

## Infrarotspektroskopische und röntgenographische Untersuchungen von Bleihydroxylapatit, Bleioxapatit und Bleialkaliapatiten

G. ENGEL\*

*Institut für Kristallographie der Universität (TH) Karlsruhe, Germany*

Received May 19, 1972

The infrared spectra of lead hydroxyapatite  $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , oxyapatite  $Pb_{10}(PO_4)_6O$ , and the lead alkaliapatites  $Pb_8M_2(PO_4)_6$  ( $M = Na, K, Rb, Tl$ ) were investigated down to  $200\text{ cm}^{-1}$ . There are significant differences between all these spectra. In the hydroxy- and oxyapatite spectrum one band is ascribed to the translational motion of the  $OH^-$  and  $O^{2-}$  ions, respectively. The thermal dependance of the dehydration of hydroxy to oxyapatite was studied by X-ray methods, both compounds forming a solid solution. The heat of decomposition of hydroxyapatite was found to be  $\Delta H = 5\text{ kcal/mole}$ . Moreover, complete miscibilities could be shown to exist in the systems  $Pb_8Na_2(PO_4)_6/Pb_{10}(PO_4)_6O$  and  $Pb_8Na_2(PO_4)_6/Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , respectively.

### Einleitung

In zwei früheren Arbeiten (1, 2) wurde über die Infrarotspektren der Schwingungen des  $PO_4^-$ -Ions bzw. des  $OH^-$ -Ions in einer Reihe von Apatiten berichtet, darunter auch in Bleihydroxylapatiten. In der vorliegenden Arbeit wurden weitere Untersuchungen an verschiedenen Bleiphosphatapatiten und ihren Beziehungen zueinander durchgeführt. Beispielsweise wird der Bleihydroxylapatit relativ leicht zum Oxyapatit dehydratisiert. Eine andere Möglichkeit besteht darin, daß bei Fällung aus wäßriger Lösung unter Umständen Alkalimetalle in Bleiapatite eingebaut werden. Die vorliegende Publikation befaßt sich mit den im Titel angegebenen, wohlkristallisierten, thermisch oder hydrothermal synthetisierten Verbindungen. Aus Lösungen gefällte, feinteilige Bleiphosphate mit Apatitstruktur werden in einer nachfolgenden Arbeit (3) behandelt. Derartige Untersuchungen erscheinen auch im Hinblick auf die isomorphe Substituierbarkeit des Calciums im Knochenapatit durch Blei von Interesse.

### Die Struktur der Apatite

Unter Apatit im engeren Sinne versteht man den Calciumfluorapatit  $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ . Seine

\* Present address: Fachhochschule Aalen, 708 Aalen, Postfach 1728, Germany.

Struktur und auch die des Calciumhydroxylapatits  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  wurden genauer untersucht (4-7, 8, 9). Die hexagonale Raumgruppe ist  $P6_3/m$ . Die Fluoridionen liegen in Kanälen entlang den  $6_3$ -Achsen auf Spiegelebenen in  $00\frac{1}{4}$  und  $00\frac{3}{4}$ . Sie sind jeweils von 3 CaI-Ionen umgeben, die sich auch auf den Spiegelebenen befinden und ein gleichseitiges Dreieck bilden. Auf diesen Spiegelebenen liegen außerdem noch die P-Atome der leicht verzerrten  $PO_4^-$ -Tetraeder. Die vier CaI-Atome sind in der Elementarzelle auf den dreizähligen Achsen angeordnet. Bei  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  liegen die OH-Gruppen ebenfalls in den Kanälen. Dabei sind die O-Atome aber um rund  $0.3\text{ \AA}$  von den Spiegelebenen entfernt. Die erfolgreiche Verfeinerung dieser Struktur (9) in  $P6_3/m$  zeigt, daß nicht alle OH-Ionen in den Kanälen gleich orientiert sein können, sondern daß sich die Sequenz ... OH OH OH ... in irgendeiner Weise umkehren muß, siehe auch (2). Die genaue Lage der OH-Ionen in anderen Hydroxylapatiten, darunter auch im Bleihydroxylapatit  $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  (im folgenden hier mit HOA abgekürzt) sind bis jetzt nicht bekannt.

Die von Merker und Wondratschek (10) dargestellten Bleialkaliapatite haben die strukturelle Formel  $Pb_8M_2(PO_4)_6\Box_2$ , wobei  $M = Na, K, Rb, Tl$  (Abkürzung Na A usw.). Das Zeichen  $\Box$  bedeutet eine Lücke, die in den üblichen Apa-

titen durch Halogenid- oder OH-Ionen besetzt ist. Bei diesen Verbindungen sind die Alkaliionen M wahrscheinlich statistisch unter den (restlichen) PbI-Ionen verteilt. Bei Bleioxyapatit  $Pb_{10}(PO_4)_6O$  (abgekürzt OA) ist die Hälfte der Halogenidlagen unbesetzt (11, 12). Unter Berücksichtigung von Röntgenzwischenreflexen verdoppelt sich die normale  $c$ -Konstante. Seine Raumgruppe ist nicht  $P6_3/m$ , sondern vermutlich  $P\bar{6}$ . Diese Eigenarten wurden durch eine geordnete Verteilung der  $O^{2-}$ -Ionen in den Kanälen gedeutet (12), die paarweise die Positionen 00z mit  $z$  nahe 0 und  $\frac{1}{2}$  besetzen, während  $\langle 001 \rangle$  und  $\langle 001.5 \rangle$  unbesetzt bleiben ( $z$  in Einheiten der einfachen  $c$ -Konstante).

