales de la Tabla en distintos rangos de concentración de Sr(II). Las variaciones irregulares encontradas ante todo para concentraciones intermedias, son atribuibles a la distribución estadística de los estroncios en los dos sitios posibles, y de tal forma se producen interacciones con un número variable de aniones PO_4^{3-} .

La disminución más suave hacia el final, indicaría una cierta saturación de la interacción catión-anión, originada probablemente en el crecimiento marcado de las dimensiones totales de la celda unitaria.

El hecho de que todo el rango estudiado y aún en la apatita de estroncio pura, la frecuencia de estiramiento ν_1 sea menor que en la fase pura del calcio, muestra que el efecto de polarización (debido a la mayor carga nuclear efectiva del Sr(II) respecto a la del Ca(II)), domina por sobre el efecto del tamaño.

Para el estudio del comportamiento vibracional del grupo OH se analizaron los respectivos espectros de IR de estos compuestos en la zona de altas frecuencias, donde aparece el estiramiento del OH y en los 630 cm^{-1}

donde se centra la banda asociada al modo libracional de este grupo. En la Tabla XXXVII se han volcado las frecuencias en cm^{-1} asociadas al estiramiento del grupo OH. Como se observa, hay un corrimiento hacia frecuencias mayores al pasar de Ca a Sr-apatita. Estos resultados nos indican un refuerzo del enlace OH a medida que aumenta el tamaño de la red, quedando una estructura más abierta en el entorno del grupo OH, o sea, que el puente hidrógeno $\text{OH}\dots\text{OPO}_3$ se va haciendo más débil, lo que implica un enlace O-H más fuerte. Por otro lado, debe advertirse que los cationes Sr(II), pueden afectar a la unión OH indirectamente a través del efecto que tienen sobre la unión P-O, aunque este tipo de interacciones aún no está debidamente aclarado (véase 52).

Nuestros resultados sobre el estiramiento OH en estas apatitas sustituidas parcial y totalmente por Sr(II) están de acuerdo con los resultados obtenidos en las hidroxiapatitas de Ba y Sr totalmente sustituidas (49), donde un aumento del volumen de la celda unidad está relacionado directamente con un aumento en la frecuencia asociada al estiramiento del grupo OH. En relación a la posición del modo libracional del grupo OH no fue posible extraer conclusiones respecto a las modificaciones que ellas puedan sufrir, ya que en la mayoría de los casos, la banda asociada con este modo aparece parcialmente solapada por una de las componentes del modo vibracional ν_4 del ion PO_4^{3-} en los espectros IR de estas fases.

2.3 ESTUDIO DE LAS FASES $\text{Ca}_{10-x}\text{Sr}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$

2.3.1. Síntesis

Las fases mixtas de fluoroapatitas Ca/Sr fueron obtenidas por reacción en fase sólida a partir de CaHPO_4 , CaCO_3 , SrCO_3 , CaF_2 y en las composiciones con $n \geq 4$ se agregó a la mezcla de reacción $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$. La mezcla homogénea de reactivos fue calentada en una mufla lentamente hasta llegar a una temperatura de 800°C . A esta temperatura se mantuvo el calentamiento durante 10 hs aproximadamente. Cada tres horas la muestra fue enfriada y molida.

TABLA XXXVII

FRECUENCIAS (en cm^{-1}) CORRESPONDIENTES AL ESTIRAMIENTO
DEL GRUPO OH EN LAS HIDROXIAPATITAS MIXTAS Ca/Sr

COMPOSICION	ν_{B}
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	3572
$\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	3572
$\text{Ca}_7\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	3575
$\text{Ca}_5\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	3580
$\text{Ca}_4\text{Sr}_6(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	3580
$\text{Ca}_2\text{Sr}_8(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	3585
$\text{Ca}_1\text{Sr}_9(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	3587
$\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	3587

2.3.2. Diagramas de polvo

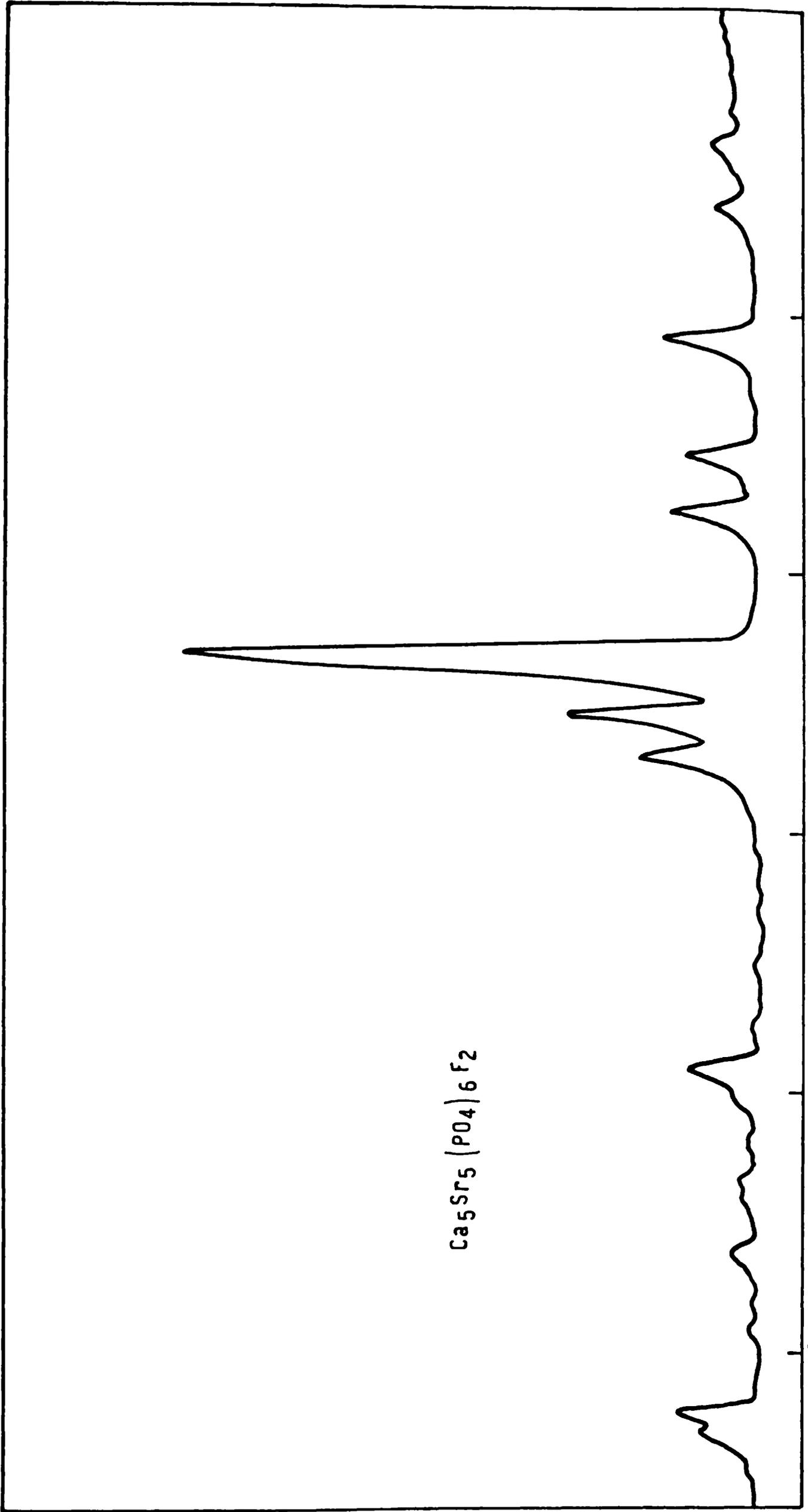
En la Figura XLIX se muestra el diagrama de polvo de $\text{Ca}_5\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ y como se puede apreciar presenta las reflexiones características de apatita. Los diagramas de polvo de los compuestos restantes presentan semejanza con el de esta fase. Existen algunas diferencias con respecto a la fluoroapatita de Ca pura en la zona entre los 30-35°. Como se puede ver en esta fase, en la cual la sustitución es ya importante, las líneas cuyos índices son (211) y (112) colapsan en una sola. Esto es también característico del difractograma que presenta la fluoroapatita pura de estroncio.

Los parámetros cristalinicos de estas fases se calcularon a partir de cinco líneas con índices de Miller (002), (211), (112), (300) y (310). Los valores de los ángulos observados fueron corregidos de acuerdo a la calibración con NaCl y así luego de la corrección de los ángulos y su transformación a distancias interplanares se calcularon los parámetros hexagonales \underline{a} y \underline{c} . Se comprobó que existe una relación lineal entre éstos y el número de Sr(II) que reemplazan los sitios ocupados por Ca(II) lo cual concuerda con los resultados encontrados ya por otros investigadores (2). Como se vio, en el caso de las hidroxiapatitas mixtas, aquí también se ve la formación de soluciones sólidas continuas y que éstas cumplen con la ley de Vegard.

2.3.3. Espectros vibracionales

Como en todos los casos el grupo fosfato ocupa sitios de simetría C_5 . Los resultados del análisis por simetría de los sitios, llevada a cabo del modo usual, convenientemente resumida en la Tabla IX de la Primera Parte, muestra que todas las vibraciones del grupo fosfato son activos en IR y Raman y que hay una remoción total de las degeneraciones.

En todos los casos se registraron los respectivos espectros de IR y para confirmar la posición de la banda asociada al estiramiento simétrico ν_1 se midieron también aquí los espectros Raman de los mismos.



$\text{Ca}_5\text{Sr}_5(\text{P0}_4)_6\text{F}_2$

$2\theta / (K\alpha Cu)$

FIG. XLIX

En las Figuras L y LI se reproducen los espectros IR y Raman de uno de los compuestos estudiados: $\text{Ca}_8\text{Sr}_2(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$. Todas las demás sustancias presentan espectros similares y se diferencian sólo en las posiciones de las bandas. Diferencias que son nítidas para la frecuencia asociada al modo ν_1 .

Si observamos el espectro de IR de esta fase vemos que en la zona entre $1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ se ven tres bandas asociadas a las tres componentes de ν_3 .

En 957 cm^{-1} se encuentra la banda correspondiente al modo ν_1 . Banda ésta que es muy débil. En la zona de las deformaciones tenemos un doblete ($571\text{-}600\text{ cm}^{-1}$) asignable a ν_4 y una banda en 470 cm^{-1} asignable al modo ν_2 .

El espectro Raman que hemos reproducido en la Figura LI presenta las mismas bandas observadas en IR con la diferencia que aquí la banda asociada al estiramiento simétrico P-O vuelve a ser muy intensa, al igual que en las hidroxiapatitas mixtas. Debido a la nitidez y alta intensidad de esta banda la medida de la posición de la misma se puede realizar con suma precisión en todas las sustancias estudiadas y se encontró, como se puede apreciar en la Tabla XXXVIII que un aumento de iones Sr(II) en la red va acompañado de una disminución del número de onda asociado a la vibración ν_1 . Nuevamente en este caso como en el de las hidroxiapatitas, esta disminución es gradual, pero menos marcada que la que se observa en el caso de las Ca/Cd fluoroapatitas mixtas. Así es que si bien el catión Sr(II) ejerce un efecto polarizante sobre los oxígenos del oxoanión fosfato, este efecto no es de la magnitud observada en aquellas apatitas como ya mencionamos oportunamente y es similar al caso de las hidroxiapatitas de Ca/Sr.

También en estas fases se observa una gradual saturación de la interacción catión/anión al aumentar la concentración de los iones Sr(II).

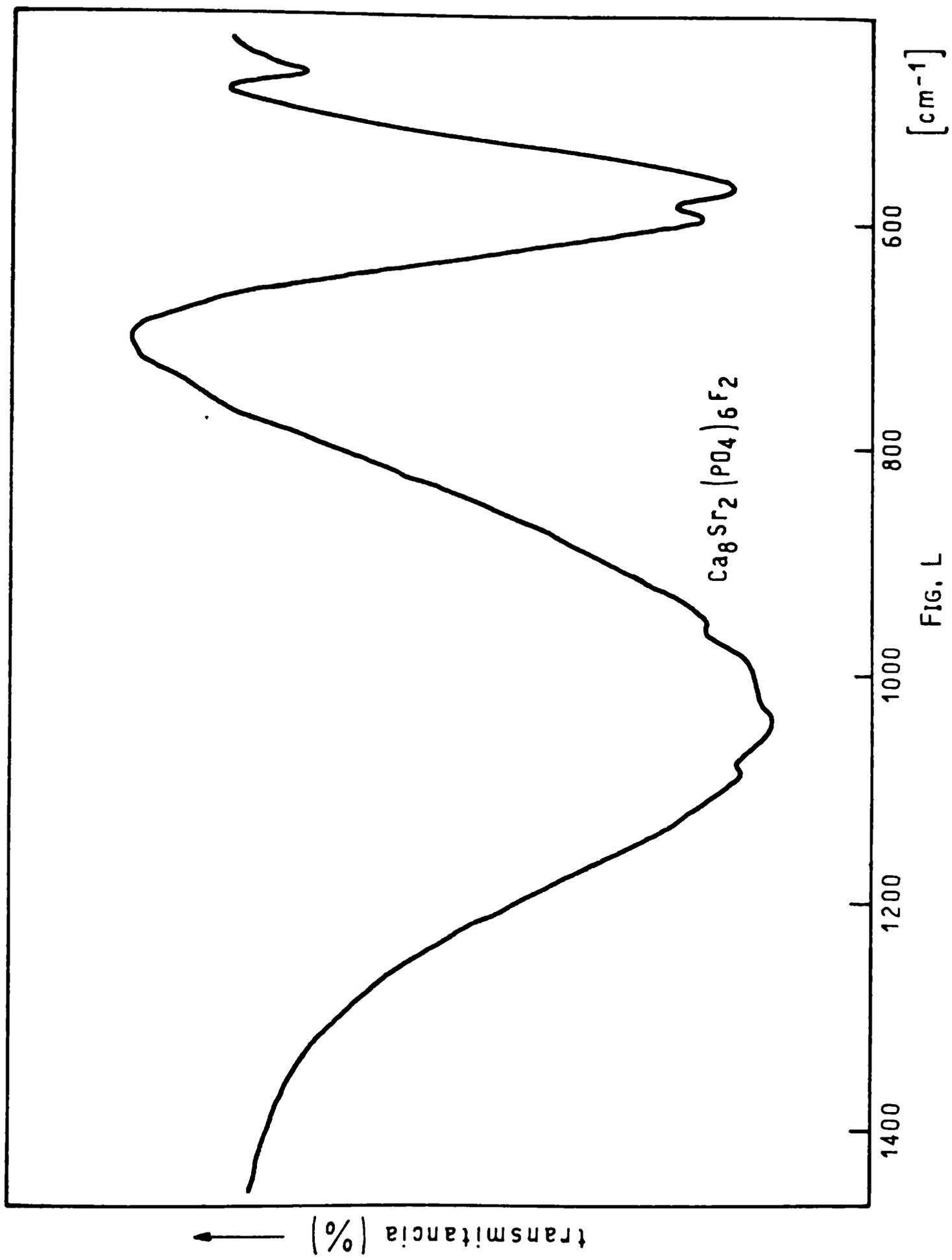


FIG. L

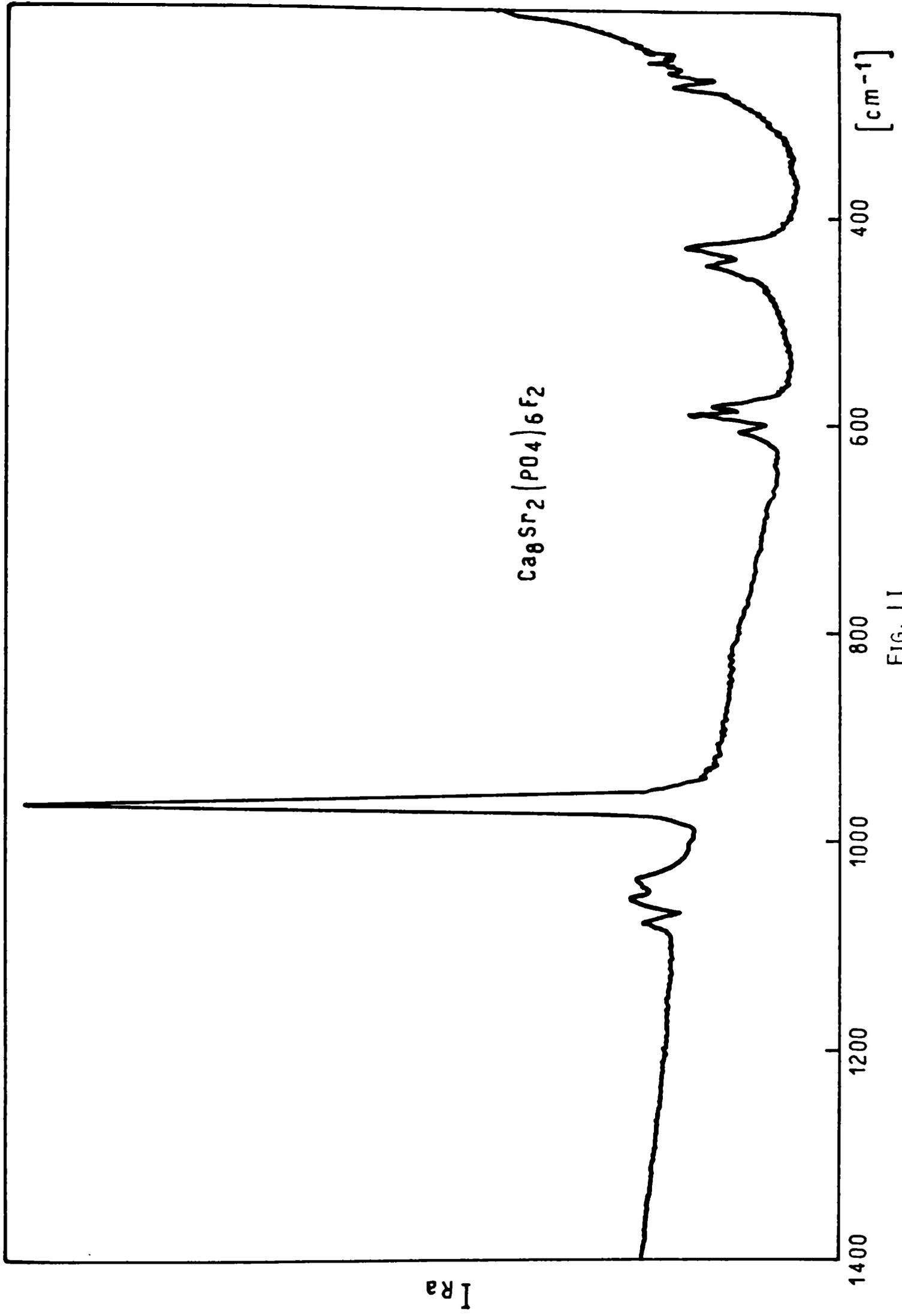


FIG. LI

TABLA XXXVIII

NUMEROS DE ONDA DEL MODO ν_1 EN
LAS FLUOROAPATITAS Ca/Sr
(valores en cm^{-1})

X	$\text{Ca}_{10-x}\text{Sr}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$
0	963.0
1	962.0
2	961.1
3	959.0
4	958.0
5	957.0
6	956.3
7	954.6
8	953.8
9	953.5
10	953.2

CAPITULO 3

SUSTITUCION DE IONES Ca(II) POR IONES Mg(II), Be(II) Y Pb(II) EN LA RED DE LA FLUROAPATITA

3.1 ESTUDIO DE LAS FASES $\text{Ca}_{10-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$

3.1.1. *Importancia del Mg(II) en los procesos de biomineralización*

El magnesio es uno de los cationes metálicos más ampliamente difundidos e importantes en los sistemas biológicos (7).

La presencia de Mg(II) es necesaria en las primeras etapas del proceso de calcificación. Este catión parece jugar un importante papel en la estabilización de las fases amorfas precursoras de las apatitas. Aparentemente, su incorporación posterior a la red apatítica ocasiona distorsiones importantes a las mismas (73).

Por otra parte, estudios *in vitro* demostraron que el Mg(II) inhibe la cristalización normal de diversos fosfatos de Calcio. Un aumento de la concentración de magnesio, habitualmente facilita la formación de precipitados amorfos y poco cristalinos (35, 73).

De todas formas, en los minerales biológicos la concentración de magnesio suele ser baja, indicando que su incorporación a estos sistemas debe estar limitada por problemas de absorción superficial (73). Por otro lado, el Mg(II) también es fácilmente cedido en las primeras etapas de disolución de la fase inorgánica de huesos y dientes.

3.1.2. *Síntesis de los compuestos*

Se sintetizaron las fluoroapatitas de Ca/Mg con $x = 1, 2, 3$ y 4 . La técnica utilizada fue la que se describe a continuación:

Cantidades equimoleculares de CaPO_4H , CaF_2 , CaCO_3 y MgO (en el caso en que $x = 4$ fue necesario agregar a la mezcla de reacción $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$)

homogéneamente mezcladas e introducidas en un crisol de Pt fueron calentadas al aire en una mufla lentamente, hasta llegar a los 900°C. El calentamiento se prolongó por espacio de diez horas aproximadamente en todos los casos y los calentamientos fueron interrumpidos para proceder a moliendas intermedias y así favorecer la reacción. Las muestras se presentan en forma de polvos cristalinos blancos.

3.1.3. Diagramas de polvo

Las muestras obtenidas fueron identificadas por sus respectivos diagramas de polvo y mostraron, para todas las composiciones, las reflexiones típicas de la apatita. En la Figura LII se reproduce el diagrama de polvo de $\text{Ca}_9\text{Mg}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ que permite ver la presencia de las líneas características de la estructura apatítica. Las restantes fases presentan diagramas semejantes y por ello no se han reproducido. Con el propósito de obtener información sobre el efecto que ocasiona la presencia del $\text{Mg}(\text{II})$, catión menos voluminoso que el $\text{Ca}(\text{II})$, en las dimensiones de las celdas hexagonales, se procedió al cálculo de los parámetros cristalinos de toda la serie usando para el cálculo un total de 23 reflexiones. Para el cálculo se utilizó de la forma usual el programa PIRUM (129). En la Tabla XXXIX, XL, XLI y XLII se han reunido los indiciados completos de estas apatitas mixtas, así como las intensidades relativas de todas las líneas. El cálculo de las dimensiones de las celdas, nos muestran, como se puede apreciar en la Tabla XLIII, que las dimensiones de la red permanecen casi constantes y sólo hay un cambio apreciable en el parámetro a al pasar de la fase que presenta tres iones $\text{Mg}(\text{II})$ a la que tiene cuatro iones $\text{Mg}(\text{II})$ aunque los volúmenes van decreciendo en forma constante.

Esto permite mostrar, que si bien el tamaño del $\text{Mg}(\text{II})$ es marcadamente menor que el del $\text{Ca}(\text{II})$, su incorporación a la red apatítica ocasiona sólo contracciones muy pequeñas en la red y que además, la sustitución afecta más sensiblemente al parámetro a que al c .

