

Kristallographisches und spektroskopisches Verhalten einiger gemischter Phosphat/Vanadat-Fluoroapatite

Crystallographic and Spectroscopic Behaviour of Some Mixed Phosphate/Vanadate Fluoroapatites

A. E. Lavat

Area de Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, 7400-Olavarría, Argentinien und

S. B. Etcheverry und E. J. Baran*

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

Z. Naturforsch. **41b**, 987–990 (1986); eingegangen am 15. April 1986

Mixed Apatites, Crystal Data, IR Spectra, Raman Spectra

Crystallographic data for mixed phosphate/vanadate fluoroapatites of the type $M_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x\text{F}_2$ (with $M = \text{Ca, Sr, Ba}$ and $x = 1-3$) have been obtained from X-ray powder data. The only structural effect observed is a continuous increase of unit cell dimensions with increased vanadate incorporation. The IR and Raman spectra show that the VO_4^{3-} incorporation has a negligible effect on the strength of the P–O bonds, although a small bond weakening for both tetrahedral oxoanions is observed as the unit cell volume increases. The results are comparable to those reported earlier for similar mixed hydroxyapatites and suggest that the fluoroapatite lattice can be considered as a good “model” for the vertebrate hard tissues.

Um weitere Einsicht über den Einbau von Vanadium in Knochenmineralien zu bekommen, haben wir vor kurzem einige Modelluntersuchungen an Hand des $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_2$ -Systems durchgeführt [1]. Dabei zeigte es sich, daß der Einbau des Vanadiums, in der Konzentration, in welcher dieses Metall in biologischen Systemen vorkommt, praktisch keinen Einfluß auf die makro- und mikroskopischen Struktureigenschaften dieser Modelle hat.

Um zu sehen, inwieweit sich das Verhalten dieses Systems auch in anderen Mischapatiten widerspiegelt, haben wir jetzt einige weitere Phosphat/Vanadat-Apatite dargestellt und röntgenographisch sowie schwingungsspektroskopisch untersucht.

Diese Untersuchung ist nicht nur vom biologischen, sondern auch vom geologischen Standpunkt von Interesse, da solche Vanadat-Substitutionen in Phosphatmineralen sehr oft vorkommen und weit verbreitet sind [2]. Es wurden folgende Reihen untersucht: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x\text{F}_2$, $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x\text{F}_2$, und $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x\text{F}_2$, in allen Fällen mit $x = 0, 1, 0, 1, 5, 2, 0$ und $3, 0$.

Die Pulverdiagramme aller untersuchten Phasen zeigten die für das Apatitgitter charakteristische Re-

flexabfolge, so daß man annehmen kann, daß auch diesen gemischten Fluoroapatiten die Raumgruppe $P6_3/m$ (C_{6h}^2 – Nr. 176) [3] zugeschrieben werden kann.

Weiterhin soll noch erwähnt werden, daß keiner der charakteristischen Apatitreflexe Aufspaltungsanzeichen aufweist, ein Verhalten, welches auf das Vorliegen ungestörter Strukturen hindeutet.

Die erhaltenen kristallographischen Daten sind in Tab. I zusammengestellt. Es lassen sich verschiedene Einzelheiten hervorheben:

- Mit zunehmendem Einbau des voluminösen VO_4^{3-} -Anions beobachtet man eine Zunahme der Gitterkonstanten sowie der Zellenvolumina.
- Beide Gitterkonstanten zeigen eine lineare Abhängigkeit von der Zusammensetzung, wobei sich diese Abhängigkeit im Falle der a -Gitterkonstante etwas stärker auswirkt.
- Die Werte der Gitterkonstanten ließen sich auch eindeutig auf diejenigen der entsprechenden reinen Vanadat-Fluoroapatite extrapolieren.