### Auswahlregeln für die Infrarotspektren

Die Auswahlregeln für Schwingungen in Apatiten mit der Raumgruppe  $P6_3/m$  wurden unter Anwendung der Faktorgruppenanalyse (13, 14) von Klee (15) aufgestellt. Danach gibt es neun infrarotaktive innere Schwingungen der  $PO_4$ -Gruppen, und zwar gehören  $\nu_1, \nu_{2a}, \nu_{3a}, \nu_{3b}, \nu_{4a}, \nu_{4b}$  zur Rasse  $E_1$  und  $\nu_{2b}, \nu_{3c}, \nu_{4c}$  zur Rasse A. Hierbei ist die Faktorgruppe  $6/m$  anzuwenden. Die benutzte Nomenklatur zeigt an, wie die verschiedenen Schwingungen  $\nu_{ix}$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ ;  $x = -, a, b$ , oder  $c$ ) aus den Schwingungen  $\nu_{1...4}$  (13) eines isolierten  $PO_4$ -Tetraeders mit der Symmetrie  $\bar{4}3m$  hervorgehen (1, 13). Die obigen Auswahlregeln werden hier auch auf den Bleihydroxylapatit angewandt. Sie gelten auch im Falle der Bleialkaliapatite, da sich durch die Nichtbesetzung der Halogenlagen lediglich die Anzahl der sogenannten äußeren oder Gitterschwingungen ändert.

Bei Bleioxyapatit muß beachtet werden, daß im Falle des Vorliegens der Raumgruppe  $P\bar{6}$  in der Zelle 6  $PO_4$ -Gruppen die Lagesymmetrie m und 6  $PO_4$ -Gruppen die Lagesymmetrie 1 besitzen. Die Analyse mit der Faktorgruppe  $\bar{6}$  ergibt für die erstgenannten, daß aus jeder der neun obengenannten Komponenten zwei infrarotaktive Schwingungen entstehen ( $\nu_{ix}$  und  $\nu'_{ix}$ ), und zwar gehören  $\nu_1, \nu_{2a}, \nu_{3a}, \nu_{3b}, \nu_{4a}, \nu_{4b}$  sowie  $\nu'_1, \nu'_{2a}$  usw. zur Rasse  $E'$  (IR, Raman), während  $\nu_{2b}, \nu_{3c}, \nu_{4c}$  sowie  $\nu'_{2b}$  usw. zu  $A''$  (IR) gehören. Für die  $PO_4$ -Gruppen mit der Lagesymmetrie 1 entsteht aus jeder Komponente eine Schwingung ( $\nu''_{ix}$ ) der Rasse  $E'$  und eine ( $\nu'''_{ix}$ ) der Rasse  $A''$ . Im Prinzip besitzt also der Oxyapatit als Folge der Symmetrieverminderung ein wesentlich komplizierteres Spektrum, da aus jeder  $PO_4$ -Bande

der normalen Apatite vier Banden entstehen können. Da Pulverspektren keine genauere Zuordnung erlauben, wurde auch bei Oxyapatit die einfache Nomenklatur angewandt.

### Experimentelle Methoden

HOA wurde nach einem bereits beschriebenen Verfahren (16) durch Hydrothermalsynthese aus OA dargestellt. Der inkongruent schmelzende Oxyapatit kann durch Festkörperreaktion zwischen PbO und  $(NH_4)_2HPO_4$  (Endtemperatur 900°C) oder durch rasches Abkühlen seiner Schmelze erhalten werden (11). Die Synthese der Bleialkaliapatite mit  $M = Na, K, Rb$  erfolgte entsprechend unter Verwendung der Alkalinitrate.  $Pb_8Tl_2(PO_4)_6$  wurde durch rasches Abkühlen der Schmelze von  $Pb_3(PO_4)_2$  und  $Tl_3PO_4$  gewonnen (10). Die Mischkristalle zwischen HOA und NaA der Formel  $Pb_{10-x}Na_x(PO_4)_6(OH)_{2-x}$  ( $x \leq 2$ ) wurden in zwei Stufen dargestellt. Durch Festkörperreaktionen bei 900°C wurden zunächst die Mischkristalle zwischen NaA und OA gebildet, und zwar im Abstand von  $16\frac{2}{3}$  Molprozent. In der zweiten Stufe wurde deren Anteil an OA in HOA umgewandelt, wobei die gleiche Anordnung wie für die Untersuchung des Gleichgewichts zwischen HOA und OA benutzt wurde. Hierbei wurde die Substanz in einem Rohofen bei bestimmten Temperaturen einem Stickstoffstrom ausgesetzt, der mit Wasserdampf gesättigt war. Die Sättigung erfolgte beim Durchlaufen von zwei Waschflaschen mit Fritten, die mit Wasser von 20°C gefüllt waren ( $H_2O$ -Partialdruck: 18 Torr). Ein Verschieben des Platinschiffchens in die kalte Zone des Ofens erlaubte es, die Mischkristalle von der vorgegebenen konstanten Gleichgewichtstemperatur abzuschrecken und auch zwischenzeitlich homogen zu pulverisieren. Die angewandte Dauer für die Einstellung des Hydratationsgleichgewichts betrug 24 Stunden. Im Falle der präparativen Darstellung der Mischkristalle zwischen NaA und HOA wurde zuerst bei 550°C, dann bei 350°C gespült, worauf man langsam im Gasstrom auskühlen ließ. Die röntgenographische Untersuchung erfolgte mittels der AEG-Guinier-Kammer mit  $CuK\alpha_1$ -Strahlung. Als Eichsubstanz diente Silicium. Die genauen Gitterkonstanten wurden aus etwa 20 Linien des Apatits mit Hilfe eines Verfeinerungsprogramms (17) ermittelt. Die IR-Methoden (Perkin-Elmer-Gerät 225) wurden bereits beschrieben (1, 2). Bei sehr schwachen OH-