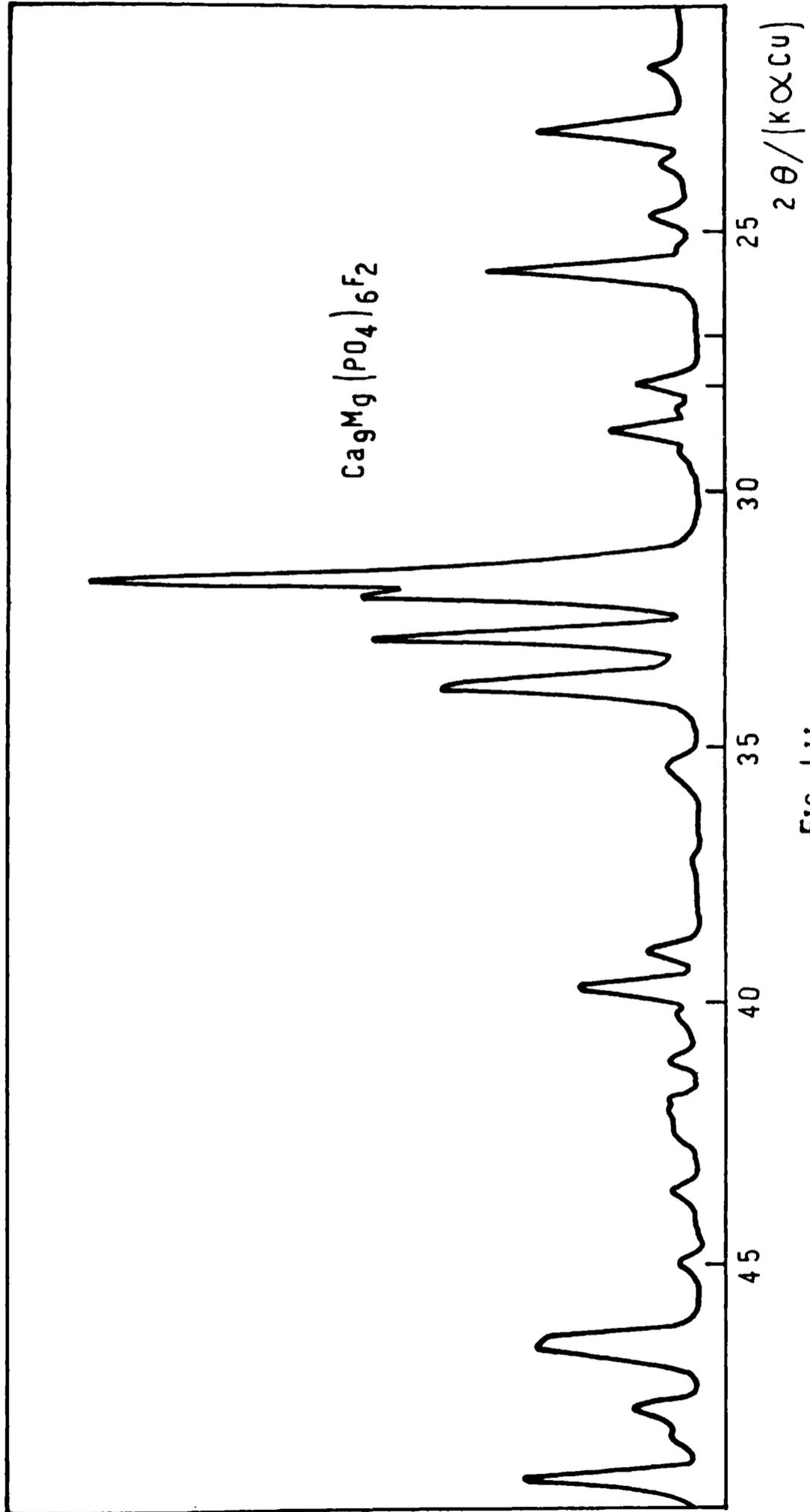


FIG. LII

TABLA XXXIX

DIAGRAMA DE POLVO DE $\text{Ca}_9\text{Mg}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$
 RADIACION USADA: K_α DEL Cu (FILTRADA CON Ni)
 ANGULO (2θ) BARRIDO: $20^\circ - 50^\circ$

h k l	d obs.	d calc.	I/I ₀ .
200	4.04	4.05	6
111	3.85	3.87	25
201	3.49	3.49	3
002	3.44	3.43	34
102	3.16	3.16	10
210	3.07	3.06	14
211	2.797	2.798	100
112	2.772	2.769	55
300	2.698	2.702	53
202	2.625	2.620	42
301	2.512	2.514	5
{ 003			
{ 212	2.284	2.286	9
310	2.249	2.248	20
221	2.218	2.215	4
311	2.134	2.136	5
302	2.122	2.124	5
113	2.056	2.057	5
203	1.993	1.994	4
222	1.933	1.934	28
312	1.881	1.881	12
320	1.861	1.859	6
213	1.834	1.834	30

TABLA XL

DIAGRAMA DE POLVO DE $\text{Ca}_8\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$
 RADIACION USADA: K_α DEL Cu (FILTRADA CON Ni)
 ANGULO (2θ) BARRIDO: $20^\circ - 50^\circ$

h k l	d obs.	d calc.	I/I _o .
200	4.05	4.05	6
111	3.86	3.86	8
201	3.48	3.49	2
002	3.43	3.43	36
102	3.16	3.16	19
210	3.06	3.06	15
211	2.795	2.795	100
112	2.767	2.767	60
300	2.698	2.699	68
301	2.508	2.512	4
{003			
{212	2.283	2.284	6
310	2.246	2.246	23
221	2.213	2.213	8
311	2.134	2.135	7
302	2.119	2.122	1
113	2.057	2.056	5
203	1.993	1.992	3
222	1.931	1.932	26
312	1.877	1.879	19
320	1.861	1.858	10
213	1.834	1.833	29

TABLA XLI

DIAGRAMA DE POLVO DE $\text{Ca}_7\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$
 RADIACION USADA: K_α DEL Cu (FILTRADA CON Ni)
 ANGULO (2θ) BARRIDO: $20^\circ - 50^\circ$

h k l	d obs.	d calc.	I/I ₀ .
200	4.05	4.05	5
111	3.86	3.86	8
002	3.43	3.43	32
102	3.16	3.16	11
210	3.06	3.06	15
211	2.794	2.796	100
112	2.767	2.765	62
300	2.698	2.700	55
202	2.614	2.617	42
301	2.512	2.512	4
{ 003			
{ 212	2.284	2.284	6
310	2.247	2.247	25
221	2.214	2.213	4
311	2.133	2.135	6
302	2.119	2.121	5
113	2.056	2.054	5
203	1.989	1.990	2
222	1.932	1.932	29
312	1.877	1.879	14
320	1.861	1.858	6
213	1.833	1.832	33

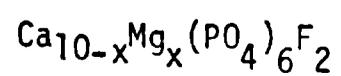
TABLA XLII

DIAGRAMA DE POLVO DE $\text{Ca}_6\text{Mg}_4(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$
 RADIACION USADA: K_α DEL Cu (FILTRADA CON Ni)
 ANGULO (2θ) BARRIDO: $20^\circ - 50^\circ$

h k l	d obs.	d calc.	I/I _o .
200	4.04	4.04	5
111	3.85	3.86	8
002	3.42	3.43	32
102	3.15	3.16	11
210	3.06	3.06	16
211	2.788	2.791	100
112	2.757	2.764	70
300	2.694	2.694	49
202	2.609	2.616	40
301	2.508	2.508	14
{ 003			
{ 212	2.279	2.282	4
310	2.244	2.242	19
221	2.212	2.209	4
311	2.129	2.131	11
302	2.119	2.119	6
113	2.052	2.054	3
203	1.990	1.991	3
222	1.932	1.929	19
312	1.879	1.877	14
320	1.851	1.854	10
213	1.834	1.831	24

TABLA XLIII

PARAMETROS CRISTALINOS Y VOLUMENES DE LAS FASES



FASE	a (Å)	c (Å)	Volumen (Å ³)
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	9.37 (1)	6.88 (1)	523.12
$\text{Ca}_9\text{Mg}_1(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	9.36 (1)	6.87 (1)	521.24
$\text{Ca}_8\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	9.35 (1)	6.87 (1)	520.13
$\text{Ca}_7\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	9.35 (1)	6.86 (1)	519.37
$\text{Ca}_6\text{Mg}_4(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	9.33 (1)	6.86 (1)	517.15

3.1.4. Espectros vibracionales

Los espectros IR de las fases estudiadas no muestran variación alguna al pasar de un extremo al otro de la serie, razón por la cual sólo comentaremos en forma general el correspondiente al primero de los compuestos de la serie: $\text{Ca}_9\text{Mg}_1(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ (Figura LIII). Como se puede ver en la zona de estiramientos ($1100-1000\text{ cm}^{-1}$) las bandas son anchas ($1097, 1051$ y 1020 cm^{-1}) y poco definidas, y por tal razón no son útiles para obtener información sobre las consecuencias de la incorporación de Mg(II) sobre la fuerza del enlace P-O. Sin embargo, si es posible medir con cierta precisión la banda asociada al estiramiento simétrico y a partir de la posición que ella toma, se puede arribar a conclusiones acerca del efecto que este catión provoca en la fuerza de enlace P-O en el anión PO_4^{3-} . En este caso ($\text{Ca}_9\text{Mg}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$) la banda asociada a este estiramiento se encuentra en 966 cm^{-1} .

La zona correspondiente a las deformaciones, el espectro IR nos muestra el doblete asociado al modo ν_4 (604 y 571 cm^{-1}) que en el caso del primer compuesto de la serie (Figura LIII) está bien definido, mientras que en los restantes este modo está asociado con una banda ancha y débilmente desdoblada en dos componentes. La banda débil ubicada en 475 cm^{-1} corresponde a la deformación simétrica ν_2 , la que en los otros casos no aparece tan nítida como en esta fase.

La medida de la frecuencia que corresponde al estiramiento simétrico ν_1 , mostró que al pasar de la fluorapatita pura a la fase que contiene un ion Mg(II) incorporado existe un pequeño corrimiento hacia frecuencias mayores como se puede observar en la Tabla XLIV. En esta misma se ve que al aumentar el número de iones Mg(II) que sustituyen los sitios ocupados por Ca(II) los valores de los números de onda permanecen inalterados.

Estos resultados indican que, evidentemente, la pequeña disminución en el tamaño de la celda unitaria provoca un refuerzo en la unión P-O. El hecho de que no se observe un incremento continuo en la posición de ν_1 al aumentar la concentración de Mg(II) en la red indica que probable-

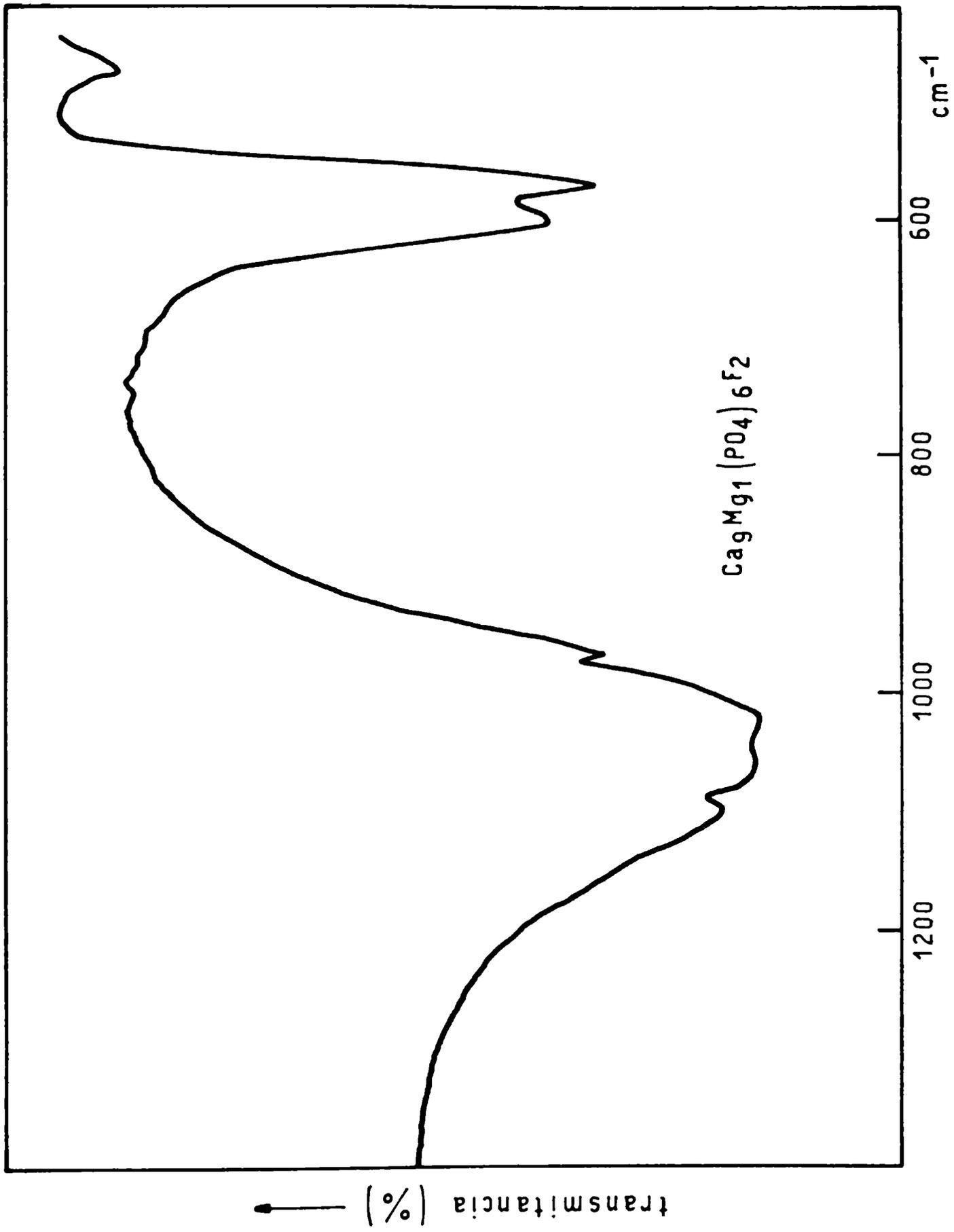


FIG. LIII

TABLA XLIV

NUMEROS DE ONDA ASOCIADOS AL MODO ν_1 EN
 LAS FLUOROAPATITAS Ca/Mg
 (valores en cm^{-1})

FASE	ν_1
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	963
$\text{Ca}_9\text{Mg}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	966
$\text{Ca}_8\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	966
$\text{Ca}_7\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	966
$\text{Ca}_6\text{Mg}_4(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	966

mente se llega a una situación de equilibrio entre los efectos de tamaño (que tienden a reforzar el enlace P-O) y los de polarización creciente al incorporar un catión como el Mg(II) que es más polarizante que el Ca(II) (que tienden a debilitar la unión P-O).

3.2 ESTUDIOS DE LAS FASES $\text{Ca}_{10-x}\text{Be}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$

3.2.1. *Síntesis de los compuestos*

El procedimiento utilizado para la síntesis de las fases mixtas del tipo $\text{Ca}_{10-x}\text{Be}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ (con $x = 1$ a 5) es el seguido hasta ahora para la obtención de las apatitas sustituidas estudiadas. Se obtuvieron por reacción en fase sólida a partir de las cantidades estequiométricas de CaCO_3 , CaF_2 , CaPO_4H y BeO (y $\text{Be}_3(\text{PO}_4)_2$ en los casos en que $x \geq 4$). La mezcla de los reactivos fue calentada lentamente al aire a 900°C durante un período de 8 hs aproximadamente.

Estas fases se presentan en forma de polvos cristalinos blancos.

3.2.2. *Diagramas de polvo*

Las muestras fueron caracterizadas mediante sus respectivos diagramas de polvo. En la Figura LIV se ha reproducido el correspondiente a la fase $\text{Ca}_8\text{Be}_2(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, y el cual, así como el de las fases restantes, presenta las reflexiones típicas de la apatita. Las fases más ricas en Be(II) muestran algunas reflexiones que no son posibles de indiciar en el sistema hexagonal. Esto último puede apreciarse en la Figura LV donde las líneas no indicadas se indicaron con líneas de trazos. Es probable que estas apatitas parcialmente sustituidas por Be(II) presenten distorsión de la red o que estemos en presencia de fases inconmensurables. Respecto a esta última posibilidad se ha comenzado en el Departamento de Física un estudio estructural completo de los compuestos para arribar a una conclusión definitiva.

Utilizando las reflexiones que son típicas de la red de apatita, se procedió al indiciado de las fases en el sistema hexagonal. En las

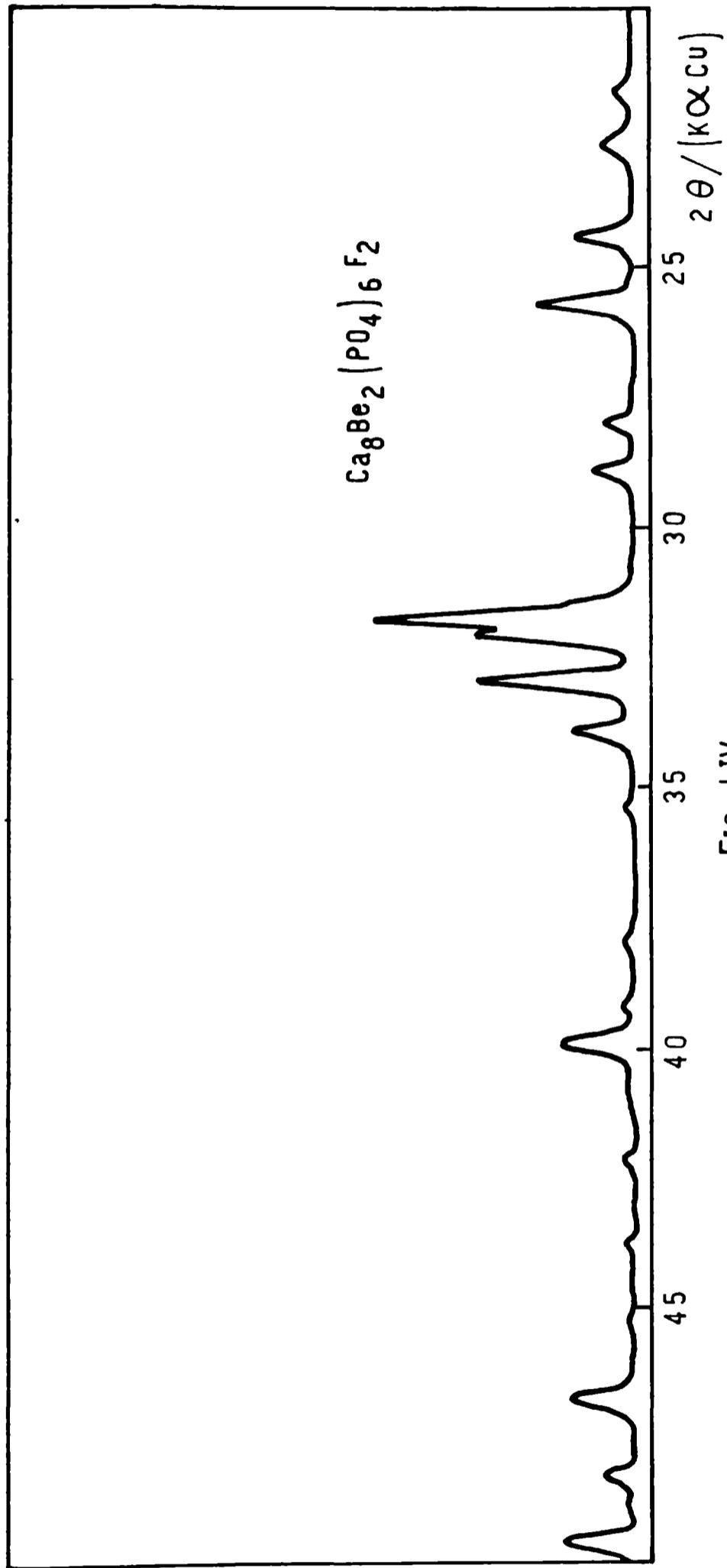
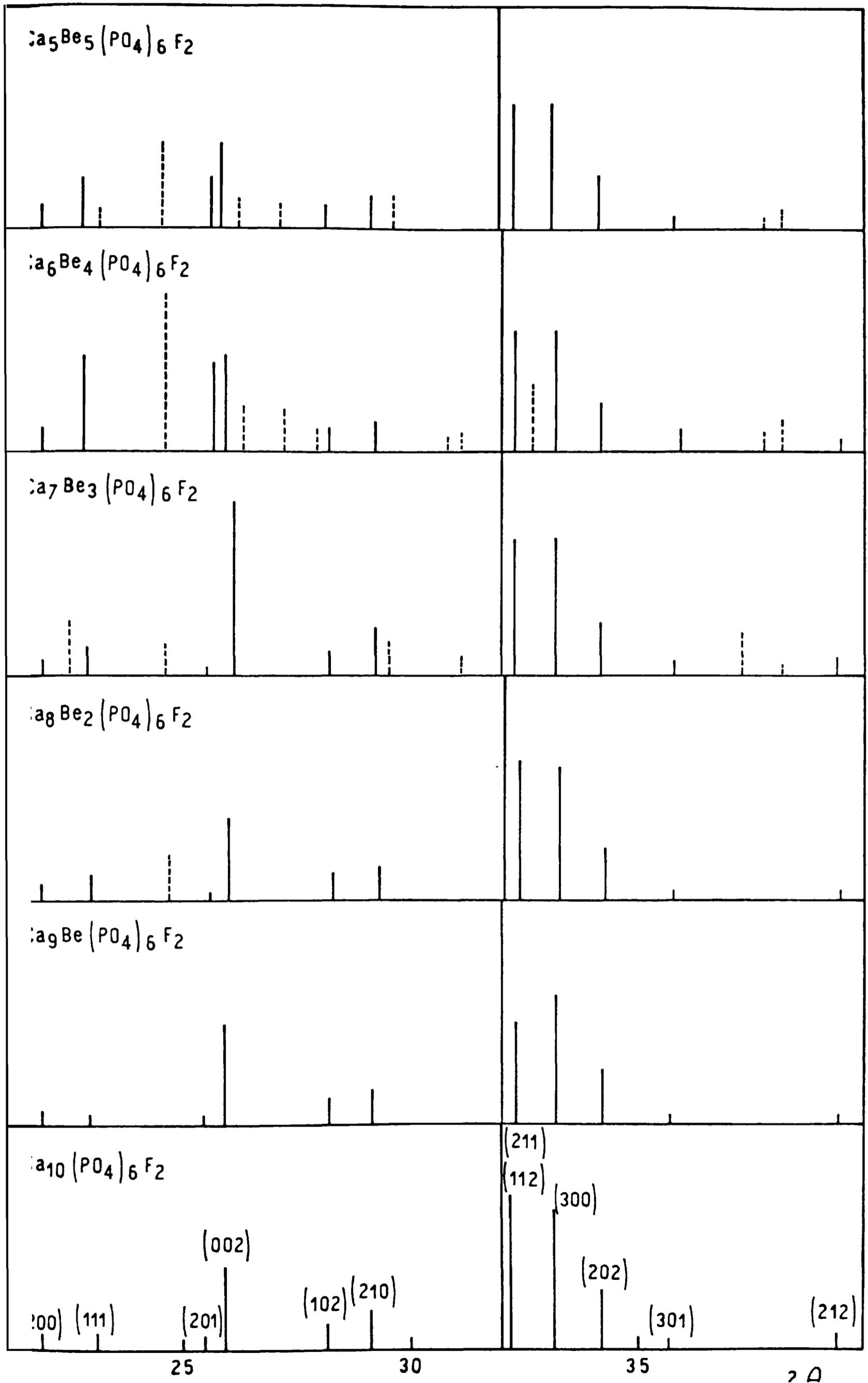


FIG. LIV



Tablas XLV, XLVI, XLVII, XLVIII y XLIX se muestra el indiciado, las distancias interplanares observadas y calculadas y las intensidades relativas de las líneas.

Los parámetros a y c de las redes que resultaron de estos indicados se han volcado en la Tabla L. Ellos nos muestran una pequeña contracción irregular que puede estar relacionada con una distribución no estadística del Be(II) en los dos sitios catiónicos disponibles.

Por otra parte, es interesante que los volúmenes de la red no disminuyen marcadamente al incorporar cantidades crecientes de berilio, indicando que debe existir algo así como una resistencia interna intrínseca a la deformación que indudablemente debería causar un catión tan polarizante como el Be^{++} . Este comportamiento también se ve confirmado en las características espectroscópicas de estas fases.

3.2.3. Espectros vibracionales

En la Figura LVI se reproduce el espectro IR del compuesto $\text{Ca}_9\text{Be}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ barrido desde 1500 a 400 cm^{-1} . Sólo se ha reproducido el espectro vibracional de esta fase, ya que todos son muy similares.

En la zona de los estiramientos de valencia aparece una banda intensa y ancha en 1046 cm^{-1} que junto con una banda débil en 1093 cm^{-1} corresponden a dos de las tres componentes del modo ν_3 esperables para la simetría C_5 que ocupa el anión PO_4^{3-} en estas redes. La banda débil centrada en 964 cm^{-1} está asociada al estiramiento simétrico ν_1 .

De las cinco bandas esperables para los modos de deformación, sólo se alcanzan a resolver dos de las componentes del modo ν_4 (doblete situado en 572 y 599 cm^{-1}) y el modo ν_2 aparece como una pequeña inflexión en 469 cm^{-1} .

Se midió en los espectros IR de los cinco compuestos estudiados, la frecuencia asociada al modo ν_1 (Tabla LI) y se encontró que dentro del error experimental ésta permanecía sin variaciones con respecto a la fluoroapatita pura y tampoco se observó variación alguna entre ellas. Esto nos lleva a la conclusión que la incorporación de Be no

TABLA XLV

DIAGRAMA DE POLVO DE $\text{Ca}_9\text{Be}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$
 RADIACION USADA: K_α DEL Cu (filtrada con Ni)
 ANGULO(2θ)BARRIDO: $20^\circ - 50^\circ$

hkl	d obs.	d calc.	I/I ₀
200	4.06	4.05	7
111	3.88	3.87	5
201	3.50	3.59	5
002	3.44	3.44	46
102	3.17	3.16	12
210	3.06	3.06	15
211	2.798	2.796	100
112	2.773	2.770	45
300	2.700	2.700	58
202	2.621	2.621	24
301	2.513	2.513	4
003	2.284	2.286	7
212			
310	2.245	2.246	22
221	2.210	2.213	5
103			
311	2.138	2.135	2
302	2.119	2.123	5
113	2.057	2.058	5
400	2.024	2.025	4
203	1.995	1.994	3
222	1.933	1.933	30
312	1.880	1.880	12
320	1.857	1.858	3
113	1.834	1.834	29

TABLA XLVI

DIAGRAMA DE POLVO DE $\text{Ca}_8\text{Be}_2(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$
 RADIACION USADA: K_α DEL Cu (filtrada con Ni)
 ANGULO(2θ)BARRIDO: $20^\circ - 50^\circ$

hkl	d obs.	d calc.	I/I ₀
200	4.04	4.04	8
111	3.87	3.86	12
201	3.47	3.48	4
002	3.43	3.43	38
102	3.15	3.16	12
210	3.05	3.05	17
211	2.790	2.790	100
112	2.765	2.764	62
300	2.692	2.694	60
202	2.616	2.615	24
301	2.508	2.507	5
003	2.280	2.281	5
212			
310	2.242	2.241	29
221	2.210	2.209	4
103			
311	2.128	2.130	6
302	2.119	2.119	2
113	2.053	2.054	4
400	2.020	2.020	2
203	1.991	1.991	4
222	1.929	1.929	25
312	1.878	1.876	12
320	1.854	1.854	3
213	1.831	1.831	28

TABLA XLVII

DIAGRAMA DE POLVO DE $\text{Ca}_7\text{Be}_3(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$
 RADIACION USADA: K_α DEL Cu (filtrada con Ni)
 ANGULO(2θ)BARRIDO: $20^\circ - 50^\circ$

hkl	d obs.	d calc.	I/I ₀
200	4.06	4.05	9
111	3.88	3.87	13
201	3.49	3.49	4
002	3.42	3.44	78
102	3.17	3.16	11
210	3.06	3.06	22
211	2.798	2.797	100
112	2.773	2.769	61
300	2.700	2.700	62
202	2.622	2.620	24
301	2.516	2.513	7
003	2.286	2.286	8
212	2.247	2.247	29
221	2.210	2.214	5
103	2.130	2.136	6
311	2.121	2.123	3
113	2.057	2.057	9
400	2.023	2.025	4
203	1.995	1.994	4
222	1.933	1.933	27
312	1.880	1.880	15
320	1.859	1.858	5
213	1.834	1.834	29

TABLA XLVIII

DIAGRAMA DE POLVO DE $\text{Ca}_6\text{Be}_4(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$
 RADIACION USADA: K_α DEL Cu (filtrada con Ni)
 ANGULO(2θ)BARRIDO = $20^\circ - 50^\circ$

hkl	d obs.	d calc.	I/I ₀
200	4.06	4.05	11
111	3.87	3.87	43
201	3.49	3.49	41
002	3.44	3.44	43
102	3.17	3.16	11
210	3.06	3.06	14
211	2.796	2.797	100
112	2.773	2.769	55
300	2.700	2.701	55
202	2.620	2.620	23
301	2.511	2.514	11
{003	2.281	2.286	5
{212			
310	2.248	2.247	36
{221	2.210	2.214	9
{103			
311	2.136	2.136	9
302	2.119	2.123	5
113	2.057	2.057	8
400	2.031	2.026	14
203	1.998	1.994	11
401	1.945	1.943	17
222	1.929	1.934	27
312	1.879	1.881	11
320	1.859	1.859	4
213	1.833	1.834	25