Dieses gesamte Verhalten zeigt deutlich, daß im untersuchten Bereich eine homogene Mischkristallbildung stattfindet. Im speziellen Fall des $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x\text{F}_2$ -Systems konnte vor kurzem gezeigt werden, daß sich die Mischkristallbildung über den ganzen Substitutionsbereich, also bis $x = 6$, erstreckt [4].

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

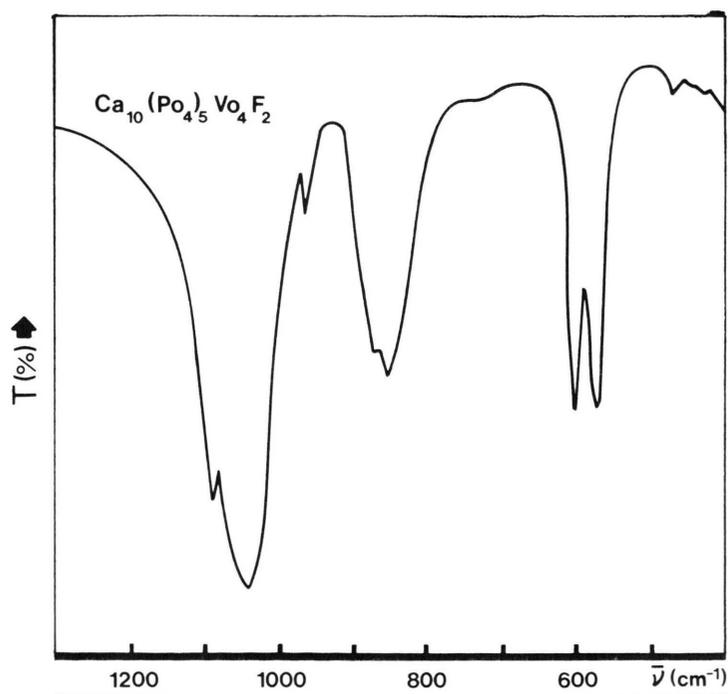
Phase	Gitterkonstanten		Vol. [\AA^3]	Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	
	<i>a</i> [\AA]	<i>c</i> [\AA]		exper.	berechn.
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	9,37(1)	6,88(1)	523,10	3,20	3,20
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5(\text{VO}_4)\text{F}_2$	9,41(1)	6,88(1)	527,58	3,22	3,24
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{4,5}(\text{VO}_4)_{1,5}\text{F}_2$	9,45(1)	6,91(1)	534,40	3,23	3,23
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{VO}_4)_2\text{F}_2$	9,51(1)	6,93(1)	542,76	3,21	3,21
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{VO}_4)_3\text{F}_2$	9,53(1)	6,94(1)	545,84	3,23	3,25
$\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	9,64(1)	7,20(1)	579,43	4,24	4,25
$\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_5(\text{VO}_4)\text{F}_2$	9,69(1)	7,20(1)	585,46	4,24	4,26
$\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_{4,5}(\text{VO}_4)_{1,5}\text{F}_2$	9,71(1)	7,22(1)	589,51	4,25	4,26
$\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{VO}_4)_2\text{F}_2$	9,74(1)	7,23(1)	593,98	4,25	4,26
$\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{VO}_4)_3\text{F}_2$	9,79(1)	7,25(1)	601,76	4,25	4,26
$\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	10,17(1)	7,73(1)	692,37	4,74	4,75
$\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_5(\text{VO}_4)\text{F}_2$	10,21(1)	7,74(1)	698,73	4,74	4,75
$\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_{4,5}(\text{VO}_4)_{1,5}\text{F}_2$	10,21(2)	7,75(1)	699,63	4,75	4,77
$\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{VO}_4)_2\text{F}_2$	10,25(2)	7,77(1)	706,95	4,75	4,74
$\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{VO}_4)_3\text{F}_2$	10,29(2)	7,78(2)	713,39	4,75	4,75

Tab. I. Kristallographische Daten der untersuchten Phosphat/Vanadat-Fluoroapatite.