Valenzbanden mußte die Apatitmenge in der Nujol-Polyäthylenverreibung auf ca. 50 mg erhöht werden. Die übrigen Banden wurden unter Verwendung von RbJ-Preßlingen aufgenommen.

## Ergebnisse und Diskussion

### A. Bleihydroxylapatit

Ein Ausschnitt aus dem IR-Spektrum wird in Abb. 1a gezeigt. Die Lage der Banden sowie ihre Zuordnung ist in Tab. I angegeben. Die Zuordnung konnte zum Teil von den früheren Arbeiten (1, 2) übernommen werden; bei einigen Zahlenwerten ergaben sich geringfügige Änderungen. Eine Neuordnung ergab sich für die bei 549  $\text{cm}^{-1}$  liegende schwache Schulter, von der vermutet worden war, daß sie der Librations-schwingung des OH-Ion entsprechen könnte (2). Die Lage und höhere Intensität dieser Bande in den Alkaliapatiten (s.u.) und auch in den gefällten Apatiten (3) zeigte aber, daß es sich um eine Komponente von  $\nu_4$  handeln muß, und zwar um  $\nu_{4b}$ , falls sich die von Klee (15) an  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  mit fallender Wellenzahl beobachtete Folge der Schwingungen nicht umkehrt. Zusätzlich wurde die in HOA sehr schwache Bande bei 427  $\text{cm}^{-1}$  gefunden, die den Komponenten oder einer Komponente von  $\nu_2$  zuzuschreiben ist. Die bei

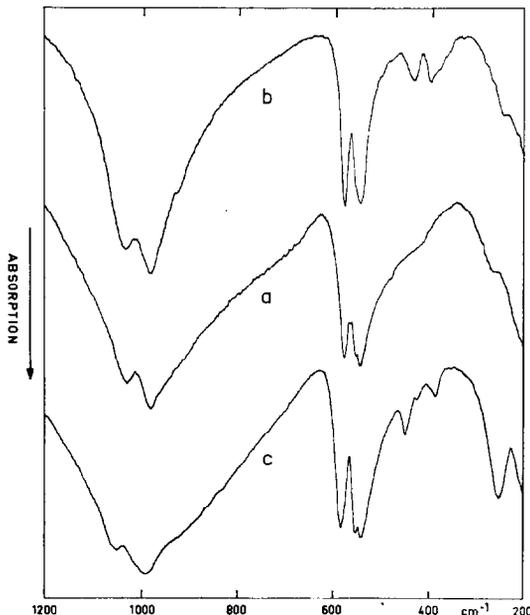


ABB. 1. Infrarotspektren von Bleiapatiten. (a)  $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ; (b)  $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ ; (c)  $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$ .

TABELLE I

INFRAROTBANDEN ( $\text{cm}^{-1}$ ) VON BLEIHYDROXYLAPATIT (HOA) UND BLEIOXYAPATIT (OA)<sup>a</sup>

HOA	OA	Zuordnung
3559 ss	3560 ss <sup>b</sup>	OH-Valenzschwingung
1029 st	1028 st	
979 st	979 sst	$\nu_{3a}, \nu_{3b}$
—	921 sch	$\nu_1$
572 st	572 st	$\nu_{4a}$
549 sch	549 sch	$\nu_{4b}$
539 st	538 st	$\nu_{4c}$
~427 ss	428 m	$\nu_2$
—	393 m	Translation von $\text{O}^{2-}$
262 sch	—	Translation von $\text{OH}^-$
—	241 m	Gitterschwingung

<sup>a</sup> Intensitätsbezeichnungen: ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark; sch = Schulter.

<sup>b</sup> Siehe Textteil C. bezüglich eines geringen OH-Gehaltes im Oxyapatit.