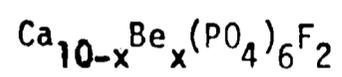
TABLA XLIX

DIAGRAMA DE POLVO DE $\text{Ca}_5\text{Be}_5(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$
 RADIACION USADA: K_α DEL Cu (filtrada con Ni)
 ANGULO(2θ)BARRIDO: $20^\circ - 50^\circ$

hkl	d obs.	d calc.	I/I ₀
200	4.07	4.05	11
111	3.87	3.87	24
201	3.48	3.49	23
002	3.45	3.44	38
102	3.17	3.17	11
210	3.07	3.06	15
211	2.803	2.798	100
112	2.776	2.771	57
300	2.704	2.702	58
202	2.625	2.622	25
301	2.510	2.515	6
{003	2.286	2.287	7
{212			
310	2.249	2.248	33
{221	2.210	2.210	20
{103			
311	2.138	2.137	7
302	2.120	2.124	2
113	2.057	2.059	6
400	2.029	2.026	7
203	1.996	1.995	7
401	1.945	1.944	10
222	1.935	1.934	24
312	1.879	1.882	12
320	1.857	1.859	3
213	1.835	1.835	28

TABLA L

DATOS CRISTALOGRAFICOS DE LAS FASES



FASE	a (Å)	c (Å)	VOLUMEN (Å ³)
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	9.37 (1)	6.88 (1)	523.12
$\text{Ca}_9\text{Be}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	9.35 (1)	6.87 (1)	520.13
$\text{Ca}_8\text{Be}_2(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	9.33 (1)	6.86 (1)	517.15
$\text{Ca}_7\text{Be}_3(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	9.35 (1)	6.87 (1)	520.13
$\text{Ca}_6\text{Be}_4(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	9.36 (1)	6.87 (1)	521.24
$\text{Ca}_5\text{Be}_5(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	9.36 (1)	6.88 (1)	522.00

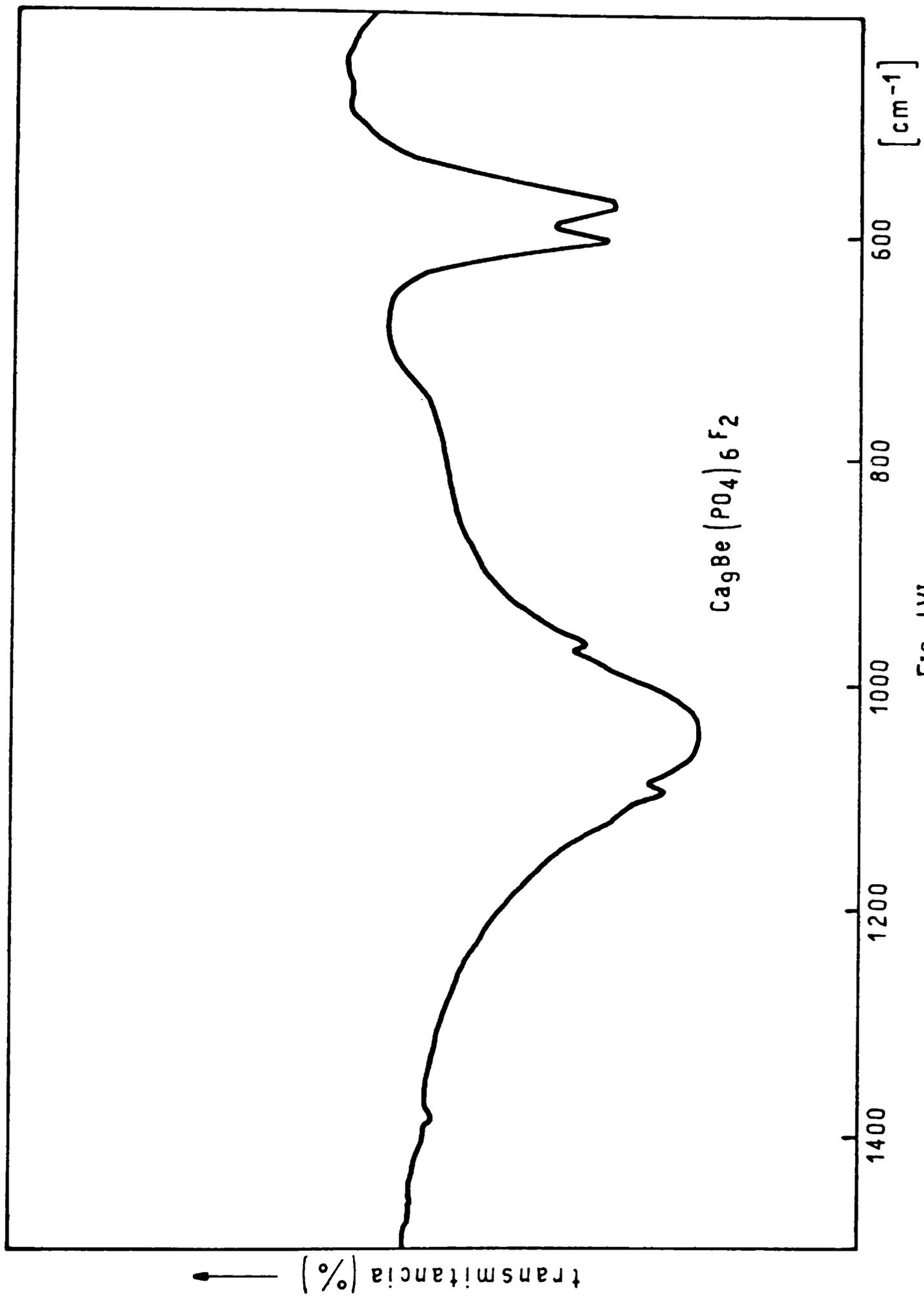


FIG. LVI

TABLA LI

NUMEROS DE ONDA DEL MODO ν_1 EN
LAS FLUOROAPATITAS Ca/Be
(valores en cm^{-1})

x	$\text{Ca}_{10-x}\text{Be}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$
0	963
1	964
2	965
3	966
4	965
5	965

modifica la fuerza del enlace P-O a pesar de su alto carácter polarizante. Estos resultados son inesperados, ya que el Be, al igual que el Cd presentan un efecto polarizante muy grande y por lo tanto, se debería esperar un debilitamiento del enlace P-O como el que fue encontrado en las apatitas sustituidas por Cd.

3.3 ESTUDIO DE LAS FASES $\text{Ca}_{10-x}\text{Pb}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$

3.3.1. *Presencia del Pb(II) en los tejidos duros*

Experiencias *in vitro* han demostrado que el Pb(II), a diferencia de otros cationes divalentes, tiene un efecto activante sobre el proceso de crecimiento de los cristales de OHAp (35). Por otra parte la presencia de trazas de plomo ha sido establecida fehacientemente en los huesos y dientes de prácticamente todas las especies de mamíferos. Diversos autores han sugerido que el Pb(II) debe jugar algún papel en la regulación del proceso de calcificación (73).

Por otra parte, es conocido el hecho de que los tejidos duros son buenos acumuladores de plomo, siendo este proceso muy probablemente uno de los mecanismos de detoxificación utilizado por los organismos superiores para inmovilizar cantidades excesivas de este elemento tóxico (96).

3.3.2. *Síntesis de los compuestos*

Se sintetizaron las fases de composición $\text{Ca}_{10-x}\text{Pb}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ con $x = 1$ a 3. Fueron calentadas al aire cantidades equimoleculares perfectamente mezcladas de CaHPO_4 , CaF_2 , CaCO_3 y PbO en un horno hasta llegar a una temperatura de 800°C . Se mantuvo la reacción a esta temperatura durante 12 hs. Las muestras se presentan en forma de polvos microcristalinos de color amarillento.

3.3.3. *Diagramas de polvo*

El estudio de los respectivos diagramas de rayos X de estas fases

demostró que son isotípicas con la fluoroapatita de Calcio, mostrando las reflexiones características de esta última y otras líneas débiles que no pertenecen a la red de apatita. Haciendo uso de las líneas típicas de apatita se procedió de la forma usual al indiciado y al cálculo de los parámetros a y c de la red hexagonal. En las Tablas LII, LIII y LIV se dan los valores de los espaciados interplanares hallados experimentalmente y calculados; además, se indican las intensidades relativas de cada línea y los índices asignados a cada una. Las dimensiones de estas redes (véase Tabla LV) nos indican un aumento apreciable en el caso de tener dos iones Pb(II) en la red con respecto a la fluoroapatita sin sustitución alguna. Estos resultados están de acuerdo con el tamaño del catión sustituyente Pb(II) ($r = 1.20 \text{ \AA}$) el que presenta un radio marcadamente mayor que el catión sustituido Ca(II) ($r = 0.99 \text{ \AA}$). Si comparamos nuestros valores de las fases parcialmente sustituidas con Pb(II), con los de la fluoroapatita de Pb pura (71) vemos que ellos son menores que esta última ($a = 9.75 \text{ \AA}$; $c = 7.30 \text{ \AA}$) lo cual indica que la introducción de porcentajes bajos de Pb(II) en la red de fluoroapatita si bien produce expansiones de la celda, los mismos están bastante alejados de la fase $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ pura, indicando que la presencia simultánea de Ca(II) y Pb(II) tiene un efecto compensador sobre el aumento de tamaño.

3.3.4. *Espectros vibracionales*

En la Figura LVII se reproducen los espectros de las tres fases estudiadas desde 1500 hasta 400 cm^{-1} . En la zona de los estiramientos, los espectros nos muestran entre los 1100 y 1050 cm^{-1} una banda muy débil y aguda y otra intensa y ancha que corresponden a dos de las tres componentes esperables para el modo de vibración ν_3 . En el caso de la fase $\text{Ca}_7\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ vemos un ensanchamiento de las bandas asociadas a este modo de vibración. En los dos primeros compuestos fue posible observar una banda débil en la zona de los 960 cm^{-1} correspondiente a la vibración simétrica P-O del grupo PO_4^{3-} .

Las bandas correspondientes a los modos de deformación del anión

TABLA LII

DIAGRAMA DE POLVO DE $\text{Ca}_9\text{Pb}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$
 RADIACION USADA: K_α DEL Cu (filtrada con Ni)
 ANGULO(2θ)BARRIDO: $20^\circ - 55^\circ$

hkl	d obs.	d calc.	I/I ₀
200	4.08	4.06	8
111	3.87	3.87	11
201	3.50	3.50	7
002	3.45	3.44	32
102	3.18	3.17	14
210	3.07	3.07	59
211	2.810	2.802	100
112	2.784	2.776	54
300	2.710	2.705	62
202	2.633	2.626	21
212	2.281	2.291	7
310	2.248	2.251	19
113	2.060	2.062	7
400	2.027	2.029	7
203	2.000	1.999	7
222	1.937	1.937	24
312	1.884	1.884	14
213	1.838	1.838	31
321	1.797	1.797	18
410	1.771	1.771	13
{303 402}	1.748	1.748	12

TABLA LIII

DIAGRAMA DE POLVO DE $\text{Ca}_8\text{Pb}_2(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$
 RADIACION USADA: K_α DEL Cu (filtrada con Ni)
 ANGULO(2 θ)BARRIDO: 20° - 50°

hkl	d obs.	d calc.	I/I ₀
200	4.10	4.09	8
111	3.89	3.90	6
002	3.45	3.46	38
102	3.20	3.19	19
210	3.09	3.09	68
211	2.831	2.821	100
112	2.805	2.791	62
300	2.730	2.724	51
202	2.648	2.641	13
301	2.539	2.535	3
220	2.359	2.359	5
{003	2.312	2.307	5
{212			
310	2.265	2.267	16
103	2.217	2.221	7
113	2.074	2.073	11
400	2.040	2.043	7
203	2.008	2.009	10
222	1.947	1.949	21
312	1.895	1.896	13
213	1.848	1.849	40

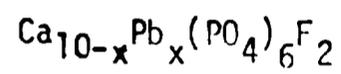
TABLA LIV

DIAGRAMA DE POLVO DE $\text{Ca}_7\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$
 RADIACION USADA: K_{α} DEL Cu (filtrada con Ni)
 ANGULO(2θ)BARRIDO: $20^\circ - 50^\circ$

hkl	d obs.	d calc.	I/I ₀
200	4.12	4.11	8
111	3.93	3.92	6
201	3.54	3.54	6
002	3.48	3.49	27
102	3.21	3.21	13
210	3.12	3.11	21
211	2.840	2.839	100
112	2.814	2.810	40
300	2.738	2.741	21
202	2.663	2.659	10
{003	2.317	2.318	4
{212			
310	2.273	2.280	7
{311	2.159	2.155	2
{302			
113	2.090	2.087	7
400	2.056	2.056	3
2 2 2	1.960	1.962	17
312	1.903	1.908	21
320	1.824	1.826	6
213	1.859	1.861	22
312	1.824	1.821	12

TABLA LV

PARAMETROS CRISTALINOS Y VOLUMENES DE LAS FASES



FASE	a (Å)	c (Å)	VOLUMEN (Å ³)
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	9.37 (1)	6.88 (1)	523.12
$\text{Ca}_9\text{Pb}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	9.37 (1)	6.89 (1)	523.88
$\text{Ca}_8\text{Pb}_2(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	9.44 (1)	6.92 (1)	534.05
$\text{Ca}_7\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	9.49 (1)	6.97 (1)	543.62

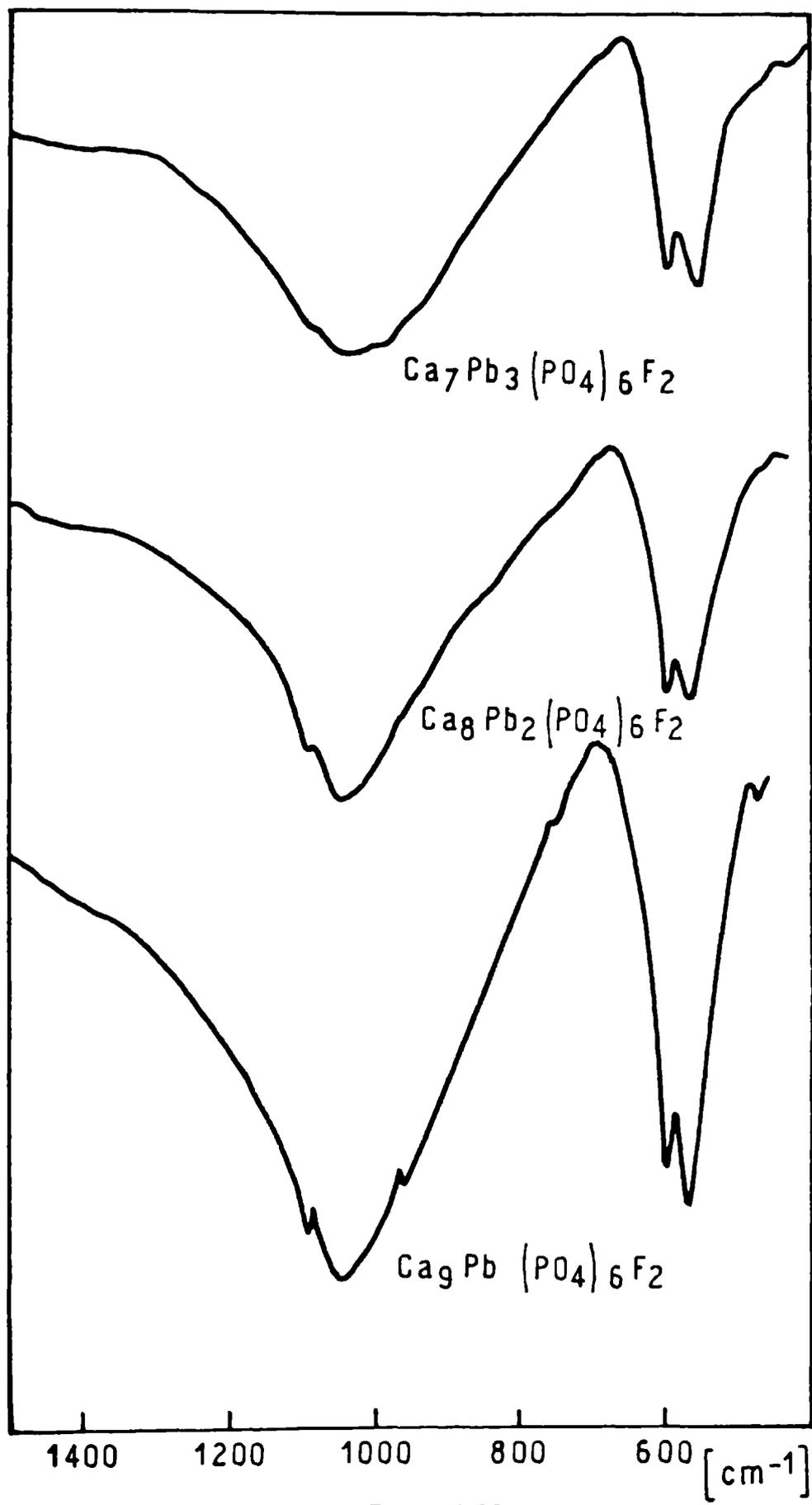


FIG. LVII

PO_4^{3-} se presentan en los tres casos como un doblete intenso (602 y 573 cm^{-1}) asociado al modo ν_4 y una pequeña banda en la zona de los 470 cm^{-1} correspondiente al modo ν_2 . Cabe consignar que esta banda sufre un pequeño corrimiento en los casos en que se ha incorporado dos o tres iones Pb(II) , siendo el valor de 470 cm^{-1} en el primer caso y 468 cm^{-1} en el segundo. Sin embargo, en el caso de tener sólo un ion Pb(II) incorporado, el valor se mantuvo igual al de la fluoroapatita de Ca(II) siendo este igual a 473 cm^{-1} . En la Tabla LVI se encuentran los valores observados, así como la asignación de las bandas de las tres compuestos

Como ya mencionamos, la medida de ν_1 sólo fue posible en los dos primeros compuestos y se encontró un valor igual a 962 y 963 cm^{-1} respectivamente, lo cual no muestra ningún cambio significativo con respecto a la fluoroapatita pura en la que este modo se encuentra en 963 cm^{-1} .

En la fase con tres iones Pb incorporados en la red, no nos fue posible medir esta banda ya que se encuentra superpuesta con el modo de vibración simétrico ν_3 (véase figura LVII). En el caso de la fluoroapatita de Pb pura este modo tampoco fue observado por Klee y Engel (67).

Si observamos los resultados encontrados en las dimensiones de la red, el aumento de ellas debería haber generado una disminución de la frecuencia asociada a este modo y no una constancia de los valores de los mismos. Tampoco se pone de manifiesto el carácter polarizante de este catión, efecto que debería haber disminuído aún más el valor de la fuerza del enlace P-O .

TABLA LVI

ASIGNACION DE BANDAS DEL GRUPO PO_4^{3-} EN LAS
FLUOROAPATITAS MIXTAS Ca/Pb

FASE	ν_3	ν_1	ν_4	ν_2
$\text{Ca}_9\text{Pb}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	1094	962	602	473
	1048		573	
$\text{Ca}_8\text{Pb}_2(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	1094	963	601	470
	1044		572	
$\text{Ca}_7\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	1090		601	468
	1043	?	557	
	991			

CAPITULO 4
SUSTITUCION DE Ca POR METALES DE TRANSICION EN LA
FLUOROAPATITA Y EN LA CLOROAPATITA

4.1 CARACTERISTICAS E IMPORTANCIA DE LOS METALES DE TRANSICION EN LOS
TEJIDOS DUROS

La presencia de diversos iones de transición en huesos y dientes ha sido demostrada y su papel discutido en reiteradas oportunidades. Asimismo, la participación de algunos de ellos en diversas etapas de la formación, desarrollo y crecimiento de los tejidos duros ha sido sugerida por diversos autores (para un resumen reciente, véase 73).

Así, por ejemplo, se ha podido demostrar que trazas de Mn(II) son capaces de inhibir la mineralización *in vitro* de tejido cartilaginoso raquíptico. Asimismo, este catión al igual que el Zn(II) afecta el proceso de cristalización normal de las apatitas sintéticas y afecta su cristalinidad marcadamente.

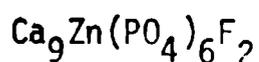
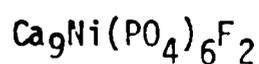
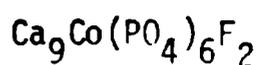
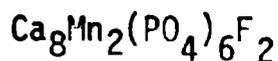
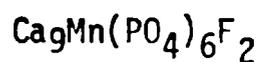
Un efecto similar parece ser causado por la presencia de Co(II). Este catión, como así también el Fe(II) y el Ni(II) no sólo afectan la cristalinidad de las apatitas, sino que parecen favorecer cierto tipo de degradaciones de este mineral, tendiendo a generar, al menos *in vitro*, β -Ca₃(PO₄)₂ a expensas de la hidroxiapatita.

En general, hay acuerdo entre diversos grupos de investigación, en que varios de estos cationes participan, sin lugar a dudas, en alguna o varias de las etapas de los procesos de biomineralización, pudiendo o no quedar incorporados a la fase inorgánica del tejido.

4.2 SINTESIS DE LOS COMPUESTOS ESTUDIADOS

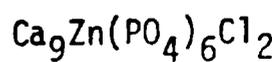
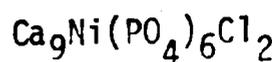
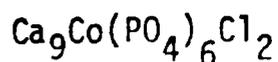
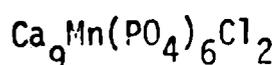
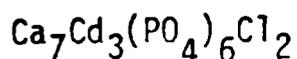
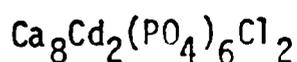
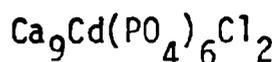
La síntesis de las fluoro y cloro-apatitas sustituidas con algunos metales de transición tales como: Zn, Mn, Co y Cd, es difícil por

reacción en fase sólida por la volatilización de los haluros. De todos modos, para el caso de bajas concentraciones de los metales de transición divalentes que son las más interesantes desde el punto de vista biológico, no hay demasiados problemas. Dentro de la serie de fluoroapatitas mixtas que nos fue posible sintetizar, mencionaremos las siguientes:



La técnica que se siguió fue la misma que para la síntesis de fluoroapatita pura, agregando en cada uno de los casos la cantidad de óxido o carbonato del metal de transición respectivamente.

En el caso de las cloroapatitas mixtas, se sintetizaron las siguientes fases:



Nuevamente en este caso, se utilizó la técnica de síntesis de apatitas mixtas con agregado del óxido o carbonato del metal de transición correspondiente en cada caso.

4.3 COMPORTAMIENTO ESTRUCTURAL

4.3.1. Fluoroapatitas

Se obtuvieron los diagramas de polvo de todas las fluoroapatitas sustituidas con metales de transición que fueron recién mencionados, trabajando en la forma usual. Una vez que se encontró que los respectivos diagramas de rayos X presentaban las líneas de difracción típicas de la apatita, se procedió al indiciado de las fases y al cálculo de sus parámetros cristalinos.

En la Tabla LVII se han reunido los parámetros cristalográficos hexagonales y los volúmenes de las mismas. Si observamos esta Tabla, ella nos permite extraer las siguientes conclusiones:

En el caso de la incorporación de un catión Mn(II), hay una contracción de la celda unitaria que se hace mayor cuando son dos los iones Mn(II) incorporados. Esta disminución en las dimensiones de la red está directamente relacionada con el menor tamaño del catión Mn(II) ($r_{\text{Mn(II)}} = 0.80 \text{ \AA}$).

Cuando son incorporados Ni y Co también se observa una disminución en el volumen de la celda como consecuencia de una contracción en el parámetro a ya que c prácticamente se mantiene constante. Aquí también hay una relación directa con el tamaño de los cationes sustituyentes, si bien se tendría que haber observado una contracción mayor que en el caso de Mn(II) ya que tanto el Ni(II) como Co(II) presentan radios iónicos menores ($r_{\text{Ni(II)}}$ y $r_{\text{Co(II)}} = 0.78 \text{ \AA}$).

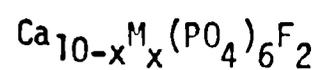
En la última de las fases, $\text{Ca}_9\text{Zn}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, los resultados son inesperados debido a que el volumen de la celda no se modifica dentro del límite de error experimental, aunsiendo éste un catión menos voluminoso que los casos anteriores ($r_{\text{Zn(II)}} = 0.74 \text{ \AA}$). Este comportamiento sugiere de alguna manera, que no sólo el tamaño iónico influye directamente sobre el volumen de las celdas unitarias.

4.3.2. *Cloroapatitas*

Los diagramas de rayos X de las cloroapatitas mixtas sintetizadas, mostraron las líneas de difracción que presenta la cloroapatita pura. Se procedió de la forma usual al cálculo de los parámetros y al indiciado

TABLA LVII

PARAMETROS CRISTALINOS Y VOLUMENES DE LAS FASES



FASE	a (Å)	c (Å)	VOLUMEN (Å ³)
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	9.37 (1)	6.88 (1)	523.12
$\text{Ca}_9\text{Mn}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	9.34 (1)	6.86 (1)	518.26
$\text{Ca}_8\text{Mn}_2(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	9.33 (1)	6.85 (1)	516.40
$\text{Ca}_9\text{Co}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	9.32 (1)	6.88 (1)	517.55
$\text{Ca}_9\text{Ni}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	9.34 (1)	6.86 (1)	518.26
$\text{Ca}_9\text{Zn}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	9.37 (1)	6.89 (1)	523.88

de las fases.

En la Tabla LVIII se han reunido los parámetros y volúmenes de las mismas. Como se puede ver en la Tabla LVIII, en el caso de $\text{Ca}_9\text{Mn}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$, si bien los parámetros \underline{a} y \underline{c} no se mantienen constantes, el volumen de la red no se modifica. Cuando el $\text{Ca}(\text{II})$ es sustituido por $\text{Cd}(\text{II})$, se observa una contracción del volumen sólo en el caso de mayor sustitución o sea, en la fase $\text{Ca}_7\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$, mientras que en las dos anteriores el volumen de la celda se mantiene constante dentro del error experimental.