Schwingungsspektren von reinen und gemischten Halogenapatiten wurden schon sehr oft untersucht und eingehend besprochen [5–10]. Deshalb kann hier auf eine ausführliche theoretische Einführung verzichtet werden. Es soll lediglich bemerkt werden, daß unter Annahme der Raumgruppe C_{6h}^2 sowohl die PO_4^{3-} - wie auch die VO_4^{3-} -Ionen Punktlagen der Symmetrie C_s besetzen. Somit werden alle Entartun-

gen, welche in den beiden „freien“ tetraedrischen Ionen vorliegen, aufgehoben und alle Schwingungen sind sowohl IR- wie auch Raman-aktiv.

Wie auch in anderen, früher untersuchten Apatitverbindungen verschiedenen Typs sind im vorliegenden Fall die IR-Spektren ziemlich einfach, und es werden gewöhnlich nicht alle erwarteten Banden bzw. Aufspaltungen beobachtet. Abb. 1

Abb. 1. IR-Spektrum von $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5(\text{VO}_4)\text{F}_2$.

zeigt als typisches Beispiel das IR-Spektrum von $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5(\text{VO}_4)\text{F}_2$. Alle anderen Spektren sind diesem sehr ähnlich.

Im Valenzschwingungsbereich zeigt sich die antisymmetrische PO_4^{3-} -Streckschwingung gewöhnlich als aufgespaltenes Dublett um $1090\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, und die entsprechende symmetrische Schwingung als schwache, aber gut definierte Bande bei etwa $970\text{--}930\text{ cm}^{-1}$. Die Vanadat-Streckschwingungen zeigen sich als eine ziemlich breite und schlecht strukturierte Bande, welche im Bereich zwischen $870\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ auftritt. Die Komponente bei höheren Wellenzahlen, die meist bloß als Schulter vorliegt, ist möglicherweise die symmetrische Valenzschwingung.

Im Bereich der Deformationsschwingungen liegt die antisymmetrische Deformation der Phosphat-Gruppen als starkes und gut definiertes Dublett um 600 cm^{-1} vor, während die symmetrische Deformation meist als sehr schwache Einzelbande bei ca. $440\text{--}470\text{ cm}^{-1}$ auftritt.

Für die Vanadat-Deformationen ist meistens nur eine einzelne Bande im Bereich zwischen $400\text{--}420\text{ cm}^{-1}$ zu erkennen; dabei soll aber daran erinnert werden, daß beide Deformationsschwingungen des VO_4^{3-} -Ions praktisch zusammenfallen [11–12].

Eine genaue Analyse der Bandenlagen zeigt, daß mit zunehmendem VO_4^{3-} -Einbau eine ständige Bandenverschiebung nach niederen Wellenzahlen stattfindet, welche vor allem im Valenzschwingungsbereich deutlicher zu erkennen ist. Diese Verschiebungen sind im Calcium-System etwas stärker ausgeprägt als in den anderen beiden Reihen. Es scheint also, daß die Substitution der Phosphat-Gruppen im kleineren Gitter eine stärkere spektroskopische Auswirkung mit sich bringt.

Tab. II. Lagen der symmetrischen Valenzschwingungen der PO_4^{3-} - und VO_4^{3-} -Gruppen in den $\text{M}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x\text{F}_2$ -Phasen (Werte in cm^{-1}).

M(II) = x	Calcium		Strontium		Barium	
	PO_4^{3-}	VO_4^{3-}	PO_4^{3-}	VO_4^{3-}	PO_4^{3-}	VO_4^{3-}
0,0	966,5	–	955,5	–	935,5	–
1,0	964,0	~886,0	952,5	860,0	933,5	844,0
1,5	963,0	886,0	951,0	~860,0	933,0	842,5
2,0	960,5	879,5	950,5	858,0	932,5	841,5
3,0	957,5	878,0	948,5	855,0	930,0	839,0
6,0*	–	850,0	–	842,0	–	830,0

* Vgl. Lit. [7].