262  $\text{cm}^{-1}$  auftretende Schulter gehört einer translatorischen Gitterschwingung an, und zwar der Bewegung des OH-Ions als Gesamteinheit längs der *c*-Achse in den Kanälen der Struktur. Diese Schwingung aller OH-Ionen erfolgt in Phase und besitzt in der Faktorgruppe  $6/m$  die Symmetrierasse A. Die Zuordnung wird durch folgende Tatsachen gerechtfertigt:

1. Im deuterierten Apatit  $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OD})_2$  liegt die Schulter bei 253  $\text{cm}^{-1}$ . Der Quotient  $\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}} = 1.036$  ist gut verträglich mit dem theoretischen Wert  $(m_{\text{OD}}/m_{\text{OH}})^{1/2} = 1.029$ .
2. Im Fluorapatit  $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  ist die Bande zu 242  $\text{cm}^{-1}$  verschoben.
3. Bei wasserarmen Mischkristallen zwischen OA und HOA fehlt die Bande.

In Abb. 2 ist für einige Hydroxylapatite (18) die Wellenzahl dieser OH-Translationsschwingung gegen das Atomgewicht des Kations aufgetragen. Die Werte für die Erdalkaliverbindungen stehen in sehr guter Übereinstimmung mit den Resultaten von Fowler (15). Man sieht, daß die Werte für Pb und Cd auf einer anderen Kurve liegen als für Ca, Sr und Ba. Die höheren Frequenzen im ersteren Falle bedeuten eine stärkere Fixierung der OH-Gruppe in ihrer Gleichgewichtslage. Ein entsprechendes Verhalten von Pb sowie Cd wird auch bei den OH-Valenz- und Librations-schwingungen beobachtet

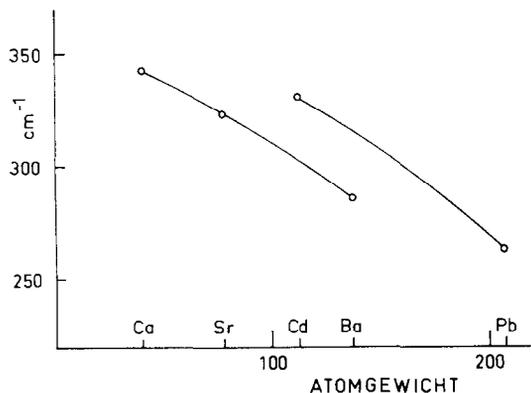


ABB. 2. Translationsschwingung des OH⁻-Ions (cm⁻¹) in verschiedenen Hydroxylapatiten.

(2), sowie bei den PO<sub>4</sub>-Schwingungen von Chlor- und Bromapatiten (1). Diese Erscheinungen dürften auf die verstärkte Tendenz von Pb und Cd zur Ausbildung von kovalenten oder Komplexbindungen zurückzuführen sein, verglichen mit den Erdalkalien (20).

### B. Bleioxyapatit

Siehe Abb. 1b und Tab. II. Das Spektrum im Bereich von 1200–500 cm⁻¹ ähnelt sehr dem von HOA, außer der deutlichen Schulter bei 921 cm⁻¹, die aufgrund sonstiger Ergebnisse (1, 15) einer oder mehreren Komponenten von ν<sub>1</sub> zuzuschreiben ist. Im Bereich unterhalb von 500 cm⁻¹ bestehen wesentliche Unterschiede. Die mittelstarke Bande bei 428 cm⁻¹ entspricht der in HOA sehr schwachen ν<sub>2</sub>-Bande. Diese Vergrößerung der Intensitäten von ν<sub>1</sub> und ν<sub>2</sub> ent-

TABELLE II

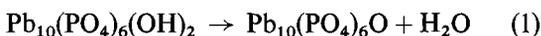
TEMPERATUREN, GITTERKONSTANTEN, ZERSETZUNGS-  
GRADE α UND GLEICHGEWICHTSKONSTANTEN K FÜR DIE  
DEHYDRATION VON MISCHKRYSTALLEN ZWISCHEN  
BLEIHYDROXYLAPATIT (HOA) UND BLEIOXYAPATIT (OH)  
FÜR p<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 18 TORR

Temperatur (°C)	a(Å)	c(Å)	α	K
— (hydrotherm. HOA)	9.879	7.434	0	—
240	9.875	7.432	0.07	0.07
290	9.870	7.428	0.15	0.18
400	9.860	7.421	0.32	0.46
600	9.856	7.418	0.38	0.62
800	9.848	2 × 7.422	0.52	1.07
— (OA aus Schmelze)	9.826	2 × 7.431	0.90	—

spricht der niedrigeren Symmetrie des OA. Eine weitere, bei HOA nicht existierende Bande mit einem Maximum bei 393 cm⁻¹ ist allem Anschein nach der translatorischen Schwingung der O<sup>2-</sup>-Ionen mit der Symmetrierasse A'' in der Faktorgruppe  $\bar{6}$  zuzuordnen. Sie entspricht somit der in HOA bei 262 cm⁻¹ liegenden Bande. Die höhere Frequenz erklärt sich aus der doppelten Ladung von O<sup>2-</sup>, verglichen mit OH⁻. Eine Stütze für die Richtigkeit der Zuordnung dieser Bande bei OA ist auch ihr Verhalten in Mischkristallen zwischen HOA und OA, siehe C. Das zu Vergleichszwecken aufgenommene Spektrum des Strontiumoxyapatits Sr<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O (21, 22) zeigt diese Bande bei 398 cm⁻¹, während die im betreffenden Hydroxylapatit bei 323 cm⁻¹ liegende, sehr intensive OH-Translationsbande gleichfalls verschwunden ist. Bezüglich eines gewissen OH-Gehaltes im OA siehe C.