En el caso de Co , Ni y Zn se observa un aumento en el parámetro \underline{c} mientras que \underline{a} se mantiene casi constante en los tres casos, esto produce un pequeño incremento del volumen de las celdas.

Los resultados obtenidos para los casos de las cloroapatitas parcialmente sustituidas por Mn y Cd nos permiten una vez más reafirmar que la cloroapatita no es un buen modelo para estudios vinculados con la matriz inorgánica ósea, ya que debido a su mayor volumen, pequeñas sustituciones no modifican su tamaño apreciablemente y aún pueden verificarse cambios anómalos en los volúmenes de las celdas debido probablemente a algún tipo de repulsión entre los iones cloruro ubicados a lo largo del eje \underline{c} y los sitios catiónicos ocupados inequivalentemente por calcio y un catión de transición.

Este problema merecería una investigación estructural más detallada, que se proyecta encarar próximamente.

4.4 ESPECTROS VIBRACIONALES

En las Figuras LVIII y LIX se reproducen los espectros IR de $\text{Ca}_9\text{Zn}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ y $\text{Ca}_8\text{Cd}_2(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$, como ejemplo de los espectros IR de estos compuestos, ya que todos son del mismo tipo, variando solamente la definición de los mismos. En las Tablas LIX y LX se han volcado los valores de los números de onda encontrados para los modos de vibración interna del grupo PO_4^{3-} en estas fases. Si observamos la Tabla LIX, vemos que en el caso de incorporar iones $\text{Mn}(\text{II})$ en la red de la fluoroapatita, sólo se aprecia un cambio en el número de onda asociado a ν_1

TABLA LVIII

PARAMETROS CRISTALINOS Y VOLUMENES

DE LAS FASES $\text{Ca}_{10-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$

FASE	a (Å)	c (Å)	VOLUMEN (Å ³)
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	9.60 (1)	6.76 (1)	539.53
$\text{Ca}_9\text{Mn}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	9.55 (1)	6.79 (1)	536.30
$\text{Ca}_9\text{Co}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	9.59 (1)	6.84 (1)	544.78
$\text{Ca}_9\text{Ni}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	9.61 (1)	6.81 (1)	544.66
$\text{Ca}_9\text{Zn}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	9.62 (1)	6.89 (1)	552.20
$\text{Ca}_9\text{Cd}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	9.55 (1)	6.79 (1)	536.30
$\text{Ca}_8\text{Cd}_2(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	9.58 (1)	6.76 (1)	537.29
$\text{Ca}_7\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	9.57 (1)	6.69 (1)	530.62

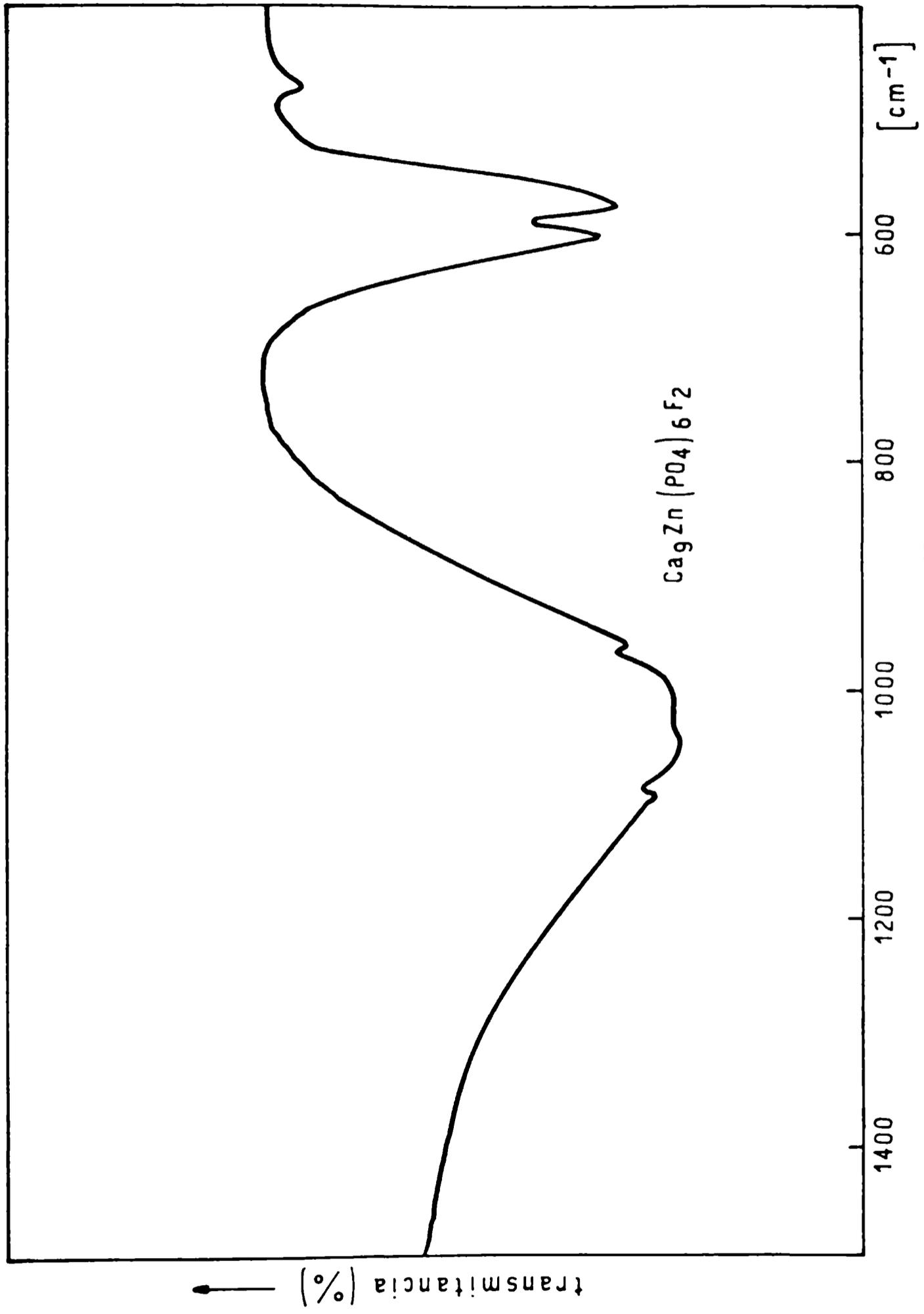


FIG. LVIII

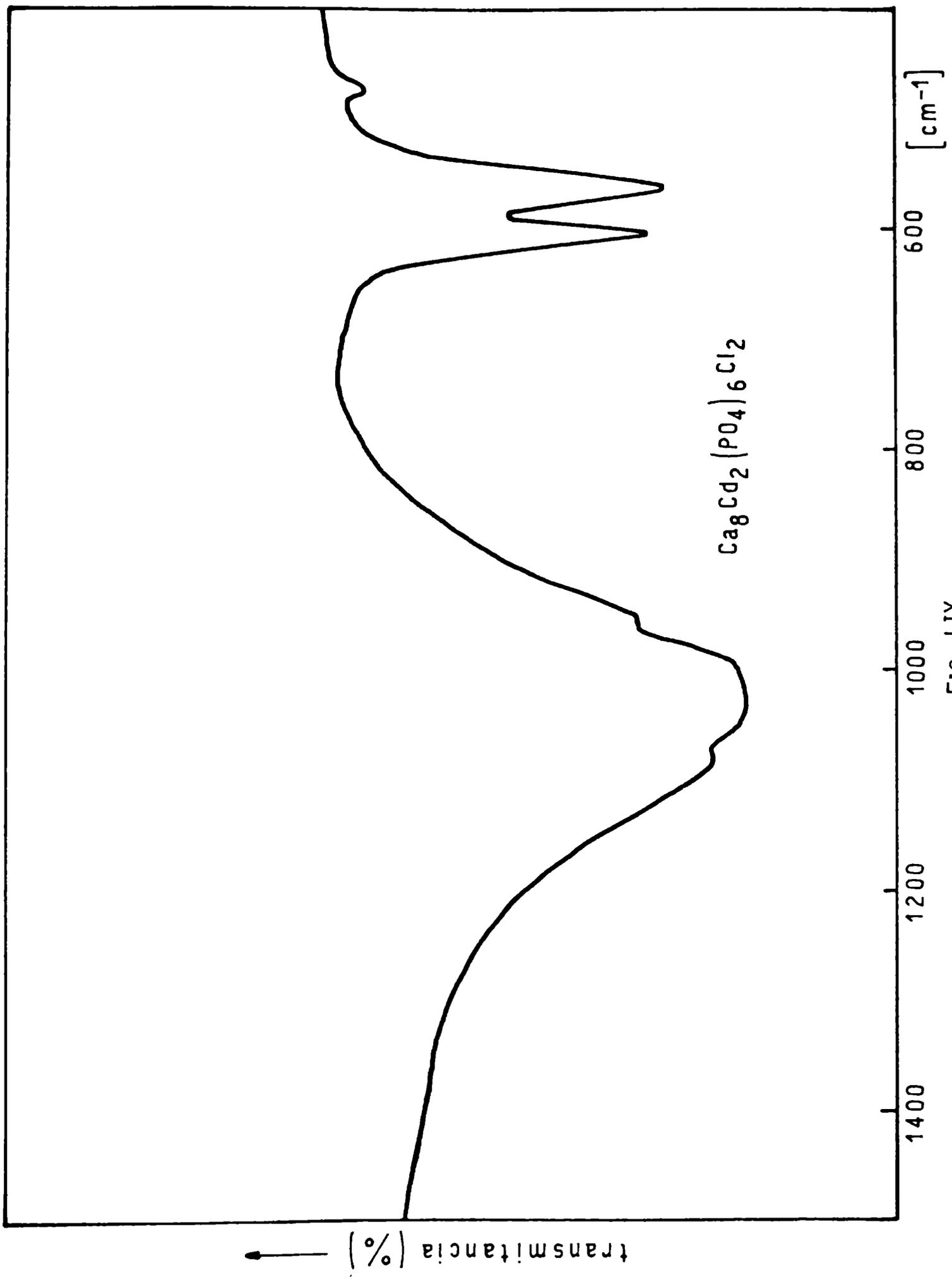


FIG. LIX

TABLA LIX

ASIGNACION DE BANDAS DEL GRUPO PO_4^{3-}
 EN LAS FASES $\text{Ca}_{10-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$
 (valores en cm^{-1})

FASE	ν_3	ν_1	ν_4	ν_2
$\text{Ca}_9\text{Mn}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	1096 m	963 md	603 mF	473 md
	1049 mF, a		576 mF	
	1014 mF, a			
$\text{Ca}_8\text{Mn}_2(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	1098 m	966 in	604 F	473 md
	1055 mF, a		566 F, a	
	1022 mF, a			
$\text{Ca}_9\text{Co}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	1120 m			
	1049 mF, a	966 md	603 mF	472 md
	1036 in		569 mF	
$\text{Ca}_9\text{Ni}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	1096 m	965 d	604 mF	473 d
	1048 mF, a		566 mF	
	1026 mF, a			
$\text{Ca}_9\text{Zn}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	1096 m	965 d	603 mF	473 d
	1045 mF, a		575 mF	
	1017 mF, a			

mf = muy fuerte
 F = fuerte
 m = media
 d = débil
 md = muy débil
 in = inflexión
 a = ancha

TABLA LX

ASIGNACION DE BANDAS DEL GRUPO PO_4^{3-}
 EN LAS FASES $\text{Ca}_{10-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$
 (valores en cm^{-1})

FASE	ν_3	ν_1	ν_4	ν_2
$\text{Ca}_9\text{Cd}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	1086 m 1045 mF, a 1015 in	957 d	606 F 566 F	476 d
$\text{Ca}_8\text{Cd}_2(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	1087 m 1036 mF, a	957 md	605 F 563 F	475 d
$\text{Ca}_7\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	1087 m 1036 mF, a	956 md	605 m 560 m	?
$\text{Ca}_9\text{Mn}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	1085 in 1046 mF, a 1021 in	965	605 mF 558 mF, a	474 d
$\text{Ca}_9\text{Co}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	1082 m 1047 mF, a 1011 in	964 d	606 F 558 F	473 d
$\text{Ca}_9\text{Ni}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	1085 in 1029 mF, a 1013 in	?	606 F 557 F	472 md
$\text{Ca}_9\text{Zn}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	1027 mF, a 1006 in	962 md	604 m 557 m	?

mF = muy fuerte
 F = fuerte
 m = media
 d = débil
 md = muy débil
 in = inflexión
 a = ancha

cuando son sustituidos dos iones Ca(II). Este pequeño aumento en ν_1 está relacionado con la disminución en el volumen de la celda, lo cual trae aparejado un refuerzo en el enlace P-O y por ende un aumento en la frecuencia asociada al estiramiento simétrico P-O. En el resto de las vibraciones internas del oxoanión PO_4^{3-} no se ven cambios apreciables.

En las fluoroapatitas de Co, Ni y Zn se observa también un pequeño corrimiento en la posición de la banda asociada al modo de vibración ν_1 . En estos casos, este aumento está también directamente relacionado con el tamaño de la celda unidad, aunque pueden intervenir algunos otros factores más finos, tales como pequeñas diferencias en las cargas nucleares efectivas de estos cationes de transición los que afectan adicionalmente la fuerza de unión P-O.

En las cloroapatitas podemos observar, en la Tabla LX, una disminución en ν_1 en las apatitas de Cd. Esta disminución no está relacionada con el tamaño de la celda unidad, sino con el marcado carácter polarizante de este catión, ya que debido a éste, el catión forma un enlace covalente con los oxígenos del oxoanión, debilitando de esta manera la fuerza del enlace P-O y por tal debilitamiento, la banda asociada al estiramiento simétrico se corre hacia frecuencias menores.

En el resto de las cloroapatitas, debido a la incertidumbre en la posición de esta banda, no es posible arribar a ninguna conclusión sobre el efecto que estos cationes ejercen.

Desde el punto de vista biológico, nuestras conclusiones son las siguientes: el hecho de que ciertos cationes de transición puedan actuar como inhibidores o aceleradores del proceso de calcificación debe relacionarse fundamentalmente, con modificaciones de los equilibrios antes que con cambios estructurales, ya que como vimos, los parámetros cristalinos no se ven afectados en concentraciones bajas de sustituyentes y tampoco las fuerzas de la unión P-O. Además, nuestros resultados nos permiten reafirmar que las cloroapatitas no son buenos modelos para la matriz inorgánica, ya que debido a su mayor volumen, pequeñas sustituciones no modifican su tamaño apreciablemente.

CUARTA PARTE

REACCIONES ENTRE HIDROXIAPATITA
Y ALGUNAS SALES DE Sn(II)

CAPITULO 1
ASPECTOS GENERALES DE LOS COMPUESTOS DE Sn QUE PUEDEN SER
GENERADOS EN REACCIONES ENTRE HIDROXIAPATITA
Y SALES DE Sn(II)

En el marco de estos estudios sistemáticos destinados al estudio de procesos sustitucionales en redes apatíticas, pareció de interés incluir también el estudio de algunas reacciones entre la hidroxiapatita y diversas sales de Sn(II).

Algunas de estas reacciones han sido investigadas reiteradamente, años atrás, en relación a procesos que conducen a una disminución de caries dentales, luego de los primeros trabajos de König en este campo (69), utilizando soluciones diluídas de SnF₂ (véase también 64, 75 y la literatura allí citada).

Algunos ensayos preliminares, utilizando SnCl₂, SnF₂ y SnSO₄ nos mostraron rápidamente que estos sistemas son sumamente complejos y que pueden generarse durante las reacciones una gran variedad de productos de diferentes tipos y características. Este comportamiento no es del todo inesperado, ya que es conocida la marcada dependencia de reacciones en las que interviene el Sn(II) de diferentes factores experimentales tales como el pH, la temperatura, el tiempo de reacción y la concentración de estaño.

Por tal motivo, y para facilitar estudios posteriores en este campo, se decidió estudiar antes que nada una serie de fosfatos de estaño puros de diverso tipo, los cuales, en principio, podrían estar presentes entre los productos de las reacciones que nos interesan.

Es así que se encaró la síntesis de las fases Sn₃(PO₄)₂, SnPO₄H, Sn₃PO₄F₃, Sn₂PO₄Cl y Sn₂PO₄OH y se realizó su caracterización detallada utilizando la difracción de rayos X, espectroscopía IR y espectroscopía Mössbauer de ¹¹⁹Sn.

Cabe acotar de paso que este estudio resultaba también interesante

desde el punto de vista de la química de los fosfatos de Sn(II) acerca de los cuales se sabe todavía relativamente poco. En especial, aparecían como particularmente interesantes los estudios Mössbauer, los que en principio deberían permitir obtener una visión más clara acerca de las características estructurales y de enlace del Sn(II) en estos fosfatos.

1.2 $\text{Sn}_3\text{PO}_4\text{F}_3$

Las aplicaciones tópicas de soluciones diluídas de SnF_2 en dientes han sido ya aceptadas como muy efectivas en la prevención de caries. Wei y Forbes encontraron que material dental tratado con soluciones de SnF_2 10% (128) durante 24 hs y a una temperatura de 37°C produce un material idéntico al obtenido a partir de hidroxiapatita sintética (con y sin colágeno adherido) con el SnF_2 . Estos resultados indican que el material que se forma es el producto de una reacción inorgánica y que el colágeno (material orgánico) juega un pequeño o ningún rol en esta reacción. Estudios con reacciones "modelo" usando hidroxiapatita y diferentes sales de Sn se han realizado con el fin de obtener mayor información sobre esta reacción (17, 31, 128).

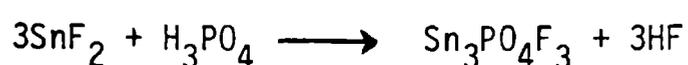
Jordan y colaboradores (64) han identificado al $\text{Sn}_3\text{PO}_4\text{F}_3$ como uno de los productos fundamentales de la reacción entre SnF_2 y caries dentales. Este mismo compuesto también resulta de la reacción con hidroxiapatita sintética, esmalte y material dentario.

Ha sido empleada hace tiempo atrás la espectroscopía IR de reflexión interna para caracterizar al $\text{Sn}_3\text{PO}_4\text{F}_3$ producto del subsecuente tratamiento *in vitro* de superficies dentarias humanas con solución de SnF_2 . Cabe notar, que se encontró que este es un método muy adecuado para el análisis de los productos formados en la superficie dental (72, 95).

1.2.1. Síntesis

Con el propósito de obtener una caracterización detallada de esta

fase, hemos preparado la misma mediante la técnica descrita por Jordan y colaboradores (64). SnF_2 fue mezclado en ácido fosfórico 85% en una relación 3:1 (10 gr de SnF_2 y 1.45 ml de ácido fosfórico 85%) en un crisol de níquel. Esta mezcla fue calentada a 240° hasta que no hubo más producción de gas. Luego fue enfriada lentamente en la mufla y se separó el material cristalino del amorfo por sucesivos lavados con agua. Una vez que se realizaron estos lavados se filtró y se secó en desecador sobre P_2O_5 . La reacción correspondiente a esta reacción es la que se indica a continuación:



Otro método de obtención puesto a punto por nosotros, es a partir de una mezcla de soluciones de SnF_2 y H_3PO_4 . La cantidad de SnF_2 usada es mayor que la estequiométrica (9.4 gr) y esta cantidad es disuelta en 60 ml de agua destilada. Sobre esta solución se adicionan desde bureta 15 ml de H_3PO_4 1 M. La temperatura de la solución se mantuvo a 60° - 70°C y el tiempo de agregado del H_3PO_4 fue de 15' aproximadamente; además, el agregado se realizó manteniendo la solución en permanente agitación. El precipitado que se forma, se secó en estufa a 60° y las características del mismo resultaron idénticas a las del producto que se obtuvo por el método de Jordan.

1.2.2. Estructura cristalina

Este compuesto pertenece al sistema romboédrico (grupo espacial R_3) y la estructura está constituida por capas de iones PO_4^{3-} unidos por enlaces O-Sn-F-Sn-O. Por otro lado, cada ion Sn(II) tiene como vecinos más próximos a un oxígeno y dos fluoruros a una distancia promedio de 2.15 \AA , un oxígeno a 2.54 \AA , un oxígeno a 2.96 \AA y un fluoruro a 3.22 \AA en un arreglo piramidal con el par de e^- solitario probablemente dirigido hacia el ápice. En la Figura LX puede apreciarse el ordenamiento de los átomos alrededor del Sn que mencionamos.

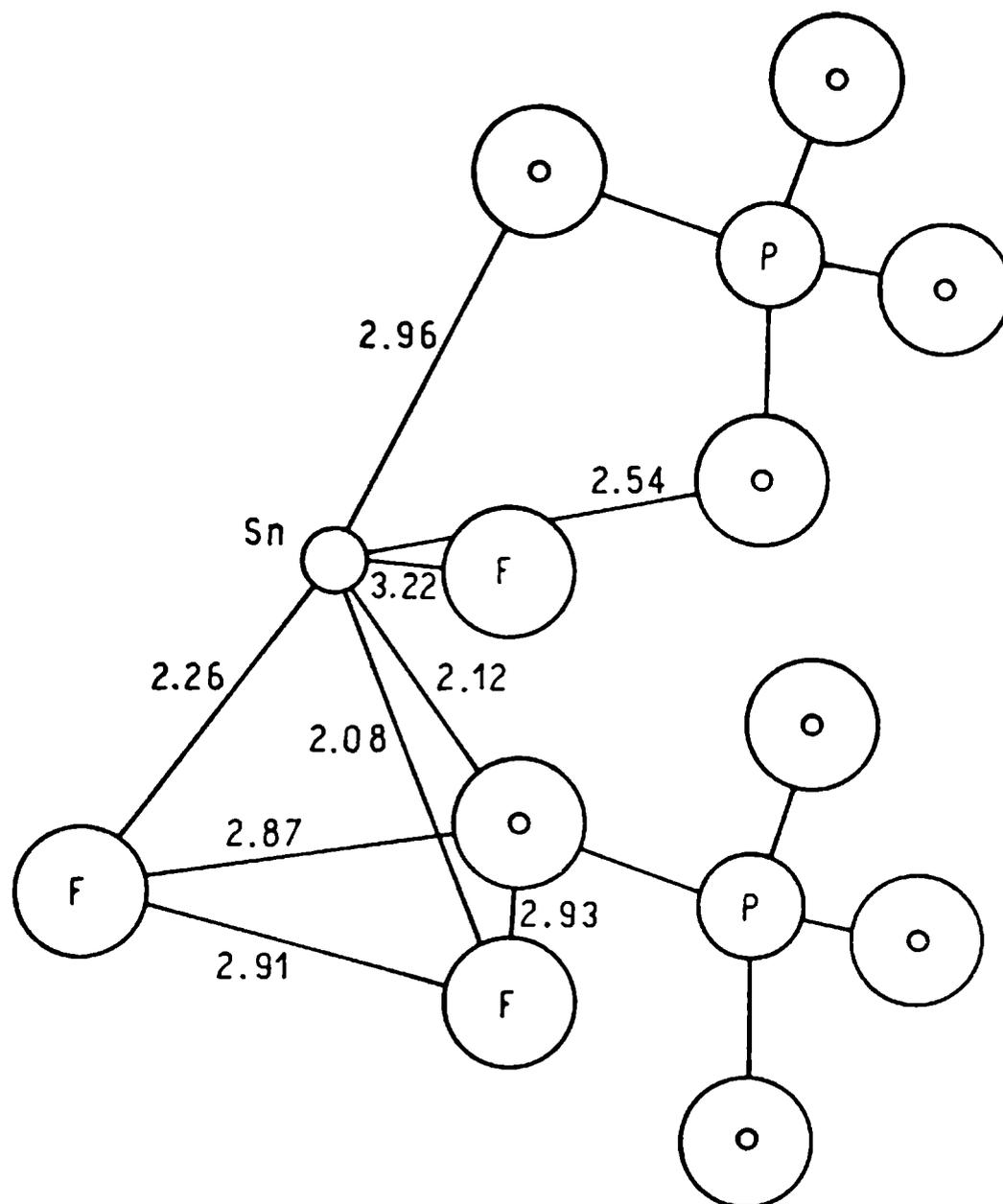


Fig.LX Arreglo de los átomos alrededor del Sn en $\text{Sn}_3\text{PO}_4\text{F}_3$

Nosotros identificamos esta fase por difracción de rayos X y los datos cristalográficos que se calcularon son resumidos en la Tabla LXI. Además, hemos incluido el diagrama de polvo en la Figura XLI, el cual muestra la secuencia de reflexiones características de esta red.

1.2.3. Espectro IR

El anión fosfato aislado es, como sabemos, de simetría tetraédrica y de acuerdo con los datos estructurales, en la red de $\text{Sn}_3\text{PO}_4\text{F}_3$ el anión fosfato reduce su simetría a C_3 .

En base al análisis por simetría de los sitios, la correlación entre el grupo puntual T_d y el sitio de simetría C_3 que ocupa el anión en la red nos muestra que los modos triplemente degenerados F_2 (estiramiento antisimétrico ν_3 y deformación antisimétrica ν_4) se desdoblan en dos componentes (A + E), mientras que las vibraciones A_1 (estiramiento simétrico ν_1) y E (deformación simétrica ν_2) se tornan activos (107). En la Tabla LXII se puede apreciar lo dicho anteriormente en este contexto.

En la Figura LXII se ha reproducido el espectro de IR y como se puede ver en 1048 y 998 aparecen las dos componentes esperadas del estiramiento antisimétrico ν_3 . La banda aguda que se observa en 935 cm^{-1} es asignable a la vibración ν_1 y el doblete que se encuentra en $587\text{-}555\text{ cm}^{-1}$ corresponde a las dos componentes de la deformación antisimétrica ν_4 . La banda débil centrada en 397 cm^{-1} puede ser asignada a la deformación simétrica ν_2 .

La banda ancha que resta del espectro en 435 cm^{-1} está seguramente asociada al estiramiento de los grupos piramidales SnOF_2 . Esta asignación está basada en el hecho de que el anión SnF_3^- muestra una vibración de estiramiento entre $400\text{ y }460\text{ cm}^{-1}$ (38); además, el SnO presenta bandas de absorción IR en el mismo rango (81). El ancho de esta banda puede ser explicado por la presencia de diferentes enlaces Metal-ligando, así como por la poca diferencia en las longitudes de éstos.

