

LA FIXATION DE CHAUX, EN MILIEU AQUEUX,
PAR LES PHOSPHATES DE CALCIUM SYNTHÉTIQUES
DE STRUCTURE APATITIQUE (PSEUDOAPATITES)

par

CLAUDETTE FABRY*

Institut de Thérapeutique Expérimentale, Université de Liège (Belgique)

Nous avons établi précédemment¹ que le phosphate tricalcique neutre, dont le rapport pondéral Ca/P a la valeur théorique de 1.94 (9 calcium pour 6 phosphore), est capable de fixer du calcium jusqu'à former un composé stable, bien défini de rapport Ca/P égal à 2.26 (10.5 calcium pour 6 phosphore).

D'autre part, on sait qu'il existe une série de phosphates de calcium, synthétiques et biologiques, dont le rapport Ca/P varie de 1.72 à 2.26 et qui cependant possèdent tous une structure apatitique, comme le montre la diffraction des rayons X.

En vue de clarifier la nomenclature existante, le terme de "pseudoapatites" a été proposé^{2,3} pour désigner tous ces phosphates de calcium de structure apatitique, tant d'origine synthétique que biologique, par opposition aux apatites naturelles des minéralogistes dont ils se différencient nettement par leurs propriétés physiques et chimiques.

Nous nous sommes demandé si toutes les pseudoapatites de synthèse peuvent, comme le phosphate tricalcique neutre, fixer chimiquement du calcium, et dans quelles proportions.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Préparation des pseudoapatites

La pseudoapatite de rapport Ca/P 2.14, ou "hydroxyapatite précipitée" de WALLAEYS, est préparée suivant le mode opératoire donné par cet auteur⁴.

La pseudoapatite de rapport Ca/P 1.94 est obtenue par la méthode classique décrite précédemment^{5,1}.

La pseudoapatite de rapport Ca/P 1.72, ou octophosphate de ARNOLD⁶, est préparée de la façon suivante: 0.3 ml d'acide phosphorique à 85 % sont dilués dans 175 ml d'eau distillée; on ajoute très rapidement et en agitant la quantité stoechiométrique de chaux nécessaire, soit 180 ml d'une solution de chaux fraîchement filtrée contenant 42 mE de chaux par litre. On centrifuge immédiatement; on récupère le précipité gélatinieux sur papier filtre. L'opération ne dure que 5 minutes environ au total. On laisse sécher à l'air libre, à la température du laboratoire. On obtient ainsi des composés dont le rapport Ca/P se rapproche de 1.72. Si la quantité de chaux ajoutée est un peu plus importante, le rapport Ca/P des produits se situe entre 1.72 et 1.94.

Mode opératoire

Le mode opératoire a été décrit précédemment¹. On pèse une quantité de phosphate séché à la température ordinaire ou à 105 °C, qui correspond à 140 mg du même produit calciné à 900 °C. On l'immerge dans 1 litre d'une solution de chaux de 2 mE/litre. On travaille à température constante (25 °C) et en vase clos pour éviter toute carbonatation. La conductivité de la solution surnageante, mesurée périodiquement pendant 24 heures, fournit une mesure de la diminution de concentration en Ca(OH)₂ et nous renseigne par conséquent sur la fixation de calcium par la phase solide. Après 24 heures, on filtre, on lave à l'eau distillée privée de CO₂ jusqu'à disparition d'alcalinité; on séche à 105 °C, puis on détermine le calcium et le phosphore.

* Attachée au Centre Interuniversitaire belge des Sciences Nucléaires.

RÉSULTATS

(a) Fixation de calcium, à 25° C, par les pseudoapatites séchées à la température du laboratoire

Les courbes expérimentales (moyennes de plusieurs mesures, Fig. 1) montrent la diminution, au cours de temps, de la concentration en chaux de la phase liquide. Etant donné la limite de précision de la méthode, les courbes des phosphates de Ca/P 1.90 et

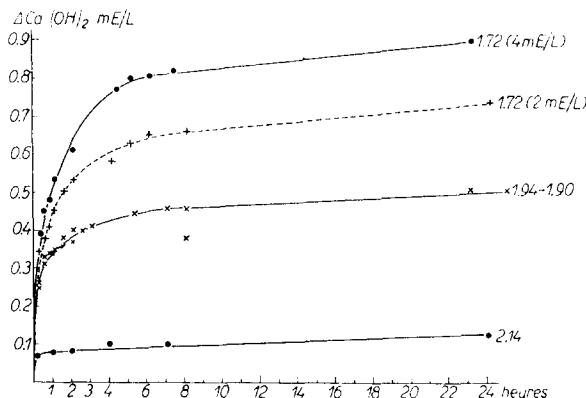


Fig. 1. Pseudoapatites séchées à température ordinaire: diminution en fonction du temps, de la concentration en chaux de la solution surnageante, pour différents Ca/P initiaux (suspension de 140 mg dans 1 litre d'une solution de chaux de 2.00 mE/litre --- Expériences faites à 25° C).