### C. Das System Pb<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>-Pb<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O

Wie die Untersuchungen ergaben, bildet der nach der Gleichung



entstandene OA mit HOA Mischkristalle. In diesem Falle liegt eine einzige feste Phase vor, charakterisiert durch den Zersetzungsgrad α, der den Molenbruch an OA im Mischkristall angibt:

$$\alpha = X_{\text{OA}} = \frac{\text{OA}}{\text{OA} + \text{HOA}}$$

Hierbei bedeuten OA usw. die betreffenden Molzahlen. Daneben kommt als zweite Phase noch die Gasphase vor, charakterisiert durch einen bestimmten Partialdruck des Wasserdampfes p<sub>H<sub>2</sub>O</sub>. Da das System zwei Phasen und zwei unabhängige Bestandteile besitzt (z.B. OA und H<sub>2</sub>O), hat es nach dem Phasengesetz zwei Freiheitsgrade. In der benutzten Versuchsanordnung ist p<sub>H<sub>2</sub>O</sub> festgelegt (= 18 Torr). Zu jeder gewählten Temperatur gehört somit eindeutig ein bestimmter Zersetzungsgrad und umgekehrt. Für die Gleichgewichtskonstante der Zersetzungsreaktion (1) gilt

$$K' = \frac{\text{OA} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{HOA}} = \frac{\alpha}{1 - \alpha} p_{\text{H}_2\text{O}}$$

da p<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = const, wird es in die Konstante hineingenommen.

$$\frac{K'}{p_{\text{H}_2\text{O}}} = K = \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

Die Temperaturabhängigkeit von  $K$  ergibt sich durch Integration der Van t'Hoff'schen Reaktionsisobare.

$$\log K = -\frac{\Delta H}{4.574T} + C$$

wobei  $\Delta H$  die Reaktionsenthalpie, also die Zersetzungswärme ist.  $C$  ist die Integrationskonstante. Die Temperaturabhängigkeit von  $\Delta H$  ist in erster Näherung zu vernachlässigen, da sich die spezifischen Wärmen auf beiden Seiten von Gleichung (1) ungefähr kompensieren sollten. Zur Ermittlung der zu verschiedenen Temperaturen  $T$  gehörende  $\alpha$  wurden die jeweiligen Gitterkonstanten ermittelt (Tab. II). Die für reinen, hydrothermal dargestellten HOA angegebenen Werte bedeuten eine kleine Korrektur gegenüber früher (16). Die Tab. II zeigt, daß sich die Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  während der Zersetzung unterschiedlich verhalten:  $a$  fällt monoton ab, während  $c$  interessanterweise ein Minimum durchläuft. Wegen dieses Verhaltens wurden die Zersetzungsgrade  $\alpha$  lediglich aus den  $a$ -Gitterkonstanten unter Voraussetzung einer linearen Abhängigkeit ermittelt. Für den aus der Schmelze gewonnenen OA wurde  $\alpha = 0.9$  angenommen, s.u. Aus diesen Gründen stellt das erhaltene  $\Delta H$  nur einen Näherungswert dar. In Abb. 3 ist gemäß Gleichung (2)  $\log K$  gegen die reziproke absolute Temperatur aufgetragen. Es ergibt sich tatsächlich eine annähernd lineare Abhängigkeit. Die Werte für 290 und 240°C wurden nicht durch Bewässern des OA gewonnen, sondern ausgehend von reinem HOA, der im  $N_2$ - $H_2O$ -Gasstrom behandelt wurde. Der Grund lag in der Erwartung, bei den niedrigen Temperaturen auf diese Art eher den Gleichgewichtswert von  $\alpha$  zu erreichen, als wenn man von stärker entwässerten Mischkristallen ausgeht. Bei diesen Versuchen wurden nämlich Erscheinungen beobachtet, die zeigen, daß unterhalb 400°C die Einstellung des Gleichgewichts nicht gleichmäßig erfolgt. Beim Entwässern von reinem HOA zeigt sich bei 350°C eine deutliche Aufspaltung der Röntgenlinien im Sinne zweier Apatite von etwas unterschiedlicher Zusammensetzung. Bei 300°C beobachtet man bereits eine merkliche Verbreiterung der Linien. Auch beim Bewässern der wasserärmeren Produkte wurden derartige Linienverdoppelungen beobachtet. Die Gründe sind wahrscheinlich kinetischer Art. Vermutlich erfolgt die Be- und Entwässerung innerhalb eines Kristallits unregelmäßig, da bei den tiefen