Este análisis espectroscópico nos muestra que el comportamiento vibracional del $\text{Sn}_3\text{F}_3\text{PO}_4$ está completamente de acuerdo con el esperado

TABLA LXI

DATOS CRISTALOGRAFICOS DE $\text{Sn}_3\text{PO}_4\text{F}_3$ RADIACION USADA: K_{α} DEL COBRE (FILTRADA CON Ni)ANGULO 2θ BARRIDO: $20^{\circ} - 50^{\circ}$

h k l	d obs.	d calc.	I/I ₀
101	4.19	4.19	9
{ 300			
{ 201	3.44	3.43	100
{ 220	2.981	2.972	26
{ 211			
311	2.426	2.423	5
{ 410			
{ 401	2.243	2.244	6
{ 102			
321	2.100	2.099	15
212	1.974	1.974	26
501	1.877	1.878	8

PARAMETROS CRISTALINOSNuestros

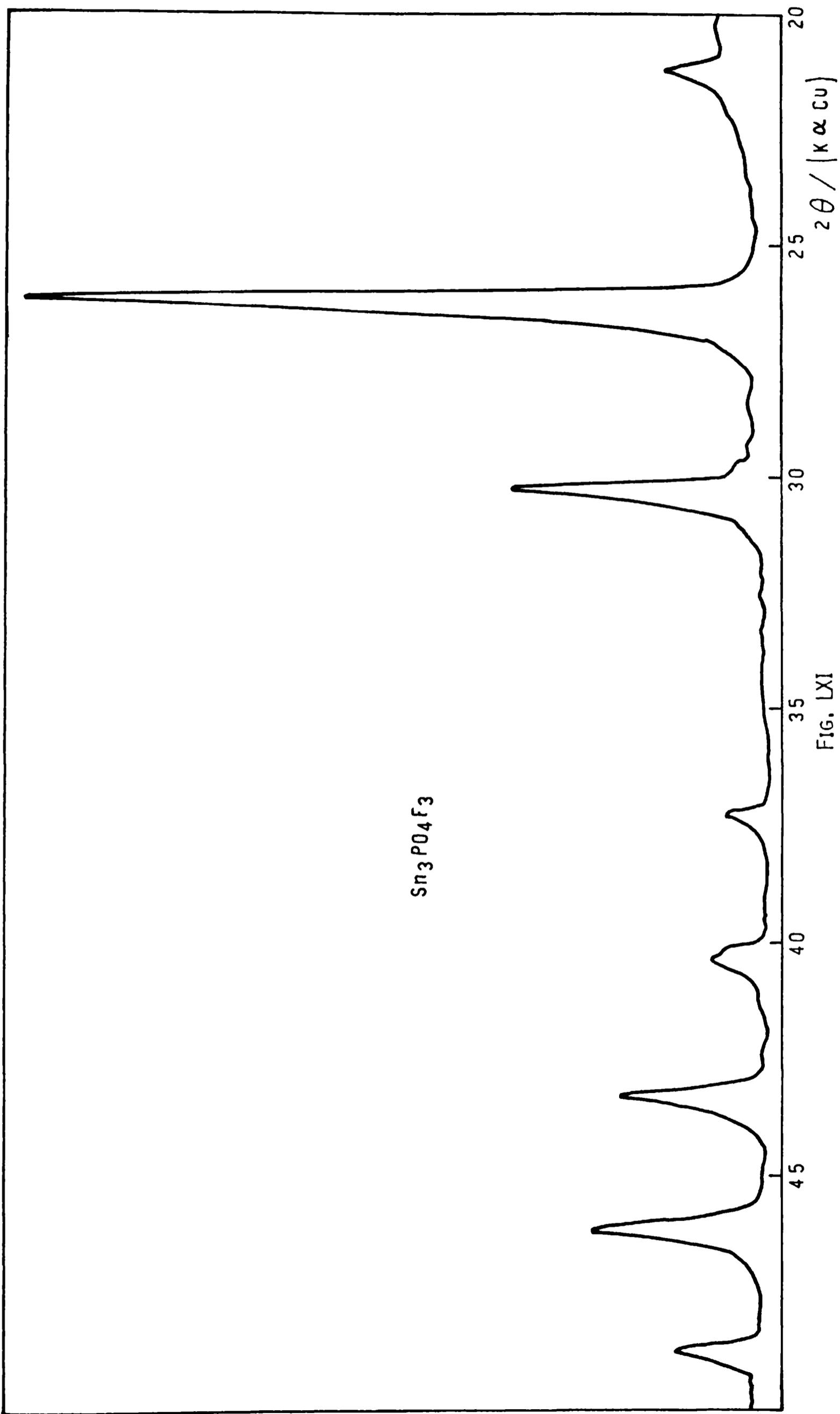
$a_H = 11.888 (8) \text{ \AA}$

$c_H = 4.582 (4) \text{ \AA}$

Bibliográficos (18)

$a_R = 7.03 \text{ \AA} \quad a_H = 11.88 \text{ \AA}$

$\alpha = 115^{\circ}23' \quad c_H = 4.59 \text{ \AA}$



$\text{Sn}_3\text{P}_0\text{F}_3$

FIG. LXI

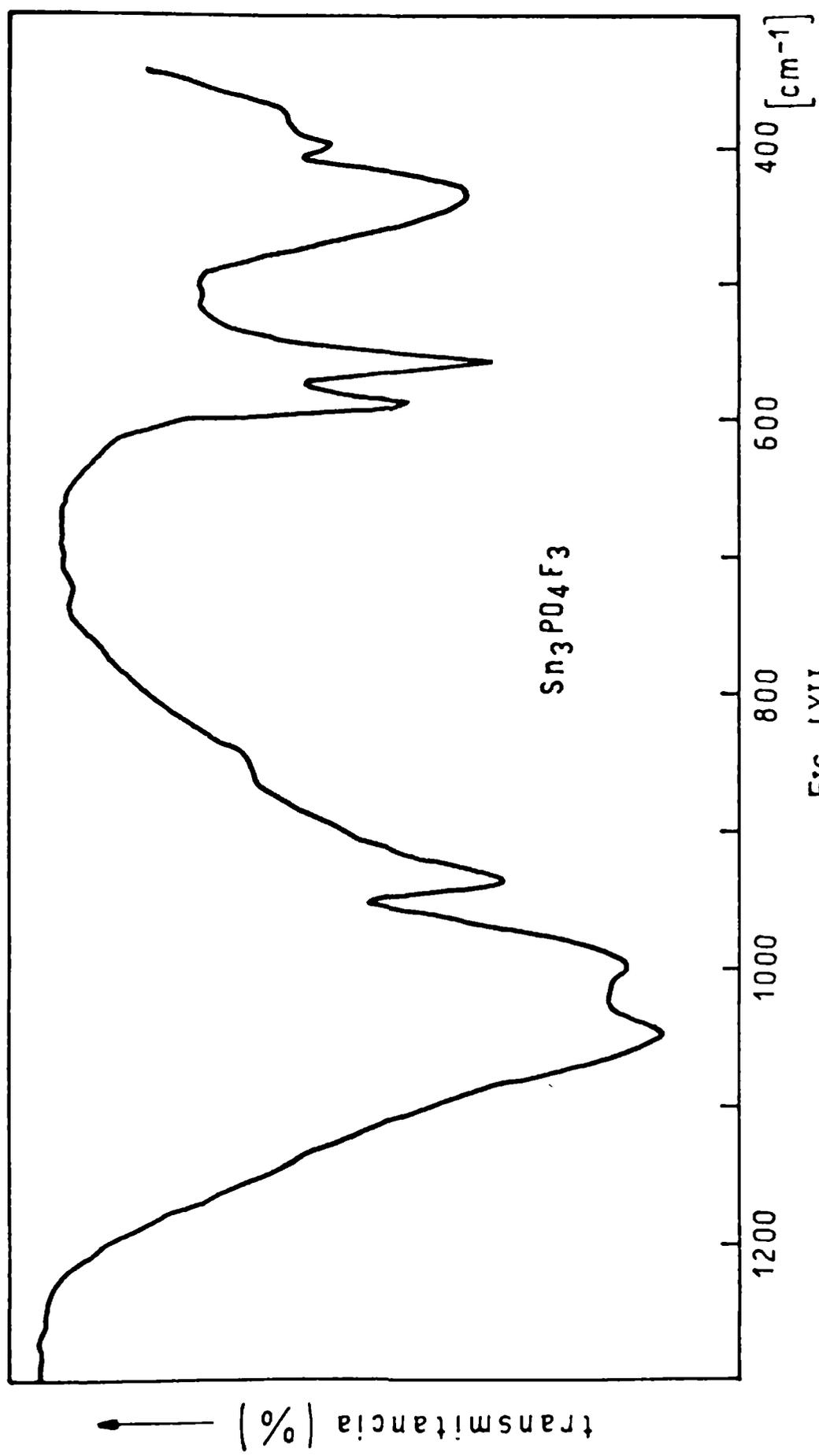


FIG. LXII

TABLA LXII

ANALISIS POR SIMETRIA DE LOS SITIOS.

CORRELACION ENTRE EL GRUPO PUNTUAL

 T_d Y EL SUBGRUPO C_3

ION LIBRE (T_d)		ION EN EL CRISTAL (C_3)
$A_1(\nu_1)(R)$	—————	A (IR, R)
E (ν_2) (R)	—————	E (IR, R)
$F_2(\nu_3)$ (IR, R)	—————	A + E (IR, R)
$F_2(\nu_4)$ (IR, R)	—————	A + E (IR, R)

por el análisis de simetría de los sitios y, además, confirma en general las propuestas estructurales.

1.2.4. Espectro Mössbauer

En la Figura LXIII se reproduce el espectro Mössbauer de ^{119}Sn , relativo al BaSnO_3 . Este nos muestra un doblete muy bien definido. El corrimiento isomérico a temperatura ambiente es igual a 3,32 mm/seg y el desdoblamiento cuadrupolar es igual a 1,81 mm/seg.

Teniendo en cuenta que en los compuestos de Sn un incremento del corrimiento isomérico puede estar relacionado directamente con un aumento en la densidad electrónica $5s^2$ sobre los núcleos y que además, para un ion $5s^2$ completamente iónico el valor del corrimiento isomérico es del orden de 7,7 mm/seg relativo al BaSnO_3 , podemos afirmar que en nuestro caso, así como los valores observados en otros oxo y fluoruro de Sn(II) sustancialmente bajos, nos muestran una importante contribución covalente al enlace. Además, en esta reducción en el valor del corrimiento isomérico pueden jugar un rol importante los efectos del campo cristalino como ya ha sido señalado por Donaldson y Senior (40).

El valor obtenido para $\text{Sn}_3\text{PO}_4\text{F}_3$ es similar a los informados para SnF_2 y $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ y levemente superior a los valores correspondientes a SnF_3^- , SnO y $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$ (4).

Por su parte, el desdoblamiento cuadrupolar está relacionado con la simetría del entorno del átomo de Sn y éste es producido por las interacciones entre momento cuadrupolar nuclear y el gradiente de campo eléctrico no homogéneo en los materiales. El valor de 1.81mm/seg encontrado en este caso nos indica que existe una alta asimetría y el desdoblamiento es bastante alto en comparación con el de otros compuestos de Sn(II) previamente medidos (4).

1.3 $\text{Sn}_2\text{PO}_4\text{Cl}$

1.3.1. Síntesis

Este compuesto fue preparado siguiendo la técnica descrita por Berndt

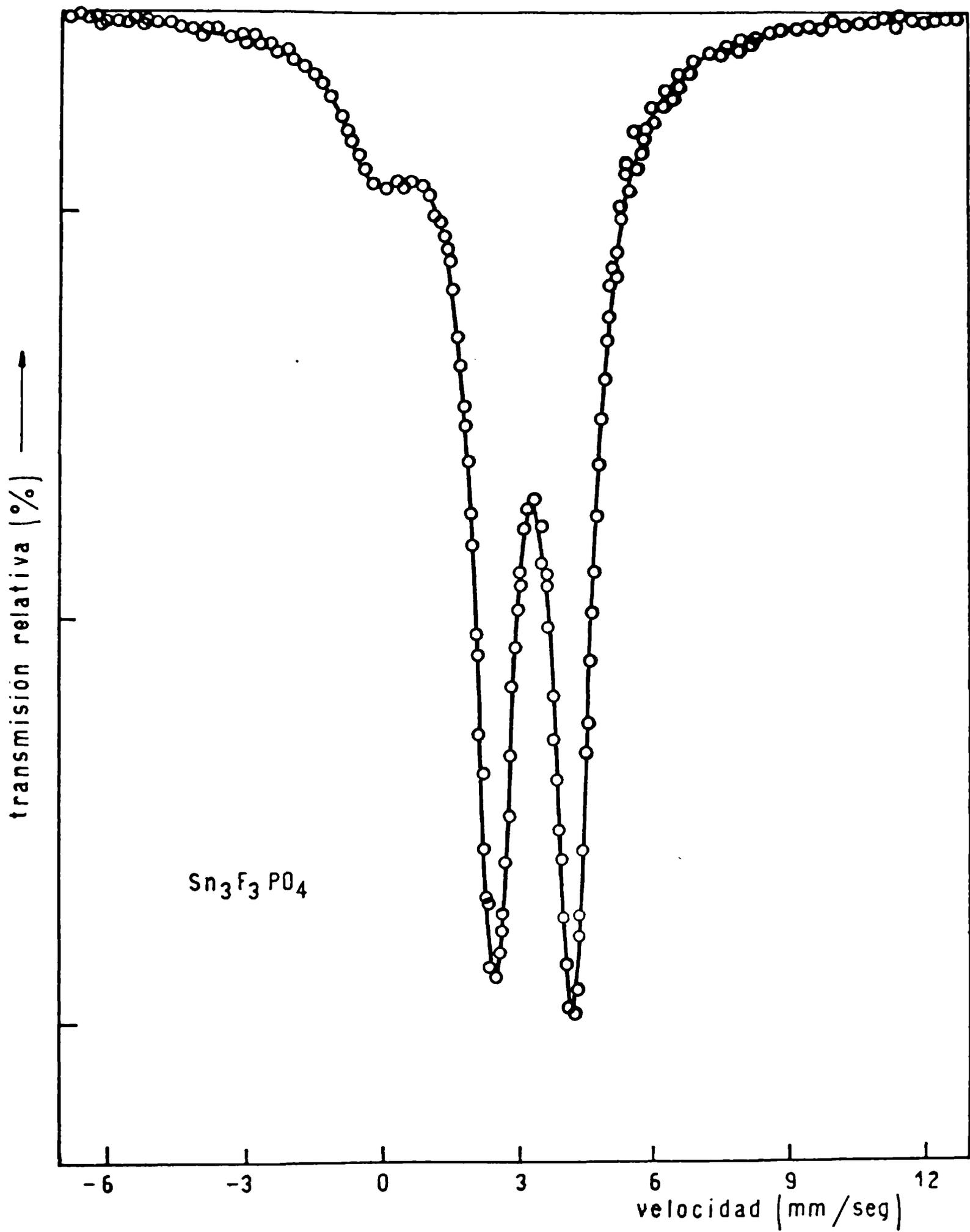


FIG. LXIII

y Sylvester (20). Se obtiene $\text{Sn}_2\text{PO}_4\text{Cl}$ cristalino a partir de 3.66 gr de SnF_2 con 0.53 ml de ácido fosfórico 85%. Mezclados estos dos reactivos en un crisol de Ni, son calentados sobre triángulo de pipa hasta disolución total del SnF_2 . Luego la solución es enfriada lentamente y de esta manera solidifica una masa de aspecto viscoso. Esta masa es transferida a un vaso de precipitado y se disuelve en 36.66 ml de HCl 1 M. Debido a que todo el sólido no se disuelve, se calienta hasta lograr la máxima disolución del mismo. Se filtra en caliente y la solución límpida resultante se deja enfriar y de esta manera cristaliza el $\text{Sn}_2\text{PO}_4\text{Cl}$ en forma de un polvo muy fino. Este se recoge por filtración al vacío y se lava con etanol 95%. Se seca en desecador, sobre P_2O_5 .

1.3.2. Estructura cristalina

La estructura cristalina fue determinada por Berndt (20) quien encontró que esta sustancia cristaliza en el sistema ortorrómbico siendo su grupo espacial $\text{Ama}2$ y sus constantes son:

$$\begin{aligned} a &= 13.52 \text{ \AA} \\ b &= 8.67 \text{ \AA} \\ c &= 4.74 \text{ \AA} \end{aligned}$$

El número de fórmulas por celda unidad es igual a cuatro. Nuestro diagrama de polvo (Figura LXIV) coincidió totalmente tanto en distancias interplanares como en intensidades relativas con el publicado (20). En la Figura LXIV se reproduce nuestro diagrama de rayos X que confirma la identidad de este compuesto.

1.3.3. Espectro IR

Teniendo en cuenta que el grupo espacial es C_{2v}^{16} y el número de iones es cuatro por celda, se espera que los aniones fosfato estén ocupando posiciones de simetría C_s . Es entonces esperable que en esta situación

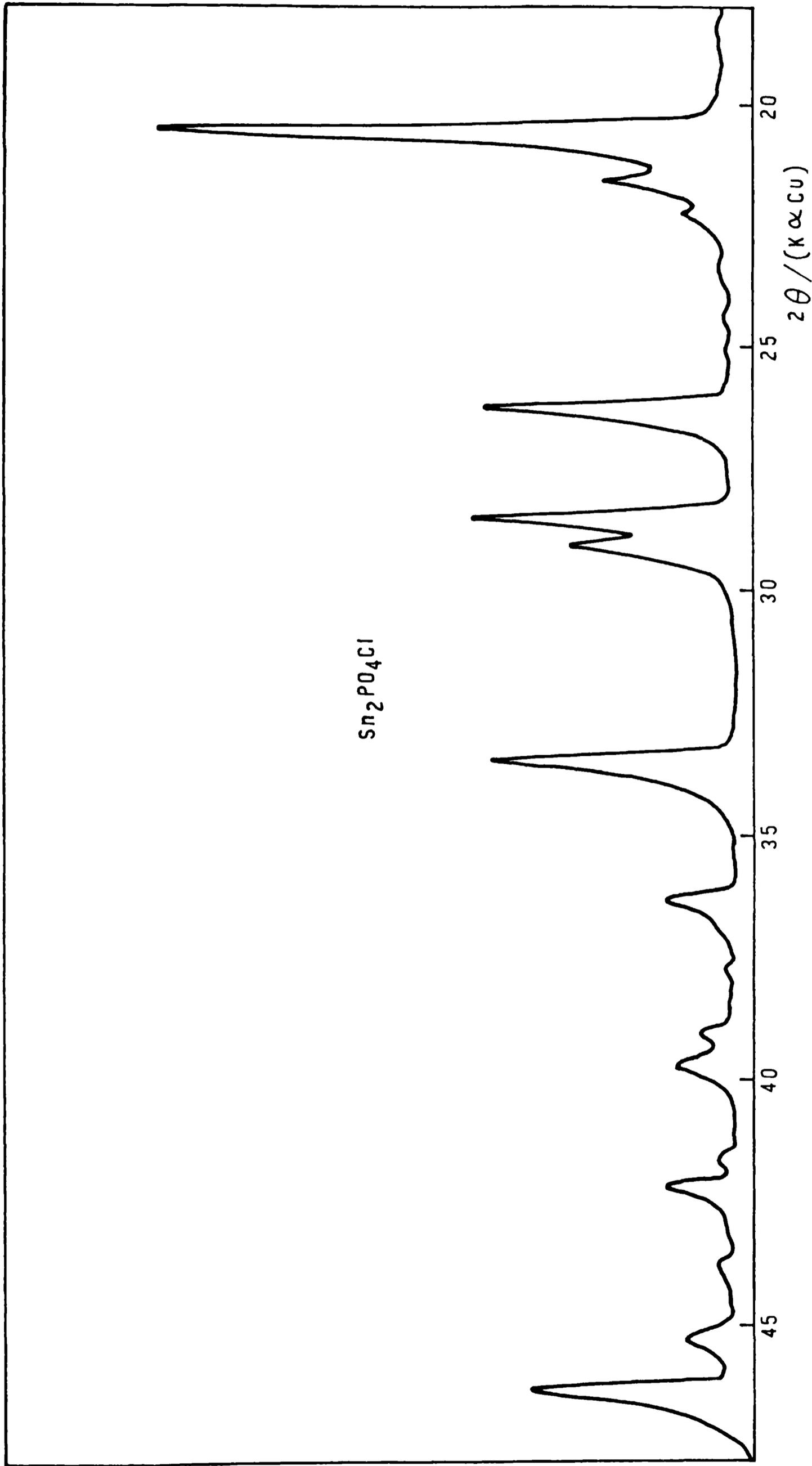


FIG. LXIV

el modo ν_3 se desdoble en sus tres componentes ($2A' + A''$) y que ν_1 y ν_2 se tornen activas en IR. El espectro de IR se muestra en la Figura LXV y pueden observarse dos bandas muy intensas y bien definidas centradas en 1005 y 920 cm^{-1} que corresponden a dos de las tres componentes en que se desdobra ν_3 bajo estas condiciones de simetría. La restante componente aparece como una pequeña inflexión en 1065 cm^{-1} . La banda asociada al estiramiento simétrico, ν_1 aparece superpuesta con una banda de las componentes del modo ν_3 (la banda situada en 920 cm^{-1}) cuya asimetría sustenta esta suposición.

En la zona de bajas frecuencias se observa una banda medianamente intensa en 615 cm^{-1} y una banda nítida y muy intensa en 532 cm^{-1} con una pequeña inflexión en 550 cm^{-1} las cuales son asignables a las tres componentes de la vibración de deformación antisimétrica ν_4 . De las dos componentes del modo ν_2 que se esperan, sólo alcanza a definirse una de ellas en 411 cm^{-1} (banda intensa y nítida). La última banda observada en el espectro medido situada en 333 cm^{-1} (banda ancha y débil) seguramente está asociada a vibraciones Sn-O.

1.4 $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$

1.4.1. *Síntesis*

El fosfato de Sn anhidro fue reportado por primera vez como un producto de la reacción entre SnCl_2 con hidroxiapatita (31). Nosotros hemos preparado $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$ puro a partir de una mezcla de SnO (2.020 gr) y $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4\text{H}$ (1.321 gr) la cual, colocada en una navecilla de corindón fue calentada lentamente hasta una temperatura de $500\text{-}600^\circ\text{C}$ bajo corriente de nitrógeno. A esta temperatura se mantuvo durante seis horas aproximadamente, con una molienda intermedia.

1.4.2. *Estructura cristalina*

Esta fue establecida por Mathew y colaboradores (85), los cuales

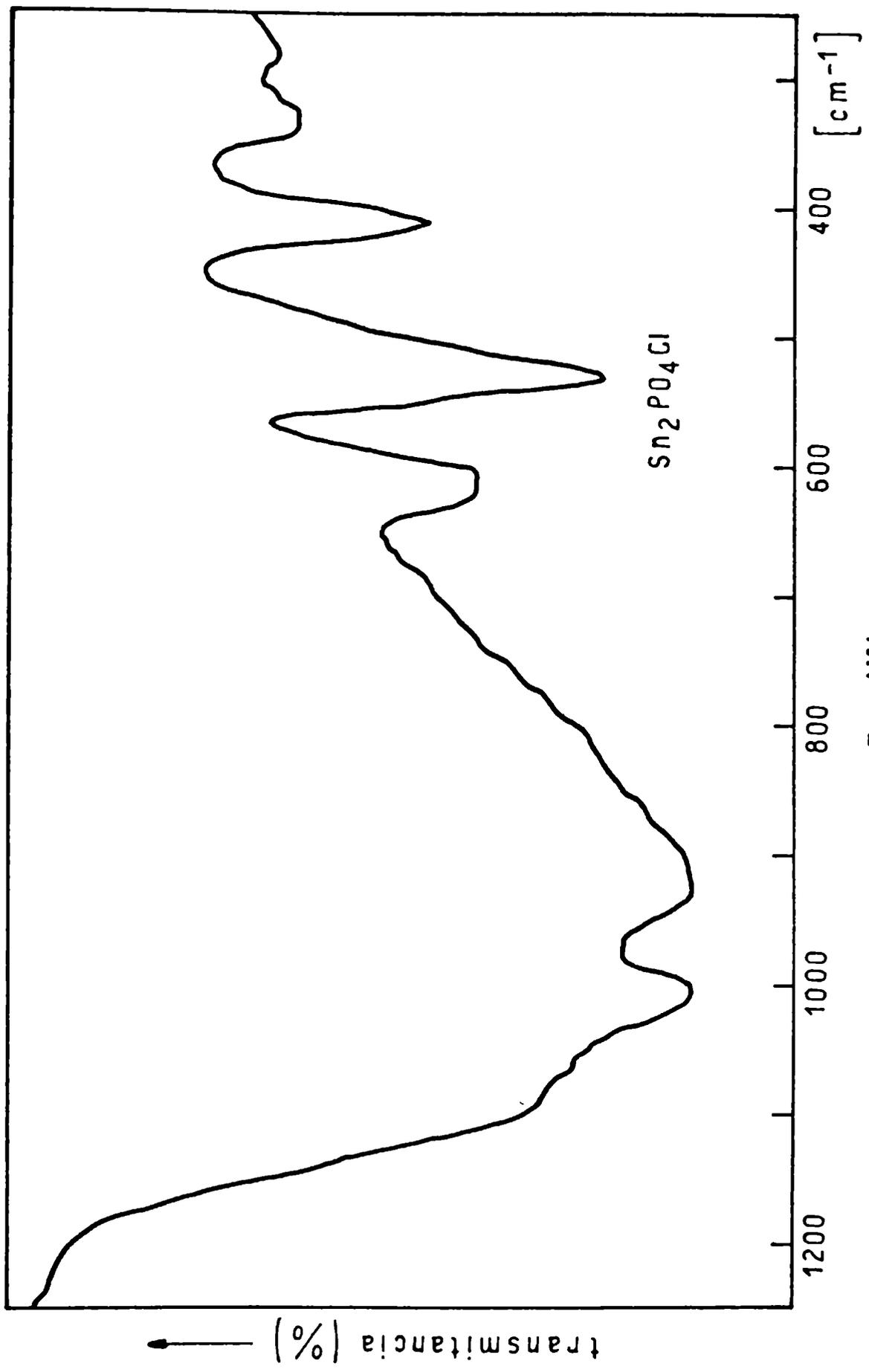


FIG. LXV

encontraron que este fosfato cristaliza en el sistema monoclinico siendo su grupo espacial $P2_1/c$ con $Z = 4$. Los parámetros cristalográficos son los que damos a continuación:

$$\begin{aligned} a &= 11.092 \text{ \AA} \\ b &= 4.83 \text{ \AA} \\ c &= 16.401 \text{ \AA} \\ \beta &= 94.28^\circ \end{aligned}$$

Debido a que no se disponía del indiciado de este compuesto, nosotros procedimos a realizar el mismo en base a los datos estructurales obtenidos de la literatura (85) y empleando nuestros diagramas de polvo. O sea, que con fines de confirmar la identidad y determinar los valores de la celda monoclinica y por otro lado reunir como ya hemos dicho los datos del diagrama de polvo que no fueron publicados explícitamente por los autores que realizaron el estudio cristalográfico ya citado, se resolvió realizar el estudio del difractograma.