TABLEAU I

Ca/P initial	Conc. initiale mE $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{l}$	Conc. finale mE $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{l}$	A	Ca/P obtenu	Ca/P calculé
1.72	1.97	1.27	0.70	2.16	2.20
1.72	1.97	1.35	0.62	2.19	2.15
1.72	1.97	1.27	0.70	2.18	2.20
1.72	1.97	1.23	0.74	2.19	2.22
1.72	3.95	3.11	0.84	2.20	2.29
1.72	3.95	3.08	0.87	2.21	2.31
1.72	3.95	3.05	0.90	2.24	2.33
1.72	3.95	3.05	0.90	2.32	2.33
1.90	1.92			2.22	
1.90	1.92			2.22	
1.90	1.92			2.20	
1.90	1.92	1.43	0.49	2.29	2.27
1.94	2.00	1.49	0.51	2.24	2.30
2.14	1.96			2.25	
2.14	1.96			2.20	
2.14	1.96			2.24	
2.14	1.96	1.83	0.13	2.30	2.25

1.94 se superposent. Dans le cas de la pseudoapatite de Ca/P = 1.72, nous avons répété l'expérience avec une concentration initiale en chaux de 4 mE/litre, une concentration initiale de 2 mE/litre étant insuffisante. Le Tableau I montre qu'il y a une concordance

satisfaisante entre les valeurs du Ca/P déterminées par dosage, et celles qui sont calculées à partir du Ca/P initial du solide et de la diminution de la concentration en ions calcium de la solution.

Les pseudoapatites de rapport Ca/P variant entre 1.72 et 2.14, séchées à la température du laboratoire, fixent donc d'autant plus de calcium que leur rapport Ca/P est plus bas, et dans une mesure telle que le produit final est toujours le composé de rapport Ca/P de 2.26.

(b) *Fixation de calcium, à 25° C, par les pseudoapatites séchées à 105° C.*

La Fig. 2 et le Tableau II donnent les résultats obtenus.

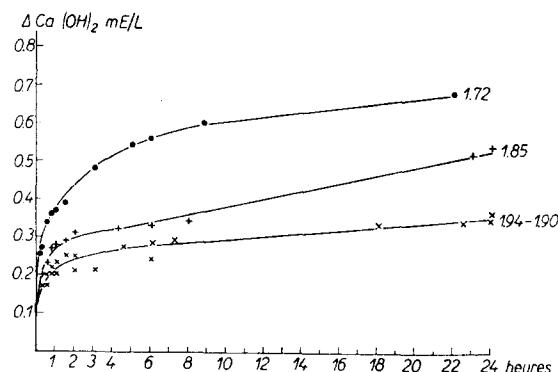


Fig. 2. Pseudoapatites séchées à 105° C: diminution, en fonction du temps, de la concentration en chaux de la solution surnageante, pour différents Ca/P initiaux (suspension de 140 mg dans 1 litre d'une solution de chaux de 2.00 mE/litre - expériences faites à 25° C).

TABLEAU II

Ca/P initial	Cone. initiale mE Ca(OH) ₂ /l	Cone. finale mE Ca(OH) ₂ /l	A	Ca/P obtenu	Ca/P calculé
1.72	1.95	1.33	0.62	2.15	2.15
1.72	1.95	1.34	0.61	2.17	2.14
1.72	1.95	1.34	0.61	2.14	2.14
1.72	1.95	1.27	0.68		2.18
1.72	3.95			2.16	
1.72	3.95			2.18	
1.72	3.95			2.18	
1.85	2.02			2.17	
1.85	2.02			2.17	
1.85	2.02			2.18	
1.85	2.02	1.48	0.54	2.19	2.22
1.90	1.76			2.17	
1.90	1.94			2.10	
1.90	2.04			2.11	
1.90	1.94			2.09	
1.90	1.94			2.09	
1.90	1.94			2.10	
1.90	1.94	1.58	0.36	2.19	2.16
1.94	2.02			2.09	
1.94	2.02			2.10	
1.94	2.02	1.67	0.35	2.15	2.19
2.11	2.02			2.07	
2.11	2.02			2.11	
2.11	2.02			2.10	
2.11	2.02			2.10	

Ici, encore, la fixation de calcium est d'autant plus forte que le rapport Ca/P du produit initial est plus bas; mais le produit final obtenu a toujours un rapport Ca/P égal à 2.14.

DISCUSSION

Précédemment, nous avons déjà opposé la fixation de calcium conduisant à la formation du composé de Ca/P 2.26, au simple phénomène d'adsorption physique qui peut avoir lieu secondairement, et éléver le Ca/P bien au-delà de cette valeur: alors que cette adsorption physique est réversible et détruite par la chaleur, la première fixation de calcium qui nous occupe ici, est irréversible, et le composé de Ca/P 2.26 se comporte comme une entité chimique stable bien définie. Nous avons discuté ailleurs⁷ l'analogie entre ce composé de Ca/P 2.26 et le constituant principal des sels osseux.