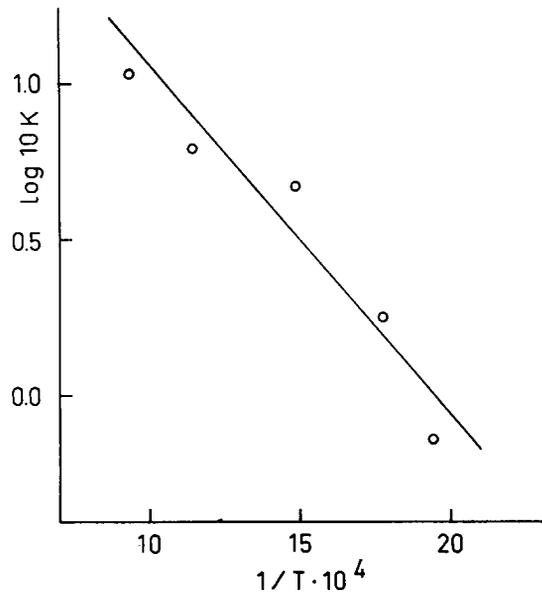


ABB. 3. Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante für die Dehydratation von Mischkristallen zwischen Bleihydroxylapatit und Bleioxyapatit.

Temperaturen die Diffusion der  $H_2O$ - bzw.  $OH$ -Gruppen durch die Grenzfläche oder im Kristall stark gehemmt ist. Ähnliche Erscheinungen wurden von Vogel (23) bei  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  beobachtet, dort allerdings als Folge der größeren thermischen Beständigkeit bei 1200°C. Außer kinetischen Ursachen käme als Erklärungsmöglichkeit für die Unregelmäßigkeiten noch die Existenz einer Mischungslücke zwischen HOA und OA im betreffenden Gebiet ( $\alpha = 0.15$  bis 0.35) in Frage. Jedoch zeigt ein zu Vergleichszwecken im System  $Pb_{10}(PO_4)_6F_2$ -OA für  $X_{OA} = 0.25$  durchgeführter Temperaturversuch das Vorliegen eines homogenen Mischkristalls. Dieses Resultat steht im Gegensatz zu Beobachtungen von Wondratschek (12) an erstarrten Schmelzen. Die röntgenographischen Pulveruntersuchungen führen somit zu dem Schluß, daß zwischen HOA und OA unter den vorliegenden Druck- und Temperaturbedingungen eine Mischungsreihe vorliegt, wobei man über die Existenz eines völlig wasserfreien OA noch nichts weiß, s.u. Da HOA der Raumgruppe  $P6_3/m$  angehört und OA vermutlich zu  $P\bar{6}$ , muß der Übergang zwischen den Endgliedern über ein Gebiet mit mehr oder weniger großen Fehlordnung der  $O^{2-}$  bzw.  $OH^-$ -Ionen erfolgen. Derartige Strukturanomalien sind bei Apatiten auch sonst bekannt (7, 20, 24). Die Zwischenreflexe, die für OA charakteristisch sind, können

auf den Pulverdiagrammen der Mischkristalle ab  $\alpha > 0.4$  beobachtet werden.

Aus der Steigung der Geraden in Abb. 3 ergibt sich als Zersetzungswärme

$$\Delta H = 5 \text{ kcal/Mol.}$$

Dieser niedrige Wert zeigt, daß HOA nur eine wenig höhere Gitterenergie besitzt als OA. Bewässerungsversuche von Schwarz (25) an bestimmten Silicatapatiten, nämlich  $\text{La}_{83}\text{-(SiO}_4)_6\text{O}$  und  $\text{Sr}_4\text{La}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}$ , sprechen dafür, daß in diesen Fällen die Oxyapatite sogar stabiler sind als die Hydroxylapatite. Für  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , dessen Zersetzung erst oberhalb von  $1200^\circ\text{C}$  merklich ist, wurde von Vogel eine Zersetzungsenthalpie von 20 kcal/mole gefunden.

**Infrarotuntersuchungen.** Die OH-Valenzschwingungsfrequenz verändert mit steigendem  $\alpha$  ihren Wert nur unmerklich. Für reinen HOA wurden  $3659 \text{ cm}^{-1}$  gemessen, für den aus der Schmelze erhaltenen "Oxyapatit"  $3660 \text{ cm}^{-1}$ . Das Auftreten der OH-Bande zeigt, daß dieser OA noch eine gewisse Anzahl an OH-Gruppen enthalten muß. Das ist nicht verwunderlich, da nach obigen Resultaten die Dehydratation von HOA eine Gleichgewichtsreaktion ist. Der OH-Gehalt steht auch in Übereinstimmung mit der von Merker und Wondratschek (11) beobachteten Gewichtszunahme beim Erschmelzen von OA aus  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  und  $\text{PbO}$ . Aufgrund dieser Gewichtszunahmen und der Intensität der OH-Bande kann für den erschmolzenen OA ein  $\alpha \approx 0.9$  abgeschätzt werden. Dieser Wert liegt der oben genannten Ermittlung der Zersetzungsgrade aus den  $a$ -Konstanten zugrunde. Völlig reiner OA ist prinzipiell nur bei Anschluß von  $\text{H}_2\text{O}$  im Hochvakuum zu erhalten. Bei Calciumhydroxylapatit ergaben die Untersuchungen von Trömel (26), Bauer (22) sowie Vogel (23), daß bei Zersetzungsgraden über 80% die Apatitstruktur zusammenbricht. Möglicherweise ist auch bei Bleioxyapatit ein geringer OH-Gehalt für die Stabilität der Struktur wesentlich (11).