Como habitualmente, se empleó la radiación K_α del Cu, filtrada con Ni, y se usó como standard interno el NaCl. Las líneas del diagrama de polvo obtenido pudieron indicarse, con lo que se determinaron los valores de los parámetros de la red que figuran al pie de la Tabla. Estos valores no difieren sustancialmente de los encontrados en la bibliografía.

En la Tabla LXIII se presentan los valores de los espaciados interplanares observados y se los comparó con los calculados, además de indicarse los índices determinados para cada línea y las intensidades relativas observadas para las mismas. Se pudo comprobar, además, que las condiciones de extinción para el grupo espacial $P2_1/c$ tomadas de las Tablas Internacionales de Cristalografía (61) son cumplidas por las reflexiones observadas. Las condiciones son las siguientes:

Para $h k l$, no hay condiciones

Para $h 0 l$, $l = 2n$

Para $0 k 0$, $k = 2n$

TABLA LXIII

DATOS CRISTALOGRAFICOS DEL $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$
 RADIACION USADA: K_{α} DEL COBRE (FILTRADA CON Ni)
 ANGULO (2θ) BARRIDO: 20° - 50°

h k l	d obs.	d calc.	I/I ₀
{ 202			
{ 110	4.43	4.43	2
-112	3.94	3.94	5
104	3.75	3.74	23
300	3.69	3.70	13
-204	3.41	3.41	100
{ 312			
{ 212	3.27	3.26	14
{ 005			
204	3.175	3.172	3
-311	2.921	2.921	1
-304	2.849	2.848	1
-214	2.784	2.784	1
-106	2.679	2.684	3
{ 215			
{ 206	2.368	2.368	6
{ 016			
-121	2.338	2.338	2
412	2.268	2.267	4
220	2.209	2.206	6
306	2.113	2.112	2
-117	2.090	2.089	2
-124	2.051	2.050	2
-108	2.031	2.030	4
-217	2.006	2.006	2

TABLA LXIII (cont.)

DATOS CRISTALOGRAFICOS DEL $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$
 RADIACION USADA: K_α DEL COBRE (FILTRADA CON Ni)
 ANGULO (2θ) BARRIDO: 20° - 50°

h k l	d obs.	d calc.	I/I ₀
{ 316			
{ -513	1.935	1.935	2
{ -323	1.922	1.920	2
{ 224			
{ 323	1.868	1.869	4
{ 208			

PARAMETROS DE LA CELDA UNITARIA

<u>Este trabajo</u>		<u>Mathew (85)</u>
a = 11.135	(1) Å ^o	a = 11.092 Å ^o
b = 4.825	(1) Å ^o	b = 4.83 Å ^o
c = 16.331	(1) Å ^o	c = 16.401 Å ^o
β = 94.36	(10) ^o	β = 94.28 ^o

Además, para corroborar el indicio y distancias interplanares fue comparado nuestro diagrama con uno teórico que se obtuvo (usando un programa preparado por Rivero (106) en la computadora del Departamento de Física de la UNLP. Esta comparación nos confirmó, junto con la aplicación de las condiciones que deben cumplirse por las reflexiones posibles para este grupo espacial, que nuestro indicio era el correcto.

1.4.3. Espectro IR

Para el grupo espacial $P2_1/c$ y sabiendo que hay cuatro fórmulas de $Sn_3(PO_4)_2$ por celda unidad, la simetría de los iones fosfato en la red es reducida a C_1 . De acuerdo con esto se espera encontrar una remoción total de las degeneraciones y prohibiciones. En la Figura LXVI se ve que el modo ν_3 aparece perfectamente desdoblado en tres bandas ubicadas en 1100, 1020 y 983 cm^{-1} y una pequeña inflexión centrada en 1120 cm^{-1} . Además, en esta zona de los estiramientos encontramos una quinta banda en 942 cm^{-1} atribuible a ν_1 que según el análisis por simetría de los sitios se torna activa cuando el sitio ocupado es el que estamos considerando.

En la zona de las deformaciones, encontramos entre 650 y 500 cm^{-1} cuatro bandas muy bien definidas en 645, 617, 565 y 535 cm^{-1} y dos hombros en 580 y 539 cm^{-1} ; estas bandas y hombros son asignables a la deformación antisimétrica ν_4 . Nos queda por asignar las cuatro bandas restantes, ubicadas en la zona entre los 500 y los 300 cm^{-1} . Las dos primeras que se encuentran en 475 y 455 cm^{-1} corresponden a la vibración ν_2 y el doblete en 363 y 335 cm^{-1} es atribuible a vibraciones de uniones SnO.

1.5 $SnPO_4H$

Estudios de difracción de rayos X y análisis químicos han demostrado que el producto principal de la reacción entre SnF_2 e hidroxiapatita a pH menores que 2, es $SnPO_4H$ (94). Sin embargo, clínicamente no se sabe hasta el presente si este fosfato tiene algún efecto en el proceso de protección a caries. Así es que para poder interpretar las reacciones

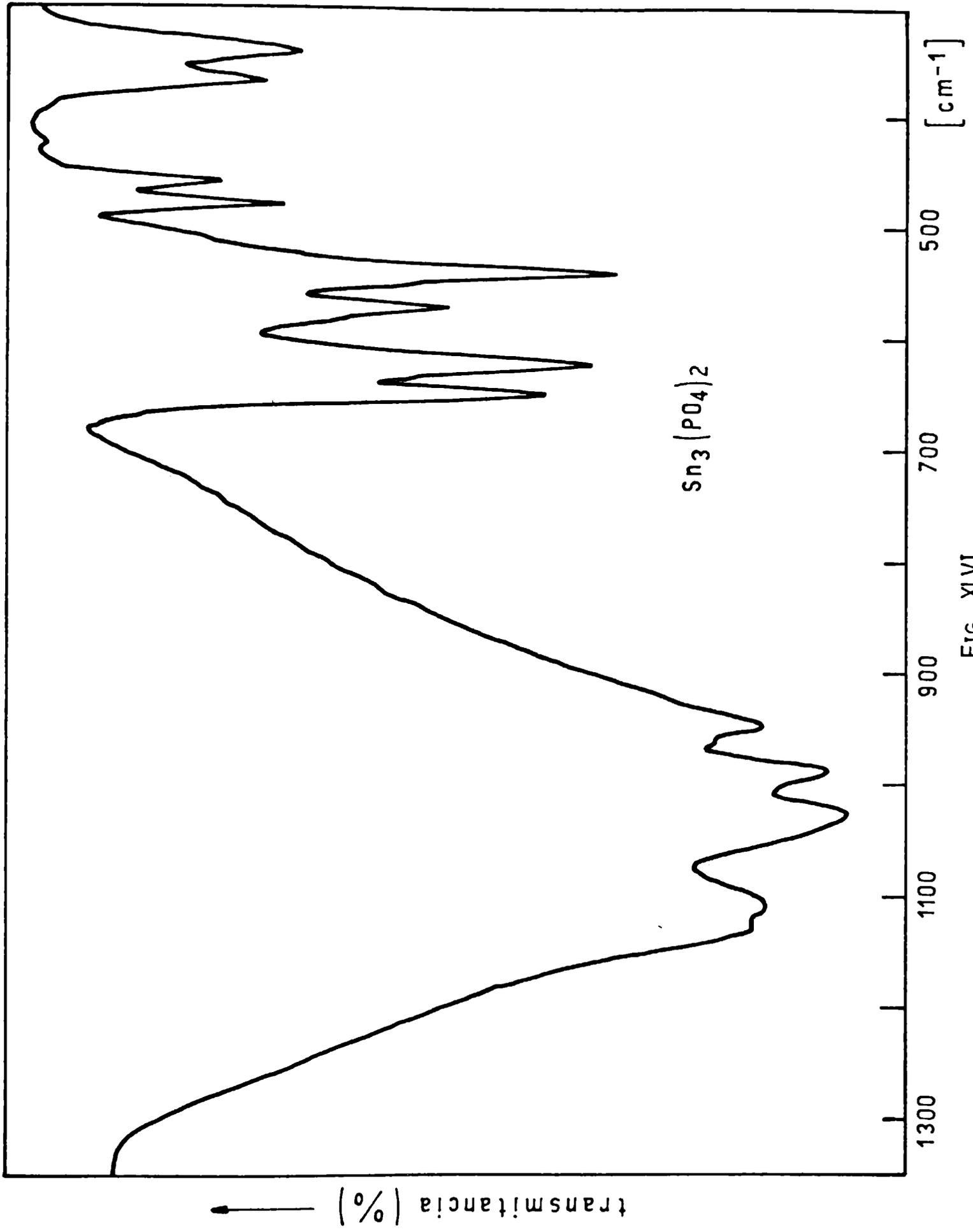


FIG. XLVI

entre la hidroxiapatita y las sales de Sn(II), nosotros también hemos preparado y caracterizado esta sustancia por los métodos ya mencionados.

1.5.1. Síntesis

Para su obtención se siguió el método de Jablozinski (19, 62), el cual consiste en disolver Sn metálico en ácido fosfórico caliente (120°C). Luego se agrega agua caliente poco a poco, de tal manera que la solución no se ponga viscosa. Se deja enfriar lentamente la solución resultante y así cristaliza SnPO_4H .

1.5.2. Estructura cristalina

La estructura cristalina fue determinada por Berndt y McDonald (19, 82) quienes encontraron que los cristales eran monocínicos (grupo espacial $P2_1/c$) con cuatro fórmulas por celda unidad. Nuestro difractograma, que se obtuvo empleando la radiación K_α del Cu filtrada con Ni y como standard NaCl, nos permitió realizar el indiciado completo de la fase.

Así pudo verificarse su identidad y confirmar una vez más su estructura cristalina. Para asegurar nuestro indiciado, el mismo se verificó usando las Tablas Internacionales de Cristalografía (61), para ver si las extinciones sistemáticas que ofrece el diagrama del SnPO_4H corresponden al grupo espacial $P2_1/c$. Así pudo comprobarse, aplicando las condiciones ya mencionadas para el caso del $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$, que todas ellas son cumplidas. Además, como ya fue mencionado para esta última fase, el diagrama indiciado por nosotros fue comparado con el diagrama teórico obtenido por el programa de Rivero (106).

En la Tabla LXIV se muestran los valores de los espaciados interplanares observados y calculados, así como el indiciado de las líneas.

En la misma Tabla figuran también las intensidades relativas observadas para cada una de las líneas del diagrama, así como los parámetros cristalinos obtenidos por nosotros y los publicados (19, 82). Los resultados de estos últimos nos muestran que son coincidentes con los nuestros.

1.5.3. Espectro IR

Siendo el grupo espacial $P2_1/c$, los iones fosfato ocupan como en los

TABLA LXIV

DATOS CRISTALOGRAFICOS DEL SnPO_4H
 RADIACION USADA: K_{α}^4 DEL Cu (FILTRADA CON Ni)
 ANGULO (2θ) BARRIDO = $15^\circ - 50^\circ$

h k l	d obs.	d calc.	I/I ₀
011	5.32	5.29	6
100	4.55	4.52	21
021	4.40	4.38	28
120	3.76	3.76	26
-111	3.70	3.70	32
031	3.56	3.55	19
040	3.40	3.38	100
111	3.24	3.22	34
121	2.995	2.981	67
-131	2.947	2.928	73
012	2.816	2.814	39
140	2.722	2.709	14
131	2.684	2.674	21
-112	2.573	2.565	8
{ 102	2.268	2.261	45
{ 200			
{ -132			
{ 060	2.250	2.245	35
{ 112			
210	2.227	2.230	12
-151	2.206	2.214	11
-221	2.108	2.111	6
132	2.029	2.032	6
211	1.979	1.982	29
221	1.932	1.933	16

TABLA LXIV (cont.)

DATOS CRISTALOGRAFICOS DEL SnPO_4H
 RADIACION USADA: K_{α} DEL Cu (FILTRADA CON Ni)
 ANGULO (2θ) BARRIDO = $15^{\circ} - 50^{\circ}$

h k l	d obs.	d calc.	I/I ₀
003	1.916	1.918	32
142	1.890	1.889	12
{ 240			
{ -152	1.877	1.880	6
161	1.862	1.866	11
023	1.843	1.845	13

PARAMETROS CRISTALINOS

Nuestros

a = 4.57 (1) Å

b = 13.53 (2) Å

c = 5.82 (1) Å

$\beta = 98.70 (10)^{\circ}$

Publicados (19, 82)

a = 4.59 Å

b = 13.62 Å

c = 5.82 Å

$\beta = 98.80^{\circ}$

casos ya vistos, sitios de simetría C_1 . De allí surge que todas las vibraciones son activas en IR y Raman. Además, debemos considerar las vibraciones correspondientes al grupo P-OH y los enlaces Sn-O.

Nuestras asignaciones se basaron en los trabajos previamente reportados por Chapman y Thirhwell en soluciones y cristales de fosfatos del mismo tipo (29). Además, los resultados de nuestra medida, en general, coinciden con los anteriormente medidos en el $\text{SnPO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (132).

En la Tabla LXV se han reunido todos los valores de las frecuencias encontradas en el espectro IR medido, así como sus correspondientes asignaciones. Además, hemos reproducido la región que ofrece mayor interés del espectro IR en la Figura LXVII.

En la zona de altas frecuencias que corresponde a los modos de vibración del grupo OH, se pudieron medir dos bandas anchas y muy débiles (2785 y 2380 cm^{-1}) asignables al estiramiento OH.

En 1205 cm^{-1} está ubicada una banda débil que corresponde al modo de deformación P-OH.

En la zona comprendida entre 1100 y 900 cm^{-1} tenemos por un lado dos bandas localizadas en 1080 y 1015 cm^{-1} (la intensidad de la primera es superior a la segunda) que corresponden al estiramiento antisimétrico PO_3 . En los 965 cm^{-1} encontramos una banda fuerte correspondiente al modo de vibración simétrico PO_3 . Una banda no muy fuerte, pero bien definida que se encuentra en 910 cm^{-1} es asignable al estiramiento simétrico P-OH.

Las bandas asociadas a las deformaciones del grupo PO_3 se encuentran entre los 600 y 400 cm^{-1} .

En 557 y 528 cm^{-1} encontramos dos bandas y una pequeña inflexión en 577 cm^{-1} que corresponden a la deformación antisimétrica PO_3 . La banda asociada a la deformación simétrica PO_3 está centrada en 440 cm^{-1} .

La banda ancha ubicada en 285 cm^{-1} podría asignarse a las vibraciones de uniones Sn-O.

En general, el espectro de este fosfato es muy similar al de otros fosfatos del mismo tipo. Es interesante notar que la posición de la banda asociada al estiramiento P-OH es bastante alta, la cual probablemente es motivada por los fuertes enlaces hidrógeno en el cual interviene el

TABLA LXV

ESPECTRO IR DE SnPO_4H

BANDA (cm^{-1})	ASIGNACION
2785 md, a	ν (P-O-H)
2380 md, a	ν (P-O-H)
1205 m	δ (P-OH) (en el plano)
1080 F	ν_{as} (PO_3)
1015 m	
965 F	ν_{s} (PO_3)
910 m	ν (P-OH)
577 in	
557 F	δ_{as} (PO_3)
528 m	
440 m	δ_{s} (PO_3)
392 d	?
285 m, a	ν (Sn - O) (?)

F = fuerte; m = media; d = débil; md = muy débil; a = ancha;
in = inflexión

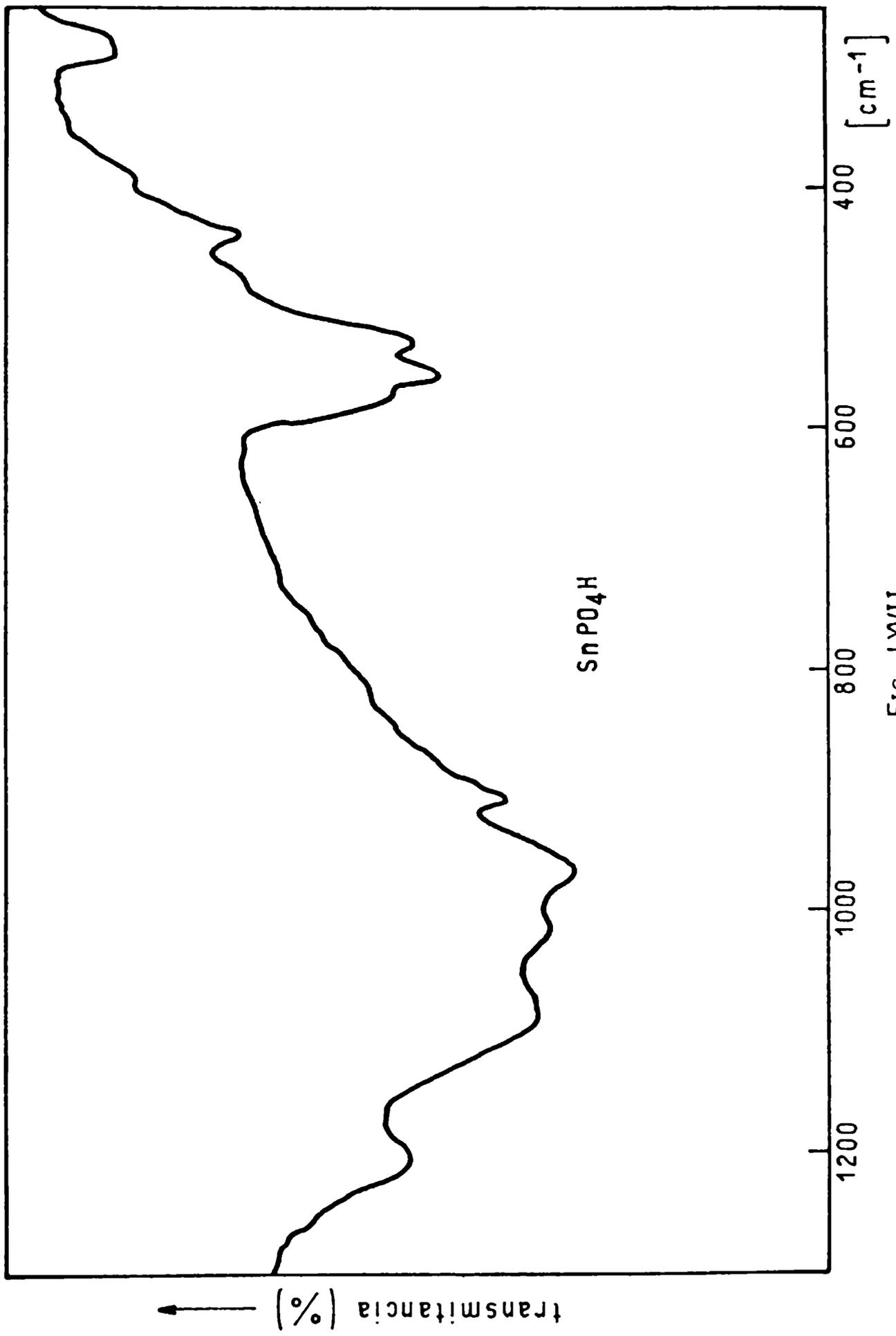


FIG. LXVII

átomo de hidrógeno (82). También la vibración de deformación P-OH fuera del plano no logra por la misma razón suficiente intensidad y se pierde en el espectro, mientras que el resto de las bandas de deformación (POH) también se ubican hacia frecuencias menores con respecto a las sales de PO_4H^{2-} (29).

Respecto a la vibración $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)$, ésta se encuentra como podemos ver en la Tabla LXV, a una frecuencia menor que la correspondiente a este modo en el Na_2HPO_4 (29). Esto se debe, probablemente, a la interacción entre los oxígenos del grupo fosfato y el ion Sn(II), lo cual hace que la fuerza del enlace P-O disminuya, lo que trae aparejado un decrecimiento en la frecuencia asociada al estiramiento antisimétrico PO_3 .

1.6 $\text{Sn}_2\text{PO}_4\text{OH}$

1.6.1. *Síntesis*

Esta fase fue preparada por calentamiento a reflujo de una suspensión en H_2O de $\text{Sn}_3\text{PO}_4\text{F}_3$ durante 96 hs. Los tiempos de hidrólisis fueron no sólo de 96 hs, sino que se comenzó con tiempos menores, tales como 20', 30', 45', 1 h, 6 hs, 12 hs, 24 hs, 48 hs, 72 hs, hasta llegar a obtenerlo puro a las 96 hs. En los tiempos de calentamiento menores se pudo comprobar por difracción de rayos X que en el diagrama de polvo existían todavía líneas características de la fase $\text{Sn}_3\text{PO}_4\text{F}_3$. Desaparecieron totalmente las líneas características de esta fase cuando se hidrolizó la muestra durante cuatro días.

1.6.2. *Estructura cristalina*

El $\text{Sn}_2\text{PO}_4\text{OH}$ cristaliza en el sistema monoclinico siendo las dimensiones de su celda unidad $a = 7.176 \text{ \AA}$, $b = 7.051 \text{ \AA}$, $c = 10.453 \text{ \AA}$ y $\beta = 103.96^\circ$ (63). Su grupo espacial es $\text{P}2_1/\text{n}$ y en su celda unidad están contenidas cuatro $\text{Sn}_2\text{PO}_4\text{OH}$. El grupo espacial así como las dimensiones de la celda, fueron determinados por Jordan y colaboradores (63). Cada

átomo de Sn está rodeado por tres átomos de oxígeno con una distancia promedio de Sn...O, igual a 2.1 Å. Los tres átomos de oxígeno coordinados están en el mismo hemisferio alrededor del Sn, presumiblemente esto se debe a la repulsión por el par de e⁻ solitario en el otro hemisferio alrededor del Sn. El átomo del hidrógeno del grupo hidroxilo forma un enlace hidrógeno con un oxígeno del grupo fosfato. Los ángulos en el grupo PO₄ muestran una pequeña desviación del ángulo tetraédrico. La distancia promedio P-O es igual a 1.54 Å.

1.6.3. Espectro IR

Los iones fosfato, teniendo en cuenta los datos estructurales, reducen su simetría a C₁ en el cristal como en los compuestos anteriores. En la Figura LXVIII se reproduce el espectro IR de esta fase. En la zona de los estiramientos de valencia observamos una banda fuerte, una medianamente fuerte y otra débil, centradas en 1005, 987 y 1055 cm⁻¹, las cuales son las tres componentes del modo de vibración ν₃. La vibración de valencia simétrica ν₁ es asignable a la débil inflexión centrada en 948 cm⁻¹.

En la región de las deformaciones encontramos como es esperable por el análisis de simetría de los sitios, las tres componentes de ν₄ localizadas en 618, 578 y 540 cm⁻¹ (tripleto de bandas medianamente fuertes). Junto a estas bandas, en 647 cm⁻¹ se encuentra la banda asociada al modo librational OH (banda fina y débil).

La vibración ν₂ aparece como una banda medianamente fuerte en 453 cm⁻¹ y cuya intensidad también en este caso apunta a una mezcla con movimientos de enlaces Sn-O. El doblete localizado en 400-380 cm⁻¹ está también relacionado con estos movimientos.

La oscilación ν(OH) se reconoce como una banda débil y algo ensanchada en 3140 cm⁻¹. Este valor muestra la existencia de enlaces puente de hidrógeno de longitud media entre el grupo OH y uno de los átomos de oxígeno del PO₄³⁻ (114). En esta apreciación se constatan espectroscópicamente los resultados obtenidos del análisis estructural, los cuales para este puente dan un valor de 2.77 Å (63). Este valor es por otra parte considerado como característico para puentes de mediana longitud.