Wegen der starken Bandenverbreiterung beider Anionenschwingungen im Streckschwingungsbereich und besonders wegen der Schwierigkeit, die Lage der symmetrischen Vanadat-Valenzschwingung genau festzulegen, erschienen die IR-Spektren nicht besonders geeignet, um quantitative Vergleiche über die Stärke der P–O- und V–O-Bindungen in diesen Gittern zu machen.

Dagegen erschienen für diesen Zweck die Raman-Spektren als geeigneter und ganz besonders die Untersuchung der Lagen der entsprechenden symmetrischen Valenzschwingungen, welche wir schon in vorangehenden Arbeiten für solche Vergleichszwecke mit Erfolg angewandt haben [13–16].

Abb. 2 zeigt einen Ausschnitt des Raman-Spektrums von $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_5(\text{VO}_4)\text{F}_2$, aus welchem man ersehen kann, daß die Raman-Linien, welche den symmetrischen Streckschwingungen zugeordnet werden können, sehr intensiv, scharf und deutlich hervortreten.

Die genaue Lage dieser beiden Linien ist in Tab. II zusammengestellt. Wie man deutlich ersehen kann, verschieben sich sowohl die Phosphat- wie

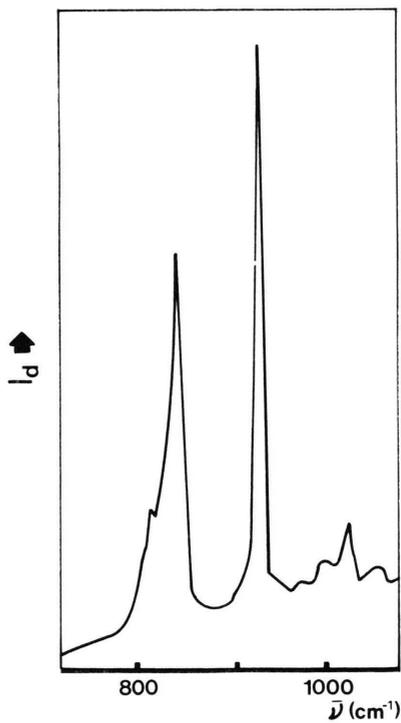


Abb. 2. Raman-Spektrum von $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_5(\text{VO}_4)\text{F}_2$ im Valenzschwingungsbereich.

auch die Vanadat-Schwingung mit zunehmendem Vanadat-Einbau nach niederen Wellenzahlen, und diese Verschiebung ist praktisch eine lineare Funktion der Zusammensetzung. Auch bei diesem Vergleich zeigt sich im Falle der Ca-Reihe die größte Abhängigkeit.

Die Tatsache, daß in allen drei Apatitreihen mit zunehmender Größe der Elementarzelle die symmetrischen Valenzschwingungen der Oxoanionen abnehmen, läßt sich einfach durch die Möglichkeit einer Zunahme der P–O- und V–O-Abstände bei Vergrößerung der Elementarzelle erklären.

Diese Untersuchung hat also deutlich gemacht, daß sich bei niederer Substitution von PO_4^{3-} durch VO_4^{3-} -Ionen das Calcium-Fluoroapatitgitter genau wie das entsprechende Hydroxylapatitgitter verhält. Dieses Ergebnis zeigt erneut, daß auch das $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ -Gitter als ein gutes „Modell“ für Untersuchung verschiedener Eigenschaften von Knochenmineralien darstellt (vgl. auch [17, 18]).

Experimentelles

Die untersuchten Apatite wurden durch Festkörperreaktionen geeigneter MCO_3 -, MF_2 -, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ - und V_2O_5 -Gemische dargestellt. Es wurde in Platin-Tiegeln an Luft gearbeitet, und die Maximaltemperatur betrug 1000°C . Die Erhitzungs-

dauer lag zwischen 8 und 12 h, mit mehrmaligen Unterbrechungen zur Zwischenverreibung der Reaktionsgemische.