Die Konstanz der OH-Frequenz erlaubt die Aussage, daß in HOA keine Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den OH-Gruppen auftreten, in Übereinstimmung mit (2). Wären solche Bindungen vorhanden, so müßten sie bei weitgehender Entwässerung gelöst werden, falls man nicht eine (unwahrscheinliche) Clusterbildung der restlichen OH-Gruppen annimmt. Beim Lösen der Brückenbindungen sollte die OH-Frequenz beträchtlich ansteigen. Wegen dem

Nichtvorliegen von Wasserstoffbrückenbindungen kann man daher eine vom Zersetzungsgrad  $\alpha$  annähernd unabhängige Zersetzungswärme  $\Delta H$  erwarten, was oben stillschweigend geschah. Die Intensität der  $\text{O}^{2-}$ -Translationsbande verändert sich entsprechend dem Gehalt an OA im Mischkristall. Außerdem beobachtet man eine gewisse Lageänderung. Die Bande liegt im 90%-igen OA bei  $393 \text{ cm}^{-1}$  und verschiebt sich bei Proben, die durch langsames Abkühlen in  $\text{N}_2\text{-H}_2\text{O}$  weitgehend in HOA überführt wurden, zu etwa  $360 \text{ cm}^{-1}$ , wobei sich ihre Intensität stark vermindert. Dafür taucht bei  $262 \text{ cm}^{-1}$  die Schulter auf, die der Translationschwingung der OH-Gruppe entspricht.

*D. Bleialkaliapatite  $\text{Pb}_8\text{M}_2(\text{PO}_4)_6$  mit  $M = \text{Na, K, Rb, Tl}$*

Das IR-Spektrum von  $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$  (NaA) ist in Abb. 2c abgebildet. In Tab. II ist für NaA und KA die Zuordnung der Banden angegeben, in Tab. III für RbA und TlA. Unterschiede gegenüber HOA treten besonders im Bereich der

TABELLE III  
INFRAROTBANDEN ( $\text{cm}^{-1}$ ) VON BLEIALKALIAPATITEN  
 $\text{Pb}_8\text{M}_2(\text{PO}_4)_6$  ( $M = \text{Na, K, Rb, Tl}$ )<sup>a</sup>

NaA	KA	Zuordnung
1050 st	1060 st	$\nu_{3a}$
986 sst	990 sst	$\nu_{3b}, \nu_{3c}$
—	920 sch	$\nu_1$
581 st	576 st	$\nu_{4a}$
554 st	551 st	$\nu_{4b}$
539 st	539 st	$\nu_{4c}$
447 m	448 m	$\nu_2$
422 s	413 s	$\nu_2$
385 m	384 m	Gitterschwingung von $\text{M}^+$
253 st	250 st	Gitterschwingung
RbA	TlA	
1052 st	1032 st	$\nu_{3a}$
998 sst	986 sst	$\left\{ \begin{array}{l} \nu_{3b} \\ \nu_{3c} \end{array} \right.$
	958 st	
924 sch	926 sch	$\nu_1$
574 st	569 st	$\nu_{4a}$
552 m	534 st	$\left\{ \begin{array}{l} \nu_{4b} \\ \nu_{4c} \end{array} \right.$
535 st		
444 s	442 s	$\nu_2$
374 ss	374 ss	$\nu_2$
250 st	245 st	Gitterschwingung

<sup>a</sup> Intensitätsbezeichnungen siehe Tab. I.

$\nu_4$ -Schwingung auf, wo bei NaA, KA und RbA die beiden Komponenten  $\nu_{4b}$  und  $\nu_{4c}$  sehr deutlich aufgespalten sind, während sie bei TIA wieder verschmelzen. TI hat fast die gleiche Masse wie Pb. Auffallenderweise zeigt die Aufspaltung zwischen  $\nu_{4b}$  und  $\nu_{4c}$  bei KA ein Maximum, genauso wie die Aufspaltung zwischen  $\nu_{3a}$  und der im allgemeinen nicht getrennten, sehr starken Doppelbande von  $\nu_{3b}$  und  $\nu_{3c}$  (Tab. II und III). Im Falle von TIA ist diese Doppelbande in beide Komponenten aufgelöst. Diese Aufspaltung von  $\nu_{3b}$  und  $\nu_{3c}$  spricht für eine stärkere Deformation der  $\text{PO}_4$ -Gruppe. Sie wird auch bei einigen anderen Mischkristallen und bei aus wässriger Lösung gefällten Bleiapatiten beobachtet (3). Im Falle NaA und KA tritt bei etwa  $385\text{ cm}^{-1}$  eine mittelstarke Bande auf, die vermutlich einer Gitterschwingung zuzuschreiben ist, bei der sich hauptsächlich das im Vergleich zu Blei viel leichtere Alkaliatom bewegt. Diese Banden fehlen demgemäß bei RbA und TIA, lediglich bei  $374\text{ cm}^{-1}$  treten sehr schwache Banden auf, die eventuell der zweiten Komponente von  $\nu_2$  zuzuordnen sind.