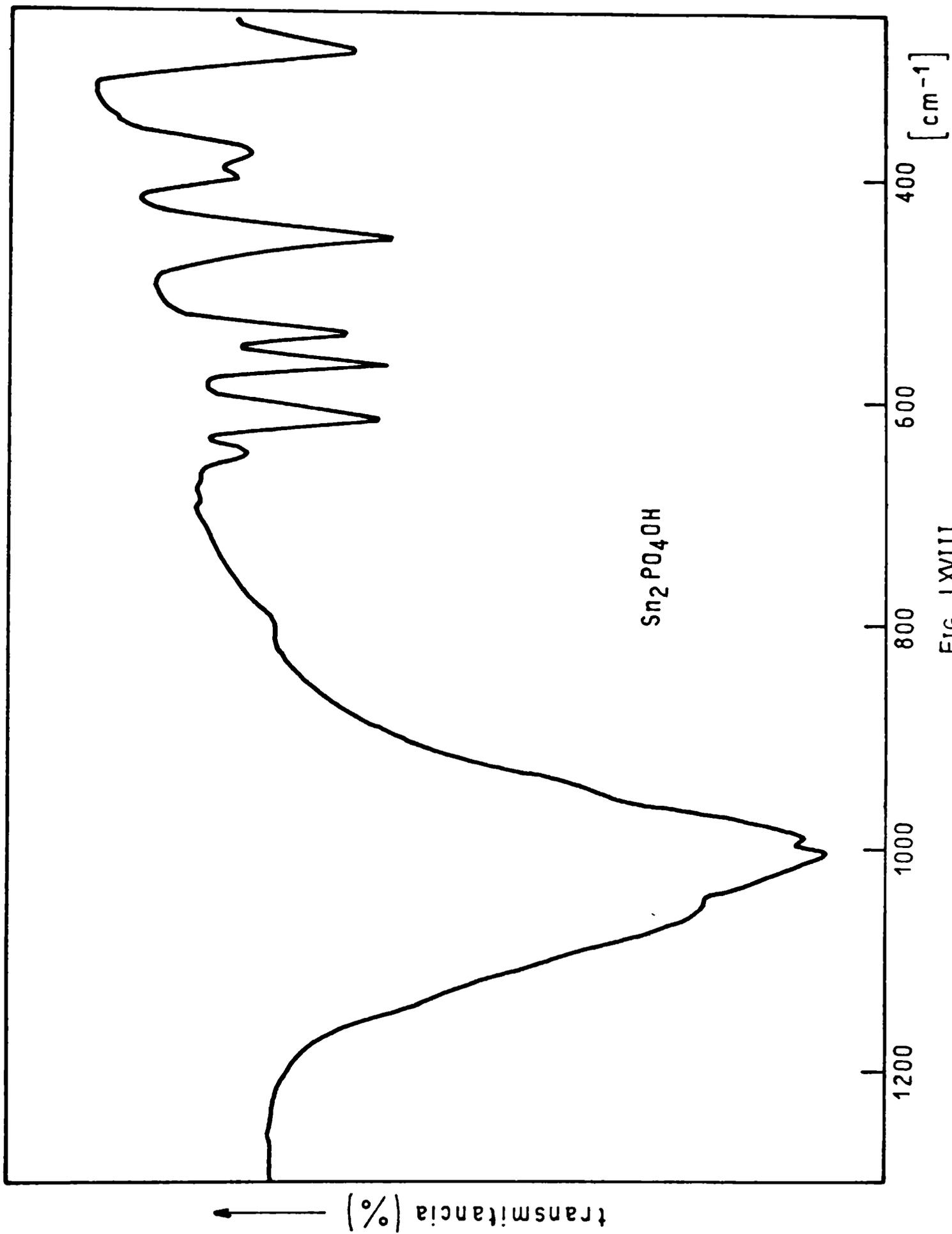


FIG. LXVIII

1.7 ESPECTROS MOSSBAUER DE ^{119}Sn DE $\text{Sn}_2\text{PO}_4\text{Cl}$, $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$, SnPO_4H y $\text{Sn}_2\text{PO}_4\text{OH}$

La espectroscopía Mössbauer puede, por un lado, conducir directamente a la caracterización de los compuestos estudiados y, además, aportar información valiosa sobre la geometría de coordinación y las propiedades de enlace del ion Sn(II) en estos fosfatos.

En todos estos fosfatos estudiados, para los cuales, como vimos, se conocen datos estructurales completos, los iones Sn(II) muestran una relación de coordinación muy similar. En todos los casos, se puede aceptar que prácticamente existe una unidad estructural SnO_3 , la cual posee la forma de una pirámide trigonal deformada, cuya base está formada por los tres átomos de oxígeno, mientras que el Sn(II) ocupa el ápice. El par electrónico libre posee un carácter fuertemente direccional y se ubica en dirección opuesta a los enlaces Sn-O.

Rundle y Olson (109) han sugerido que la simetría trigonal, así como el valor del ángulo de enlace (el cual se halla siempre alrededor de 90°), implican la existencia de enlaces preponderantemente covalentes, los que requieren los tres orbitales 5 p del Sn. Por otra parte, el carácter fuertemente direccional del par electrónico libre, indica que los orbitales del Sn deberían estar hibridizados. A esto se agrega la posibilidad de una ulterior mezcla s - p, la cual podría estabilizar adicionalmente el sistema SnO_3 , por efectos de campo cristalino (37, 98) y debe ser la causa de una perturbación asimétrica en la cercanía del Sn (37).

Jordan y colaboradores (63) concluyen a partir de un análisis estructural de los fosfatos de Sn(II) que el enlace Sn...O debería ser preponderantemente iónico y por tal razón, las características de enlace de la unidad estructural SnO_3 deberían ser causadas, ante todo, por los mencionados efectos de campo cristalino.

Ya que el desplazamiento isomérico (ΔI) en los compuestos de Sn(II) puede relacionarse en forma directa con el aumento de la densidad electrónica 5s en el núcleo, es posible, en principio, obtener por medidas de Mössbauer información directa sobre este problema.

En la Tabla LXVI se han agrupado los parámetros Mössbauer obtenidos a temperatura ambiente para los cuatro compuestos investigados. Todos los espectros poseen un doblete característico como se puede observar para el caso de $\text{Sn}_2\text{PO}_4\text{Cl}$ en la Figura LXIX. Además, muestran líneas muy bien definidas con excelentes valores para los anchos medios (Γ).

Según Donaldson y Senior (40) en el caso de un enlace totalmente iónico, se puede esperar un desplazamiento isomérico del orden de 7.7 mm/seg (referido al BaSnO_3). El hecho de que nuestros valores, así como los de otros oxocompuestos de Sn(II) (4) se ubican en valores mucho más bajos, señalan la existencia de contribuciones covalentes importantes entre los orbitales híbridos del Sn(II) y los del oxígeno, los que podrían probablemente ser estabilizados adicionalmente por los comentados efectos de campo cristalino. En este aspecto, podría ser finalmente remarcado que esos efectos precisamente en el caso de oxo y fluoro compuestos, deberían ser especialmente importantes, ya que la carga sobre el ion Sn(II) disminuye con la tercera potencia de la distancia Sn-X (37) y por ello, en el caso de enlaces Sn-O cortos, es especialmente elevada. Una interacción Sn-O preponderantemente iónica, como propone Jordan (63) puede ser rechazada definitivamente en base a los datos de Mössbauer ahora obtenidos. También es conocido, que la magnitud del desdoblamiento cuadrupolar (ΔQ) está relacionada con la simetría del entorno del núcleo de Sn.

Los valores encontrados en los compuestos aquí medidos, señalan fuertes distorsiones en el entorno del Sn(II). Esta distorsión es debida por un lado, a la pequeña diferencia de las longitudes de enlace Sn-O y por otro, a la presencia del par de e^- libres, a pesar de que aparentemente, todavía no existe acuerdo absoluto sobre las contribuciones relativas de ambos efectos (74).

Un análisis preciso de los valores ΔI y ΔQ en conexión con las distancias medias Sn-O permite efectuar algunas otras apreciaciones:

a) El valor ΔI aumenta en 0.5 mm/seg desde $\text{Sn}_2\text{PO}_4\text{OH}$ cuya distancia promedio Sn-O es 2.14 Å hasta el SnPO_4H cuya distancia promedio Sn-O es 2.25 Å.

TABLA LXVI

PARAMETROS MOSSBAUER DE ^{119}Sn (en mm/seg)
 DE LOS FOSFATOS DE Sn(II) (REFERIDOS AL
 BaSnO_3 Y A TEMPERATURA AMBIENTE)

SUSTANCIA	ΔI	ΔQ	Γ
SnPO_4H	3.58	1.41	0.88
$\text{Sn}_2\text{PO}_4\text{Cl}$	2.99	1.77	1.05
$\text{Sn}_2\text{PO}_4(\text{OH})$	3.11	1.88	1.03
$\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$	2.92	1.85	1.01
	3.53	1.48	0.95

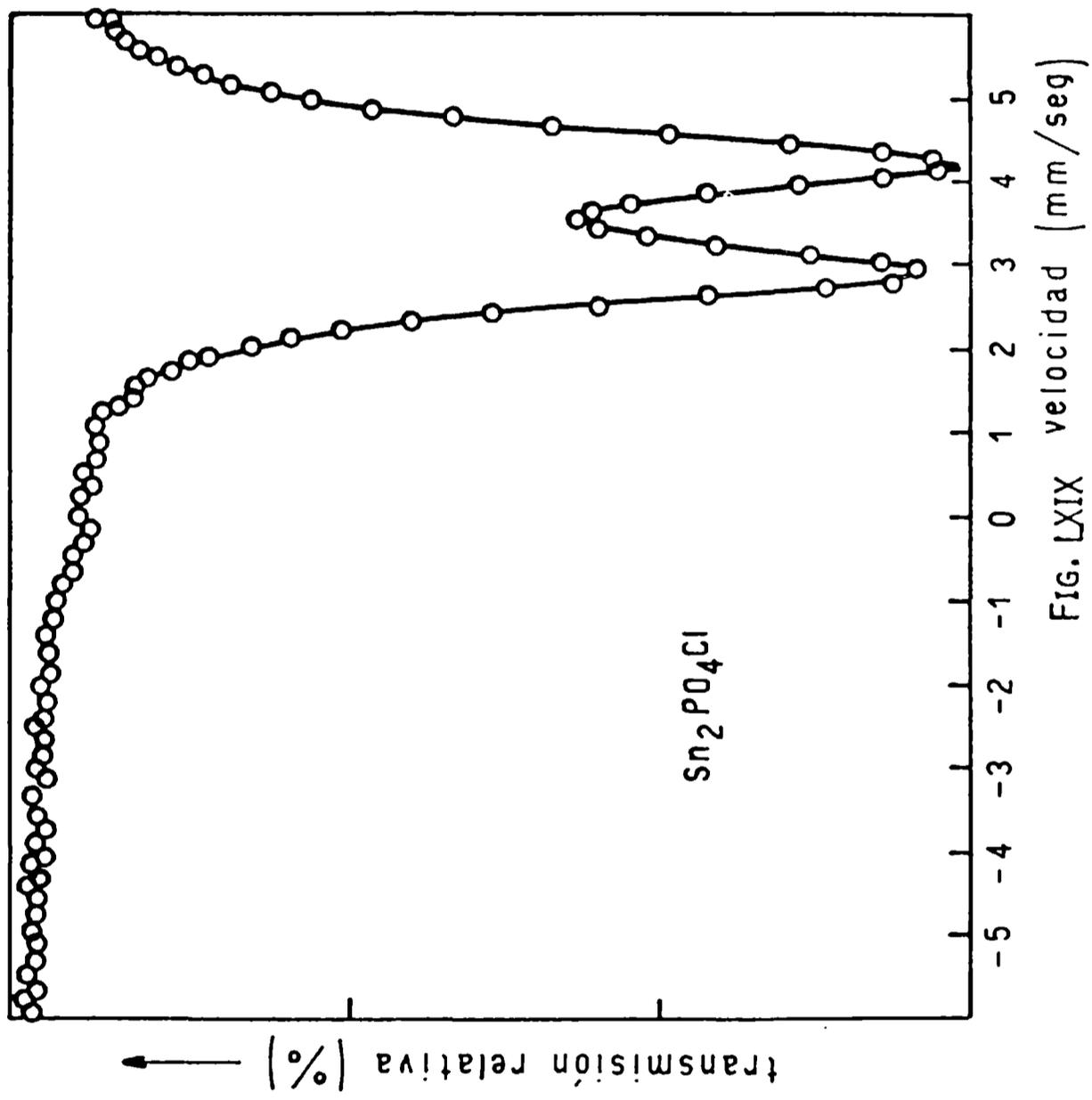


Fig. LXIX velocidad (mm/seg)

El desdoblamiento cuadrupolar, por el contrario, disminuye en la misma dirección. Si aceptamos que la distancia Sn-O más corta implica un aumento de la covalencia, entonces el corrimiento hacia valores menores del desplazamiento isomérico es totalmente razonable.

b) El valor ΔI de $\text{Sn}_2\text{PO}_4\text{Cl}$ podría significar que en este compuesto la distancia media debería ser más corta que para el $\text{Sn}_2\text{PO}_4(\text{OH})$. El valor del desdoblamiento cuadrupolar más pequeño comparado con el del hidroxifosfato, nos señala que existe una esfera de coordinación del Sn menos perturbada y muestra que el ion Cl^- , a pesar de su tamaño, aparentemente no produce ninguna deformación significativa en el entorno del ion Sn(II).

c) El espectro del $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$ (véase Figura LXX) es especialmente interesante, ya que demuestra la existencia de dos iones Sn(II) no equivalentes. El análisis estructural demuestra realmente la existencia de tres iones Sn(II) diferentes en la red. Empero dos de ellos tienen entornos muy semejantes con distancias medias Sn-O de 2.10 y 2.12 Å mientras que el restante Sn con una distancia media igual a 2.23 Å es diferente a los otros dos (85). La evaluación del espectro nos muestra una buena concordancia con estos datos estructurales. Aproximadamente el 61% de los iones Sn(II) existentes tienen un desplazamiento isomérico de 2.92 mm/seg, Este valor corresponde al del $\text{Sn}_2\text{PO}_4\text{OH}$ que tiene una distancia media SnO casi igual. El segundo doblete, con un valor ΔI de 3.53 mm/seg está relacionado con la mayor distancia Sn-O y corresponde al 39% de los iones existentes. En realidad, el primer doblete debería estar relacionado con exactamente el 66,6% y el segundo con el 33,3% de los iones Sn(II). La evaluación de nuestros espectros se realizó con la suposición simplificada de que los factores de Debye-Waller son iguales para todos los iones Sn, lo que justifica plenamente las diferencias observadas. Los valores de los desdoblamientos cuadrupolares del $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$ nos indican que el entorno del llamado ion Sn(3) (85) es algo más simétrico que los que corresponden a los otros dos iones Sn(II).

Además, cabe resaltar que los resultados obtenidos por nosotros para este último caso, no están de acuerdo con los datos previamente publi-

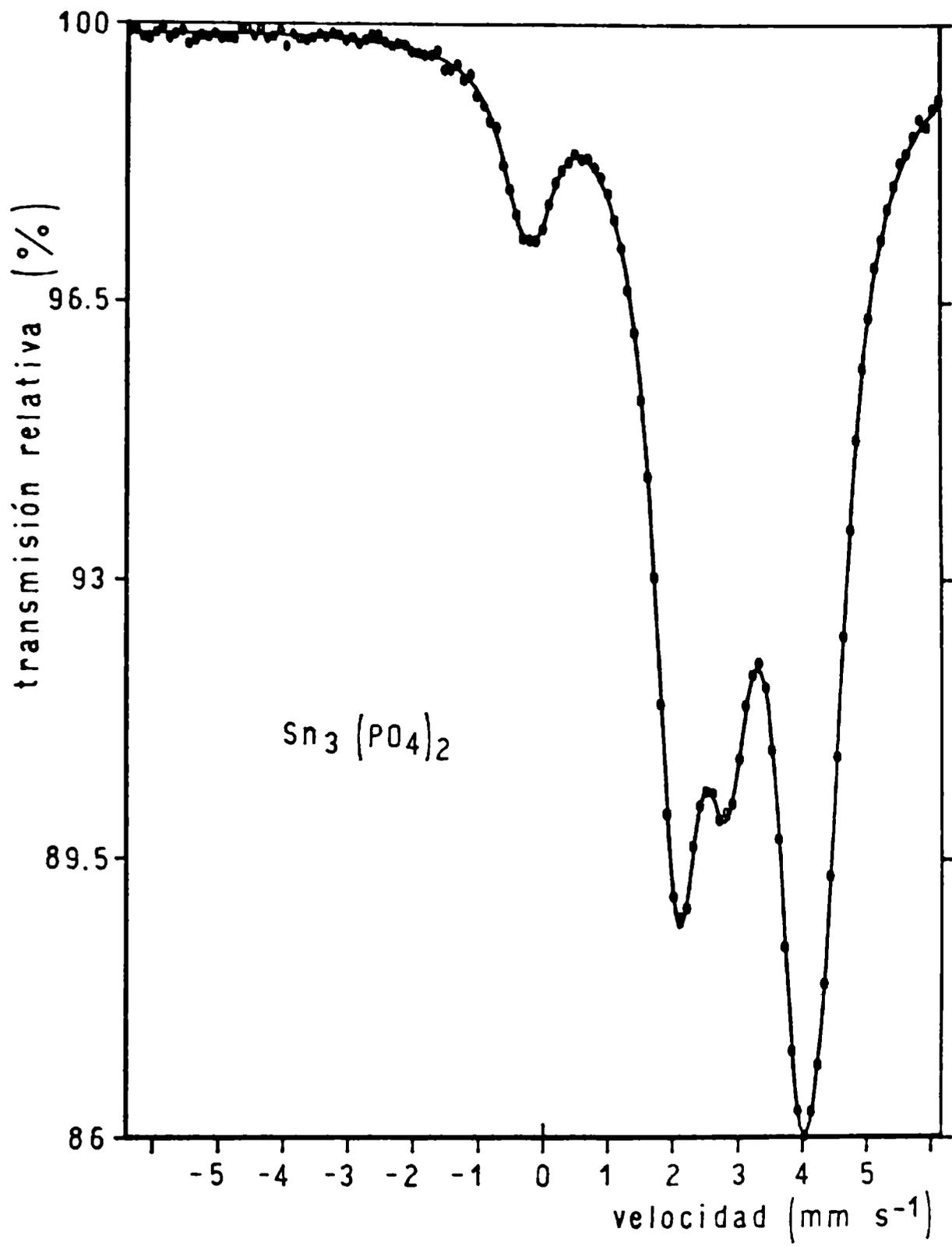


FIG. LXX

cados por otros autores (50, 74). Esto significa que quizás ellos han medido los espectros del fosfato de Sn(II) hidratado u otra forma polimorfa de $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$, diferente a la preparada por nosotros.

CAPITULO 2

CARACTERISTICAS DE ALGUNAS REACCIONES TIPICAS

Ya hemos comentado la acción preventiva de soluciones de SnF_2 y otras sales de Sn(II) a las caries dentales (64). A efectos de obtener una visión más clara de los mecanismos de reacción y de las especies que se pueden generar durante los procesos, se estudió el comportamiento de la hidroxiapatita frente a diversas sales de Sn(II) .

Dentro de las reacciones que se ensayaron tenemos:

2.1 REACCION ENTRE HIDROXIAPATITA Y SnCl_2

Esta reacción se llevó a cabo entre cantidades estequiométricas de hidroxiapatita y SnCl_2 de tal manera que la relación de átomos de Sn a Ca fuera igual a uno, en un volumen de 60 ml de agua. La experiencia se realizó mediante un calentamiento a reflujo durante 48 y 96 hs. En el primer caso se encontró por difracción de rayos X, líneas características de hidroxiapatita y la reacción se completó recién al cabo de 96 hs siendo el pH final de la solución igual a 2. Mediante el análisis del espectro IR y el espectro Mössbauer de ^{119}Sn , se encontró que el principal producto de la reacción era $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$ como ya había sido postulado por Collins (31).

Los resultados especialmente más convincentes del espectro IR son en estos casos la zona de las deformaciones. Esta zona resulta más útil para la identificación de las especies presentes, ya que en la zona de los estiramientos todos los espectros de las sustancias que pueden formarse son, como se vio, muy similares y dan bandas anchas y a veces poco definidas. Comparando el espectro IR del producto de esta reacción con el del $\text{Sn}_2(\text{PO}_4)_2$ (espectros D y C respectivamente de la Figura LXXI) vemos

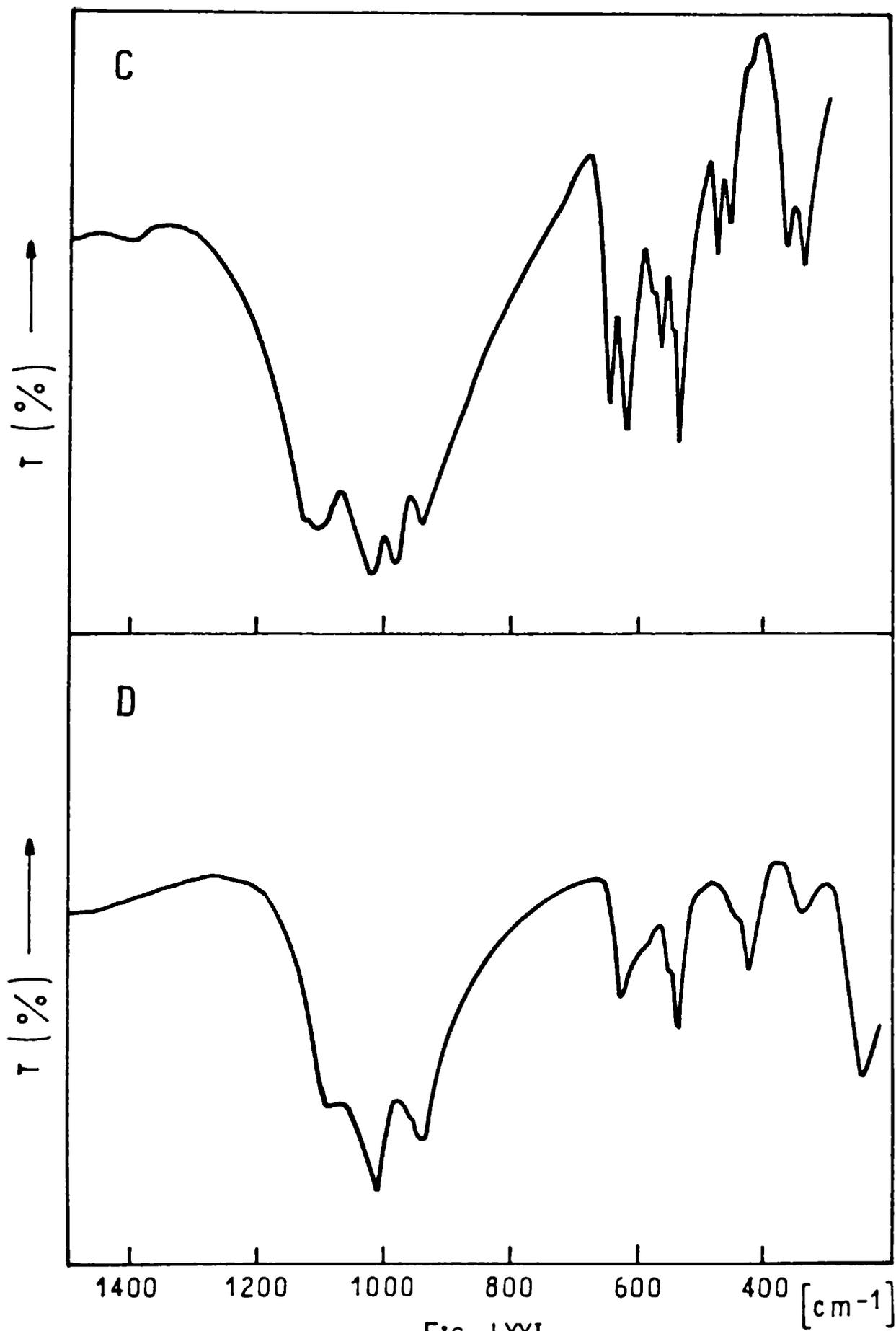


FIG. LXXI

C. Espectro IR de $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$

D. Espectro IR del producto de reacción entre OHAp y SnCl_2

que son ellos semejantes.

El espectro Mössbauer nos mostró, además, que el producto de reacción presenta dos dobletes. El primero con un valor de $\Delta Q=1.86$ y $\Delta I=3.00$ mm/s, corresponde al 68.7% de iones Sn(II) presentes. El segundo doblete, con un valor de $\Delta Q=1.49$ y $\Delta I=3.53$ mm/s está relacionado con exactamente el 31.3% de los iones Sn(II). Estos valores coinciden con los encontrados en el $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$ (véase Tabla LXVI del Capítulo 1) los cuales confirman la existencia de esta especie. Esto demuestra la utilidad de la espectroscopía Mössbauer de ^{119}Sn , que además, nos permite aseverar que el $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$ es el único producto de Sn(II) formado, ya que si hubiera otro, el mismo sería fácilmente detectado por esta técnica.

2.2. REACCION ENTRE HIDROXIAPATITA Y SnF_2

Esta reacción se llevó a cabo en las mismas condiciones experimentales, variando sólo los tiempos de reacción que fueron 48, 72 y 96 hs. Este último tiempo fue al cual se completó la reacción. El producto de la reacción, analizando su espectro IR y espectro Mössbauer, resultó ser $\text{Sn}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$. El pH final de la solución fue igual a 2.5. Estos resultados están también de acuerdo con los previamente encontrados por Collins (31) al cabo de 96 hs de reacción.

En la Figura LXXII se han reproducido los espectros IR del producto de esta reacción y del $\text{Sn}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ (espectro B y A respectivamente).

Observando detenidamente los mismos, podemos ver su similitud, especialmente en la zona de las deformaciones.

El espectro Mössbauer de ^{119}Sn arrojó los parámetros siguientes:

$$\Delta I = 3.11 \quad \text{mm/seg}$$

$$\Delta Q = 1.77 \quad \text{mm/seg}$$

Los cuales concuerdan bastante bien con los parámetros encontrados para $\text{Sn}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ (Tabla LXVI del Capítulo 1).