Die Pulverdiagramme wurden mit einem Philips-Diffraktometer (Typ PW 1010) und Cu– K_α -Strahlung (Ni-Filter) aufgenommen. Als Eichsubstanz diente NaCl. Die Auswertung und Verfeinerung der Gitterkonstanten erfolgte mit einer modifizierten Form des Rechenprogramms PIRUM von Werner [19]. Die experimentellen Dichten wurden pyknometrisch aus Benzol, bei 25°C , bestimmt.

Die IR-Spektren wurden an KBr-Preßlingen der Festkörper mit einem Perkin-Elmer-580-B-Spektrophotometer erhalten. Die Raman-Spektren wurden mit einem Spex-Ramalog-Doppelmonochromator-Spektrometer aufgenommen, welcher mit einer SCAMP-Kontroll-Anlage ausgerüstet ist; zur Anregung diente die 514,5-nm-Linie eines Ar-Ionen-Lasers. Die Genauigkeit der Abmessung der symmetrischen Valenzschwingungen liegt bei $\pm 0,5\text{ cm}^{-1}$.

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des CONICET (Programa QUINOR) und der CIC-Provincia de Buenos Aires durchgeführt. Die Untersuchungen sind auch Teil eines speziellen Forschungsprogramms über die Chemie und Biochemie des Vanadins, welches mit Unterstützung der Stiftung „Volkswagenwerk“ entwickelt wird.

-
- [1] S. B. Etcheverry, M. C. Apella und E. J. Baran, *J. Inorg. Biochem.* **20**, 269 (1984).
 [2] C. S. Hurlbut (Jr.) und C. Klein, *Manual of Mineralogy*, 19th Edit., J. Wiley, New York 1977.
 [3] D. McConnell, *Apatite: Its Crystal Chemistry, Mineralogy, Utilization and Geologic and Biologic Occurrences*, Springer Verlag, Wien, New York 1973.
 [4] S. Nadir, J. L. Lacout, G. Montel und J. C. Trombe, *Ann. Chim.* **8**, 463 (1983).
 [5] S. R. Levitt, K. C. Blackeslee und R. A. Condrate (Sr.), *Mém. Soc. Roy. Sci. Liège* **20**, 121 (1970).
 [6] W. E. Klee und G. Engel, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **32**, 1837 (1970).
 [7] E. J. Baran und P. J. Aymonino, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **390**, 77 (1972).
 [8] B. O. Fowler, *Inorg. Chem.* **13**, 194 (1974).
 [9] E. J. Baran und M. C. Apella, *Rev. Chim. Minér.* **16**, 527 (1979).
 [10] S. G. Manca, I. L. Botto und E. J. Baran, *Monatsh. Chem.* **111**, 949 (1980).
 [11] A. Müller, E. J. Baran und P. J. Hendra, *Spectrochim. Acta* **25A**, 1654 (1969).
 [12] E. J. Baran, P. J. Aymonino und A. Müller, *J. Mol. Struct.* **11**, 453 (1972).
 [13] E. J. Baran und M. C. Apella, *J. Mol. Struct.* **61**, 203 (1980).
 [14] M. C. Apella, S. B. Etcheverry und E. J. Baran, *Z. Naturforsch.* **36b**, 1190 (1981).
 [15] M. C. Apella und E. J. Baran, *Z. Chem.* **23**, 187 (1983).
 [16] M. C. Apella und E. J. Baran, *Z. Naturforsch.* **39b**, 449 (1984).
 [17] M. C. Apella, Dissertation, Universidad Nacional de La Plata, 1983.
 [18] M. C. Apella und E. J. Baran, *Z. Naturforsch.* **34b**, 1124 (1979).
 [19] P. E. Werner, *Ark. Kemi* **31**, 513 (1969).