Die Gitterkonstanten für NaA und KA findet man in der nachfolgenden Arbeit (3), die für RbA und TIA in (10).

#### E. Das System $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6\text{-Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$

Nach Pulveraufnahmen der Temperprodukte existiert eine vollständige Mischkristallreihe. Die Gitterkonstanten verlaufen gleichmäßig. Bezüglich des kontinuierlichen Überganges von NaA mit der Raumgruppe  $P6_3/m$  zu OA mit  $P\bar{6}$  gilt entsprechend das für das System HOA-OA Gesagte. Die für OA charakteristischen Zwischenreflexe sind bei Pulveraufnahmen von 5 OA · 1 NaA bereits sehr schwach und diffus und bei 4 OA · 2 NaA nicht mehr zu erkennen.

#### F. Das System $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6\text{-Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

Entsprechend ihrem Gehalt an HOA unterscheiden sich die Mischglieder deutlich in den Gitterkonstanten gegenüber den OA-Verbindungen. Es herrscht vollständige Mischbarkeit. Röntgen-Zwischenreflexe treten nicht auf, selbst nicht bei  $\text{Pb}_9\text{Na}(\text{PO}_4)_6\text{OH}$ , das wie OA eine Halbbesetzung der Halogenlagen hat. Somit verhält sich das OH-Ion in der Struktur anders, als das  $\text{O}^{2-}$ -Ion im OA, das aufgrund des vermutlich gekoppelten Einbaus auf besondere Positionen eine Eigenrolle spielt. Das System NaA-HOA entspricht also dem System  $\text{NaA-Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  (12).

Im Infrarotspektrum steigt die Frequenz der OH-Valenzschwingung in den Mischkristallen  $\text{Pb}_{10-x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}$  mit  $x$  linear an von  $3559\text{ cm}^{-1}$  für  $x=0$  bis zum (extrapolierten) Wert von  $3683\text{ cm}^{-1}$  ( $x=2$ ).

#### Danksagung

Ich danke Herrn Professor Dr. H. Wondratschek sowie Herrn Dr. W. E. Klee für wertvolle Diskussionen. Für eifrige und sorgfältige experimentelle Arbeiten bin ich Frau M. Roßmann-Rahne, Fril. U. Frank und Frau H. Schnittka sehr dankbar.

#### References

1. W. E. KLEE UND G. ENGEL, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **32**, 1837 (1970).
2. G. ENGEL UND W. E. KLEE, *J. Solid State Chem.* **5**, 28 (1972).
3. G. ENGEL, *J. Solid State Chem.* **6**, 293 (1973).
4. S. NÁRAY-SZABÓ, *Z. Kristallogr.* **75**, 387 (1930).
5. M. MEHMEL, *Z. Kristallogr.* **75**, 323 (1930).
6. C. A. BEEVERS UND D. B. MCINTYRE, *Mineral. Mag.* **27**, 254 (1946).
7. J. C. ELLIOTT, *Arch. Oral Biol.* **11**, 699 (1966).
8. A. S. POSNER, A. PERLOFF, UND A. F. DIORIO, *Acta Crystallogr.* **11**, 308 (1958).
9. M. I. KAY, R. A. YOUNG, UND A. S. POSNER, *Nature (London)* **204**, 1050 (1964).
10. L. MERKER UND H. WONDRA TSCH EK, *Z. Kristallogr.* **109**, 110 (1957).
11. L. MERKER UND H. WONDRA TSCH EK, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **306**, 25 (1960).
12. H. WONDRA TSCH EK, *N. Jb. Miner. Abh.* **99**, 113 (1963).
13. K. NAKAMOTO, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds," 2. Aufl., Wiley (Interscience), New York (1970).
14. S. BHAGAVANTAM UND T. VENKATARAYUDU, "Theory of Groups and its Application to Physical Problems," Academic Press, New York (1969).
15. W. E. KLEE, *Z. Kristallogr.* **131**, 95 (1970).
16. G. ENGEL, *Naturwissenschaften* **57**, 355 (1970).
17. W. HINTZMANN, E. ECKER, UND N. HOFFMANN, *Solid State Commun.* **6**, 441 (1968).
18. G. ENGEL UND W. E. KLEE, unveröffentlichte Ergebnisse.
19. B. O. FOWLER, in "International Symposium on Structural Properties of Hydroxyapatite and Related Compounds," Gaithersburg, MD, 1968. Im Druck.
20. G. ENGEL, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **378**, 49 (1970).
21. W. BALZ, Dissertation, Univ. (TH) Karlsruhe, 1961.
22. H. BAUER, Habilitationsschrift, Univ. (TH) Karlsruhe, 1963.
23. D. VOGEL, Dissertation, Univ. (TH) Karlsruhe, 1966.
24. J. S. PRENER, *J. Electrochem. Soc.* **114**, 77 (1967).
25. H. W. SCHWARZ, Habilitationsschrift, Univ. (TH) Karlsruhe, 1963.
26. G. TRÖMEL, *Z. Phys. Chem. Abt. A* **158**, 422 (1932).