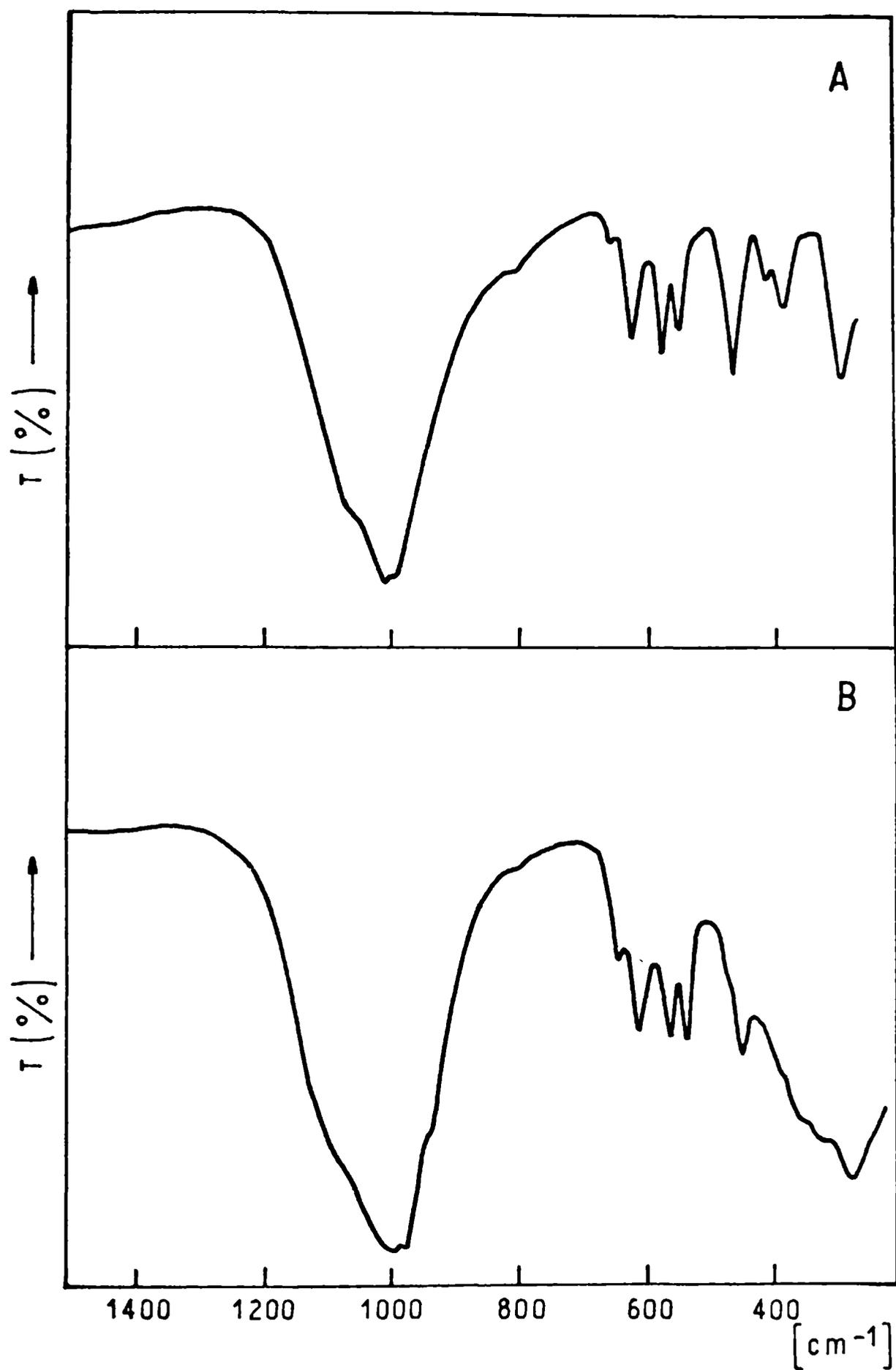


FIG. LXXII

A. Espectro IR de $\text{Sn}_2\text{O}_4(\text{OH})$

B. Espectro IR del producto de la reacción entre OHAp y SnF_2

Reacciones similares utilizando SnSO_4 , SnClF , parecen producir mezclas de reacción mucho más complejas y las mismas están siendo todavía analizadas, sin haberse llegado a conclusiones totalmente definitivas.

CONCLUSIONES GENERALES

En este trabajo se han estudiado diferentes aspectos vinculados al comportamiento estructural y espectroscópico de materiales sintéticos con estructura de apatita, que pueden servir de "modelos" sencillos para la fase inorgánica de los tejidos óseos de mamíferos y otras especies superiores.

A pesar de la simplicidad de estos "modelos", los resultados obtenidos permiten acrecentar nuestro conocimiento acerca del papel que pueden desempeñar diversos tipos de sustituyentes y de reacciones, sobre las propiedades básicas de los bio-minerales, que forman la parte inorgánica de huesos y dientes.

Los principales resultados obtenidos, vuelven a resumirse brevemente a continuación:

1. La incorporación de pequeñas cantidades de SO_4^{2-} en los sitios habitualmente ocupados por PO_4^{3-} en la red de fluoroapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, y el reemplazo simultáneo de parte del calcio por sodio, no parece ocasionar distorsiones de importancia en la red apatítica.

2. En cambio, la sustitución de cantidades mayores de sulfato por fosfato, produce una creciente distorsión de la red. De hecho, las fluoroapatitas mixtas de composición $\text{Ca}_{10-x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SO}_4)_x\text{F}_2$ con $x > 2$, presentan una superestructura monoclínica en la que resulta duplicado el parámetro b de la red apatítica original.

3. El tipo de superestructura encontrado en estas fases constituye el primer ejemplo de superestructura apatítica que no se origina por un ordenamiento de constituyentes estructurales a lo largo del eje principal pseudo-hexagonal.

4. El comportamiento espectroscópico de las sulfato-fosfato-apatitas

confirma también la escasa distorsión que se opera sobre los fosfatos en esta red y por otra parte, muestra que es muy difícil estudiar este tipo de sustitución mediante la espectroscopía IR. En este contexto, sólo la zona de los modos de deformación parece ser de alguna utilidad.

5. Por su parte, las sulfato-apatitas puras, que también fueron estudiadas para obtener un mejor conocimiento acerca del comportamiento del anión sulfato en estas redes, muestran también a través de sus espectros de IR, que el anión resulta poco afectado por el entorno y que, en general, este tipo de materiales apatíticos se comporta de manera muy similar al de los sulfatos simples derivados de los mismos cationes.

6. La incorporación de VO_4^{3-} en lugar del fosfato en la hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, mostró que la sustitución de hasta dos grupos fosfato no produce distorsiones y solamente un pequeño aumento en las dimensiones de la red. Esto implica, que sustituciones tan pequeñas como las que tienen lugar en los sistemas vivos, no tendrán prácticamente efecto estructural alguno y explican la facilidad con que el vanadio es retenido e inmovilizado por los huesos.

7. La incorporación de vanadio a temperaturas fisiológicas sólo es posible si el material inorgánico es amorfo. Esto sugiere, que los tejidos más jóvenes mostrarán una mayor capacidad para captar, fijar y retener vanadio, ya que el material de sus tejidos duros es, como se sabe, mucho más amorfo que el de los tejidos maduros.

8. Por otra parte, la incorporación de VO_4^{3-} en las apatitas tiene una muy escasa, por no decir nula, influencia sobre las características de las uniones P-O y también sobre las de los grupos OH. De todas maneras, en estos últimos parece producirse un pequeño incremento en la fuerza de los puentes de hidrógeno, debido probablemente a aumentos locales de volumen, al sustituir el fosfato por el vanadato que es algo más voluminoso.

9. La presencia simultánea de cloruro y fluoruro en la fluoroapatita, genera una cierta anisotropía en las variaciones de los parámetros cristalográficos, ya que el eje a de la celda unitaria hexagonal va

creciendo a medida que aumenta la incorporación de Cl^- , mientras que el eje \underline{c} disminuye un tanto. Por otra parte, todo el sistema en su conjunto muestra una débil desviación negativa respecto de la Ley de Vegard.

10. Tampoco las frecuencias del estiramiento simétrico P-O cambian linealmente en estas redes. Para composiciones cercanas a las de las respectivas halogeno-apatitas puras, prácticamente no hay cambios de frecuencia respecto a ellas, lo que indica que la presencia del segundo haluro tiene escasa influencia sobre la fuerza de esta unión.

11. El comportamiento estructural general de estas F/Cl-apatitas pudo ser explicado satisfactoriamente en base a un modelo muy simple derivado del de la cloroapatita pura.

12. El estudio espectroscópico de diversas halogenoapatitas de cadmio (II) demostró que en estos casos los espectros muestran desdoblamientos de bandas y desplazamientos de las mismas muy marcados si se los compara, por ejemplo, con compuestos similares de los metales alcalino-térreos. Esto indica que en los compuestos de Cd(II) se produce algún tipo adicional de interacción anión-cación que debilita el enlace X-O del oxoanión presente en la red.

13. Por su parte, en las apatitas de cadmio mixtas del tipo $\text{Cd}_x\text{M}_{10-x}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$ y para valores de x menores que 3, los espectros aparecen esencialmente dominados por el catión M excepto en el caso de las fases $\text{Cd}_x\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ en las que se pudieron detectar desplazamientos importantes aún para muy bajos contenidos de cadmio. Esto demuestra que el Cd(II) aun en muy pequeñas concentraciones puede causar efectos distorsivos importantes en el material óseo. Esta comprobación es de mucho interés biológico en relación a la acción de este metal en la enfermedad conocida como "itai-itai".

14. Un análisis espectroscópico detallado de estas fases sustituidas mostró que la unión P-O sufre un debilitamiento que aumenta gradualmente con el aumento de la incorporación del cadmio.

15. Para obtener una visión más clara acerca de esta sustitución,

se realizó un estudio detallado de las estructuras y en particular de la distribución catiónica en esas fluoroapatitas mixtas de calcio y cadmio. Este estudio mostró una gradual contracción de la celda unitaria al incrementarse el contenido en cadmio, así como una distribución preferencial de los iones Cd(II) en los sitios de tipo II (notación de Wyckhoff h). Esta distribución no uniforme es seguramente la responsable del comportamiento de estas fases.

16. El estudio cristalográfico de estos materiales sirvió de paso para mostrar la potencialidad de este tipo de análisis de muestras policristalinas para obtener información estructural valiosa en sistemas de los cuales es difícil preparar monocristales.

17. La sustitución de Sr(II) por Ca(II) tanto en la fluoro- como en la hidroxiapatita, genera soluciones sólidas continuas en todo el rango de concentraciones. La presencia de Sr(II) produce también un debilitamiento del enlace P-O, aunque de magnitud mucho menor que el que ocasiona el Cd(II). De todas formas, en estas apatitas, el debilitamiento no varía linealmente con la concentración de Sr(II) incorporado, lo que permite sugerir la presencia de otros efectos adicionales.

18. En las hidroxiapatitas mixtas de Sr/Ca la fuerza de la unión (OH) aumenta levemente al aumentar el volumen de la celda unitaria, mostrando que la misma depende ante todo del tamaño de la celda y resulta, probablemente, escasamente afectada por las características del catión.

19. En forma inesperada la incorporación de Be(II) y Pb(II) en reemplazo de parte del Ca(II) en la fluoroapatita ocasiona un debilitamiento casi despreciable del enlace en los grupos PO_4^{3-} a pesar del conocido poder polarizante de ambos cationes sustituyentes. De todas formas, la incorporación de Be(II) parece tener algún tipo de efecto distorsivo sobre la estructura en su conjunto, como se manifiesta a través de las variaciones un tanto irregulares de los respectivos volúmenes de las celdas unitarias.

20. Muy interesante es el comportamiento del Mg(II) incorporado

a la fluoroapatita en lugar del Ca(II). En estos casos parece producirse una cierta compensación entre los efectos de tamaño y los de polarización lo que, en definitiva, hace que prácticamente tampoco resulte afectada la fuerza de la unión P-O.

21. En lo que respecta a la incorporación de cationes de transición divalentes, se ha observado, en general, una disminución de los volúmenes de las celdas con respecto a los de las apatitas de calcio puras, aunque los cambios a veces no están de acuerdo con lo que se espera a partir de los respectivos radios iónicos. También los espectros IR de estas fases sustituidas muestran pocos cambios respecto a la matriz original.

22. La incorporación de bajas cantidades de cationes de transición en la red de la cloroapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$, prácticamente no produce alteraciones en los parámetros de las celdas unitarias respectivas, mostrando que la cloroapatita en realidad no es un buen "modelo" para simular la fase inorgánica de los tejidos duros.

23. El comportamiento estructural y espectroscópico de las apatitas con cationes de transición sustituyendo parte del Ca(II) indica claramente que este tipo de iones seguramente no juega ningún papel estructural importante, sino que sólo afecta de alguna forma los equilibrios iónicos de los fluidos biológicos durante los procesos de mineralización o desmineralización.

24. Se muestra la utilidad y potencia de la espectroscopía Mössbauer de ^{119}Sn en el estudio de reacciones entre hidroxiapatita y diversas sales de Sn(II) en procesos que parecen ser importantes en relación con el bloqueo de caries dentales.

25. Se realizó un estudio detallado de una serie de fosfatos complejos de Sn(II) que eventualmente pueden generarse durante las aplicaciones tópicas de sales de Sn(II) sobre materiales dentarios. La caracterización röntgenográfica, vibracional y por espectroscopía Mössbauer sin duda será de gran utilidad para estudios posteriores acerca de estas reacciones y en la aclaración definitiva de sus mecanismos, tema acerca del cual no hay todavía ninguna claridad.

Stania B. Pettit

BIBLIOGRAFIA

1. W. van Aalst, I. den Hollander, W. J. A. M. Peterse y P. M. Wolff; *Acta Crystallogr.* B32, 47 (1976).
2. A. N. Akhavan-Niaki y R. Wallaey; *C. R. Acad. Sci.* 246D, 1556 (1958).
3. C. B. Baddiel y E. E. Berry; *Spectrochim. Acta* 22, 1407 (1966).
4. G. M. Bancroft y R. H. Platt; *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry* (Editado por H. J. Emeleus y A. G. Sharpe) 15, 59-258 (1972).
5. E. Banks y K. L. Jaunarajs; *Inorg. Chem.* 4, 78 (1965).
6. E. J. Baran; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 427, 131 (1976).
7. E. J. Baran; *Química Bioinorgánica*. En preparación.
8. E. J. Baran y P. J. Aymonino; *Anales Asoc. Quím. Argent.* 56, 11 (1968).
9. E. J. Baran y P. J. Aymonino; *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 390, 77 (1972).
10. E. J. Baran y P. J. Aymonino; *Z. Naturforsch.* 27b, 76 (1972).
11. E. J. Baran, P. J. Aymonino y A. Müller; *Z. Naturforsch.* 24b, 271 (1969).
12. E. J. Baran, I. L. Botto y P. J. Aymonino; *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 423, 280 (1976).
13. E. J. Baran y M. E. Escobar; *J. Phys. Chem. Solids* 40, 337 (1979).
14. E. J. Baran, M. E. Escobar, L. L. Fournier y R. R. Filgueira; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 472, 193 (1981).
15. E. J. Baran y A. E. Lavat; *Z. Naturforsch.* 37a, 380 (1982).
16. G. M. Begun, G. W. Beall, L. A. Boatner y W. J. Gregori; *J. Raman. Spect.* 11, 273 (1981).
17. A. F. Berndt; *J. Dent. Res.* 49, 638 (1970).
18. A. F. Berndt; *J. Dent. Res.* 51, 53 (1972).
19. A. F. Berndt y R. Lamberg; *Acta Crystallogr.* B27, 1092 (1971).
20. A. F. Berndt y J. M. Sylvester; *J. Appl. Crystallogr.* 5, 248 (1972).
21. A. Betts, N. C. Blumenthal y A. S. Posner; *J. Cryst. Growth* 53, 63 (1981).
22. S. Bhagavantam y T. Venkatarayudu; *Proc. Royal Soc.* 130A, 259 (1931).
23. S. Bhagavantam y T. Venkatarayudu; *Proc. Indian Acad. Sci.* 9A, 224 (1939).
24. N. C. Blumenthal, A. S. Posner y J. M. Holmer; *Mater. Res. Bull.* 7, 1181 (1972).
25. G. Bonel; *Ann. Chim.* 7, 65 (1972).
26. W. E. Brown, M. Mathew, M. S. Tung; *Progr. Cryst. Growth Charact.* 4, 59 (1981).

27. W. R. Busing y H. A. Levy; J. Chem. Phys. 26, 503 (1957).
28. W. R. Busing y H. W. Morgan; J. Chem. Phys. 28, 998 (1958).
29. A. C. Chapman y L. E. Thirlwell; Spectrochim. Acta, 20, 937 (1964).
30. R. L. Collin; J. Amer. Chem. Soc. 81, 5275 (1959).
31. R. Collins, W. Nebergall y H. Langer; J. Amer. Chem. Soc. 83, 3724 (1961).
32. C. K. Coogan; J. Chem. Phys. 43, 823 (1965).
33. D. T. Cromer y D. Liverman; J. Chem. Phys. 53, 1891 (1970).
34. D. T. Cromer y J. B. Mann; Acta Crystallogr. A24, 321 (1968).
35. M. J. Dallemagne y L. J. Richelle; "Biological Mineralization" (I. Zipkin, editor). J. Wiley, New York (1973).
36. P. Dihn y R. Klement; Z. Elektrochem. 48, 331 (1942).
37. J. D. Donaldson; Progress. Inorg. Chem. 8, 287 (1967).
38. J. D. Donaldson, J. F. Knifton, J. O'Donoghue y S. D. Ross; Spectrochim. Acta 22A, 1173 (1966).
39. J. D. Donaldson y Moser; J. Chem. Soc. 1960, 4000.
40. J. D. Donaldson y B. J. Senior; J. Chem. Soc. 1966A, 1796 (1966).
41. F. C. M. Driessens; Bull. Soc. Chim. Belges 89, 663 (1980).
42. J. C. Elliot; Calc. Tiss. Res. 3, 293 (1969).
43. G. Engel; Z. Anorg. Allgem. Chem. 362, 273 (1968).
44. G. Engel; Z. Anorg. Allgem. Chem. 378, 49 (1970).
45. M. E. Escobar y E. J. Baran; Z. Naturforsch. 35a, 1110 (1980).
46. M. E. Escobar y E. J. Baran; Monatsh. Chem. 113, 43 (1982).
47. T. G. Faulkner-Hudson; Vanadium: Toxicology and Biological Significance. Elsevier, Amsterdam, 1964.
48. F. Freund y R. M. Knobel; J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977, 1136.
49. B. O. Fowler; Inorg. Chem. 13, 194 (1974).
50. J. M. Friedt e Y. Llabador; Radioch. Radioanal. Lett. 9, 237 (1972).
51. P. García Fernández, P. F. González Díaz; Spectrochim. Acta 36A, 1069 (1980).
52. P. F. González Díaz y M. Santos; J. Solid State. Chem. 22, 193 (1977).
53. R. S. Halford; J. Chem. Phys. 14, 8 (1946).
54. G. E. Harrison, E. Lunsden, W. H. A. Raymond, A. Sutton, J. Boyd W. F. Neuman y H. C. Hodge; Arch. Biochem. Biophys. 80, 97 (1959).
55. M. Hata, K. Okada, S. Iwai, M. Akao y A. Aoki; Acta Crystallogr. B34, 3062 (1978).

56. E. Hayek y W. Stadlmann; *Angew. Chem.* 67, 327 (1955).
57. H. J. M. Heijligers, F. C. M. Driessens y R. M. H. Verbeeck; *Calcif. Tiss. Internat.* 29, 127 (1979).
58. H. J. M. Heijligers, R. M. H. Verbeeck y F. C. M. Driessens; *J. Inorg. Nucl. Chem.* 41, 763 (1979).
59. A. Hezel y S. D. Ross; *Spectrochim. Acta* 22, 1949 (1966).
60. A. Howie, W. Moser, R. G. Starks y F. W. D. Woodhams; *J. Chem. Soc.* 1973, 1478.
61. "International Tables for x-Ray Crystallography". Vol. I. Kynoch Press. Birmingham, 1961.
62. K. Jablozinski y W. Wieckowski; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 152, 207 (1926).
63. T. H. Jordan, L. W. Schoeder, B. Dickens y W. E. Brown; *Inorg. Chem.* 15, 1810 (1976).
64. T. H. Jordan, S. H. Y. Wei, S. H. Bromberger y J. C. King; *Arch. Oral Biol.* 16, 241 (1971).
65. M. Joseph, I. Gedalia y A. Fuks; *J. Dent. Res.* 56, 924 (1977).
66. M. I. Kay, R. A. Young y A. S. Posner; *Nature*, 204, 1050 (1964).
67. W. E. Klee y G. Engel; *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32, 1837 (1970).
68. R. Klement; *Naturwissenschaften* 27, 568 (1939).
69. K. G. König; *Helv. Odontol. Acta* 3, 39 (1959).
70. G. Krampitz y W. Witt; *Topics Curr. Chem.* 78, 59 (1979).
71. E. R. Kreidler y F. A. Hummel; *Amer. Mineral.* 55, 170 (1970).
72. D. J. Krutchkoff, T. H. Jordan, S. H. Y. Wei y W. D. Nordquist; *Arch. Oral Biol.* 17, 923 (1972).
73. R. Z. Le Geros; *Prog. Cryst. Growth Charact.* 4, 1 (1981).
74. J. K. Less y P. A. Flinn; *J. Chem. Physics* 48, 882 (1968).
75. D. H. Leverett, W. D. McHugh y O. E. Jensen; *J. Dental Res.* 60, 781 (1981).
76. S. R. Levitt, K. C. Blakeslee y R. A. Condrate; *Sr. Mém. Soc. Roy. Sci. Liege* 20, 121 (1970).
77. F. L. Losee y B. L. Adkins; *Nature* 219, 630 (1968).
78. P. E. Mackie, J. C. Elliott y R. A. Young; *Acta Crystallogr.* B28 1840 (1972).
79. P. E. Mackie y R. A. Young; *J. Solid State Chem.* 11, 319 (1974).
80. D. McConell; *Apatite: Its crystal chemistry, mineralogy, utilization, geologic and biologic occurrences.* Springer, New York, 1973.
81. N. T. McDevitt y W. L. Baun; *Spectrochim. Acta* 20, 799 (1964).
82. R. C. McDonald y K. Eriks; *Inorg. Chem.* 19, 1237 (1980).

83. G. C. Maiti y F. Freund; *J. Inorg. Nucl. Chem.* 43, 2633 (1981).
84. S. Manca, I. L. Botto y E. J. Baran; *Monatsh. Chem.* 111, 949 (1980).
85. M. Mathew, L. W. Shroeder y T. H. Jordan; *Acta Crystallogr.* B33, 1812 (1977).
86. N. Matsushima, M. Akiyama e Y. Terayama; *Jap. J. Appl. Phys.* 20, 699 (1981).
87. S. S. Mitra.; *Solid State Physics* 13, 1 (1962).
88. G. Montel, G. Bonel, J. Ch. Trombe, J. C. Heughebaert, Ch. Rey; *Pure Appl. Chem.* 52, 973 (1980).
89. G. Montel, G. Bonel, J. C. Heughebaert, J. C. Trombe, C. Rey; *J. Cryst. Growth* 53, 74 (1981).
90. A Müller. E. J. Baran y R. O. Carter; *Structure and Bonding* 26, 81 (1976).
91. K. Nakamoto; "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compunds" J. Wiley, New York, 1970.
92. S. Náray-Szabó; *Z. Kristallogr.* 75, 387 (1930).
93. G. H. Nancollas (Editor); *Biological Mineralization*, *J. Cryst. Growth* 53, 1-244 (1981).
94. K. G. Nelson y C. A. Bainbridge; *J. Dent. Res.* 52, 318 (1973).
95. W. D. Nordquist, D. J. Krutchkoff y S. H. Y. Wei; *Caries Res.* 11, 39 (1977).
96. Ei-Ichiro Ochiai; "Bioinorganic chemistry an introduction". Allyn and Bacon, Boston, Massachusetts (1977).
97. B. J. Orban ; *Oral histology and embriology* (4th. Edit.). C. V. Mosby Co., St. Louis, 1970.
98. L. E. Orgel; *J. Chem. Soc.* 1959, 3815.
99. F. S. Parker; *Applications of IR-Spectroscopy in Biochemistry, Biology and Medicine.* A. Hilger, London, 1971.
100. F. G. E. Pautard y R. J. P. Williams; *Chem. Brit.* 18, 188 (1982).
101. R. Perret y A. M. Bouillet; *Bull. Soc. Franc. Minér. Crist.* 98, 254 (1975).
102. A. S. Posner; *Physiol. Rev.* 49, 760 (1969).
103. A. S. Posner, F. Betts, N. C. Blumenthal; *Progr. Cryst. Growth Charact.* 3, 49 (1980).
104. A. S. Posner y A. F. Diorio; *Acta Crystallogr.* 11, 308 (1958).
105. J. S. Prener; *J. Electrochem. Soc.* 114, 77 (1967).
106. B.E. Rivero; Comunicación privada.
107. S. D. Ross; *Inorganic Infrared and Raman Spectra.* McGraw Hill, London, 1972.
108. O. Rygh; *Bull. Soc. Chim. Biol.* 31, 1403 (1949).
109. R. E. Rundle y D. H. Olson; *Inorg. Chem.* 3, 596 (1964).

110. E. Sabbioni y E. Marafante; *Bioinorg. Chem.* 9, 389 (1978).
111. H. S. Schaeken, R. M. H. Verbeeck, F. C. M. Driessens y H. P. Thun; *Bull. Soc. Chim. Belges* 84, 881 (1975).
112. T. R. Shearer, J. R. Johnson y D. J. de Sart; *J. Dent. Res.* 59, 1072 (1980).
113. G. M. Sheldrick; SHELX, Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, 1975.
114. H. Siebert; *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*. Springer Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, 1966.
115. T. J. B. Simons; *Nature* 289, 337 (1979).
116. A. E. Sobel, J. Cohen y B. Kramer; *Biochem. J.* 29, 2640 (1935).
117. E. Steger y W. Schmidt. *Ber. Bunsenges; Physik. Chem.* 68, 102 (1964).
118. K. Sudarsanan, P. E. Mackie y R. A. Young; *Mater. Res. Bull.* 7, 1331 (1972).
119. K. Sudarsanan y R. A. Young; *Acta Crystallogr.* B36, 1525 (1980).
120. K. Sudarsanan, R. A. Young y J. D. H. Donnay; *Acta Crystallogr.* B29, 808 (1973).
121. K. Sudarsanan, R. A. Young y A. J. C. Wilson; *Acta Crystallogr.* B33, 3136 (1977).
122. N. A. Talvitie y W. D. Wagner; *Arch. Industr. Hyg.* 9, 414 (1954).
123. P. Tarte; *Thèse d'Agregation de L'enseignement Supérieur*. Liège, 1965.
124. P. Tarte y J. Thelen; *Spectrochim. Acta* 28A, 5 (1972).
125. W. C. Thomas, E. D. Bird y A. Tomita; *J. Urol.* 90, 521 (1963).
126. Z. V. Vasileva, M. A. Litsarev y N. J. Organova; *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 118, 577 (1958). *C. A.* 52, 9875a (1958).
127. M. Andrés-Vergés, F. J. Higes y P. F. González Díaz; *J. Solid State Chem.* 33, 125 (1980).
128. S.H.Y. Wei y W. C. Forbes; *J. Dent. Res.* 48, 407 (1969).
129. P. E. Werner; *Ark. Kemi*, 31, 513 (1969).
130. D. R. Williams (Editor); *An Introduction to Bio-Inorganic Chemistry*, Ch. C. Thomas, Springfield, 1976.
131. A. J. C. Wilson, K. Sudarsanan y R. A. Young; *Acta Crystallogr.* B33, 3142 (1977).
132. W. Yellin y W. A. Cilley; *Spectrochim. Acta* 25A, 879 (1969).
133. R. A. Young y J. C. Elliot; *Arch. Oral Biol.* 11, 699 (1966).
134. H. H. Zachariasen; *Theory of x-ray diffraction in crystals*. J. Wiley, New York, 1945.