D'autre part, il semble peu probable que cette fixation, où interviennent des forces autres que celles de VAN DER WAALS, n'intéresse que la surface des pseudoapatites. Pour atteindre un rapport Ca/P de 2.14, la pseudoapatite de Ca/P 1.94 doit s'adjointre 40 mg de calcium par gramme; celle de Ca/P 1.72 doit fixer 80 mg de calcium par gramme. Pour atteindre un rapport Ca/P de 2.26, ces quantités deviennent 60 mg et 100 mg respectivement. Or, NEUMAN⁸ a déterminé à l'aide de radioisotopes la quantité de calcium de surface (calcium échangeable) dans une pseudoapatite de Ca/P égal à 2.14; elle est de 17.2 mg de calcium par gramme. Il semble donc que la fixation de calcium par les pseudoapatites exige une pénétration d'ions à l'intérieur même de la masse cristalline.

Pour expliquer l'existence de pseudoapatites dont le rapport Ca/P varie de 1.72 à 2.14 mais qui possèdent la même structure cristalline, les chercheurs de ce laboratoire³ ont postulé l'existence d'une série de composés de structure apatitique *lacunaire*, dans lesquels des ions calcium font statistiquement défaut, dans une proportion telle qu'elle explique l'abaissement du rapport Ca/P des différents membres de la série. La pseudoapatite de rapport Ca/P 2.14 correspond à la structure apatitique saturée (10 calcium pour 6 phosphore). Dans le cas des pseudoapatites de Ca/P compris entre 2.14 et 2.26, on admet la présence de calcium supplémentaire, situé entre les unités cristallines élémentaires, et pouvant atteindre au maximum la proportion d'un demi atome de calcium par maille apatitique.

Nos résultats nous paraissent apporter la première vérification expérimentale de cette théorie. *Les pseudoapatites de structure lacunaire tendent à compléter leur structure jusqu'à former un composé "saturé".* Celui-ci contient 10.5 calcium pour 6 phosphore si les pseudoapatites de départ sont séchées à température ordinaire; et seulement 10 calcium pour 6 phosphore si elles sont préalablement séchées à 105° C. La possibilité de fixation du dernier demi calcium dépend donc du traitement préalable subi par les pseudoapatites lacunaires: entre la température ordinaire et 105° C, elles subissent une modification importante, sans que nous sachions actuellement en quoi elle consiste. L'étude comparative du comportement de chacun des atomes de calcium du composé 2.26 permettra sans doute d'en donner une explication.

RÉSUMÉ

Les pseudoapatites lacunaires de calcium, quel que soit leur rapport Ca/P initial, peuvent compléter leur structure en augmentant leur teneur en calcium, jusqu'à atteindre un rapport Ca/P de 2.26 si elles ont été séchées à température ordinaire, ou seulement de 2.14 après séchage préalable à 105° C.

SUMMARY

Defect calcium pseudoapatites, whatever their initial Ca/P ratio, are able to fill their structure by increasing their calcium content. The final Ca/P ratio is 2.26 if they are dried at room temperature, but only 2.14 after treatment at 105° C.

ZUSAMMENFASSUNG

Unabhängig von ihrem Ca/P Verhältnis können lakanäre Pseudoapatite ihre Struktur durch Erhöhung ihres Calciumgehaltes bis zu einem Ca/P Verhältnis von 2.26, wenn sie bei Raumtemperatur getrocknet worden sind, oder nur bis zu einem Verhältnis von 2.14 nach Trocknung bei 105° C., vervollständigen.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ C. FABRY, *Biochim. Biophys. Acta*, 14 (1954) 401.
- ² C. FABRY, *J. Physiol. (Paris)*, 46 (1954) 361.
- ³ A. S. POSNER, C. FABRY ET M. J. DALLEMAGNE, *Biochim. Biophys. Acta*, 15 (1954) 304.
- ⁴ R. WALLAEYS, *Thèse de doctorat: Contribution à l'étude des apatites phosphocalciques*. Masson Édit., Paris, 1952.
- ⁵ M. J. DALLEMAGNE, *J. Physiol. (Paris)*, 43 (1951) 425.
- ⁶ P. W. ARNOLD, *Trans. Faraday Soc.*, 46 (1950) 1061.
- ⁷ M. J. DALLEMAGNE, C. FABRY ET A. S. POSNER, *J. Physiol. (London)*, 126 (1954) 18 P.
- ⁸ W. F. NEUMAN ET M. W. NEUMAN, *Chem. Reviews*, 53 (1953) 9.

Reçu le 19 octobre 1954