

ACTA GEOLOGICA HISPANICA

INSTITUTO NACIONAL DE GEOLOGIA
(CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS)

Año X - N.º 5

Septiembre-Octubre de 1975

Depósito legal: B. 6661-1966

Síntesis por reacción en estado sólido de un apatito de bario*

por T. M. CORREIG,** E. CARDELLACH,** M. A. CUEVAS** y M. FONT-ALTABA**,***

SUMMARY

The synthesis of a barium apatite by the solid state reaction between dibasic ammonium phosphate and barium carbonate has been studied. The obtained phase at different temperatures and duration of heating has been studied using X ray diffraction and IR spectrography. Moreover, the values of the c and a parameters as a verification of the reaction, have been calculated.

RESUMEN

Se estudia la síntesis de un apatito de bario por reacción en estado sólido entre fosfato amónico dibásico y carbonato de bario. La fase obtenida a diferentes temperaturas y tiempos de calefacción se ha estudiado mediante difracción de rayos X y espectrografía de infrarrojos. Además, se han calculado los valores de los parámetros a y c como verificación de tal obtención.

INTRODUCCIÓN

La formación de un apatito de bario por reacción en estado sólido entre el fosfato amónico dibásico y el carbonato de bario había sido ya descrito por KREIDLER (1967) en su tesis doctoral dedicada a un estudio exhaustivo de la estabilidad de los apatitos ante un cambio aniónico o catiónico. En el presente trabajo, siguiendo una línea de investigación de este departamento (PLANA, AMIGÓ y TRAVERÍA-CROS, 1971a, 1971b, 1971c y CUEVAS, AMIGÓ y FONT-ALTABA 1973), y basándonos también en resultados

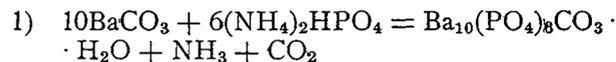
obtenidos anteriormente (AKHAVAN-NIAKI y WALLAEYS 1958, 1960 y MOHSENI-KOUTCHESFEHANI y MONTEL 1961a, 1961b), se ha utilizado el método de obtención dado por KREIDLER (1967), y se ha querido investigar si el producto obtenido se trata de una fase apatítica pura o no, y en el primer caso si se trata de la fase carbonatoapatítica o hidroxapatítica.

1. — TÉCNICAS EXPERIMENTALES

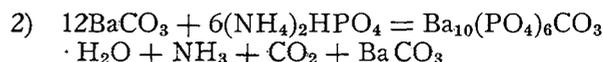
a) *Productos iniciales y preparación de la mezcla*

Los productos reaccionantes, fosfato amónico dibásico químicamente puro de la casa Probus (Badalona) y carbonato de bario de la firma Merck, han sido comprobados mediante difracción de rayos X, correspondiendo a los estándares de las fichas A.S.T.M.

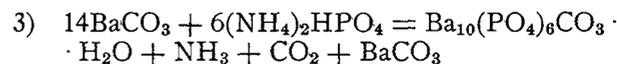
Se han triturado los dos productos por separado y se preparan tres tipos de mezclas, según las reacciones:



siendo la relación $\text{BaO}/\text{P}_2\text{O}_5 = 3,3$



siendo la relación $\text{BaO}/\text{P}_2\text{O}_5 = 4$



siendo la relación $\text{BaO}/\text{P}_2\text{O}_5 = 4,6$

Se ha trabajado con estos tres tipos de mezcla, porque comprobamos que un exceso de carbonato favorecía la formación del carbonatoapatito.

* Este trabajo ha sido realizado, en parte, con la Ayuda para el Fomento de la Investigación en la Universidad y formó parte de la tesina para aspirar al Grado de Licenciado en Ciencias Geológicas del primero de los que suscriben.

** Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Barcelona.

*** Sección de Cristalografía. Instituto "Jaime Almera". C.S.I.C.

b) *Tratamiento térmico*

Se obtienen así tres tipos de mezclas de fosfato amónico dibásico y carbonato de bario, las cuales se someten a calentamiento a las temperaturas de 910 °C-1.010 °C-1.110 °C, posteriormente se realizó otro calentamiento a 1.050 °C por querer acotar más el intervalo de temperaturas; y además, en cada temperatura, se realizaron tres calentamientos, durante 1 h, 2 h y 4 h.

La relación de temperaturas y tiempos a las que han sido sometidas los tres tipos de mezclas viene reseñado en la figura 1.

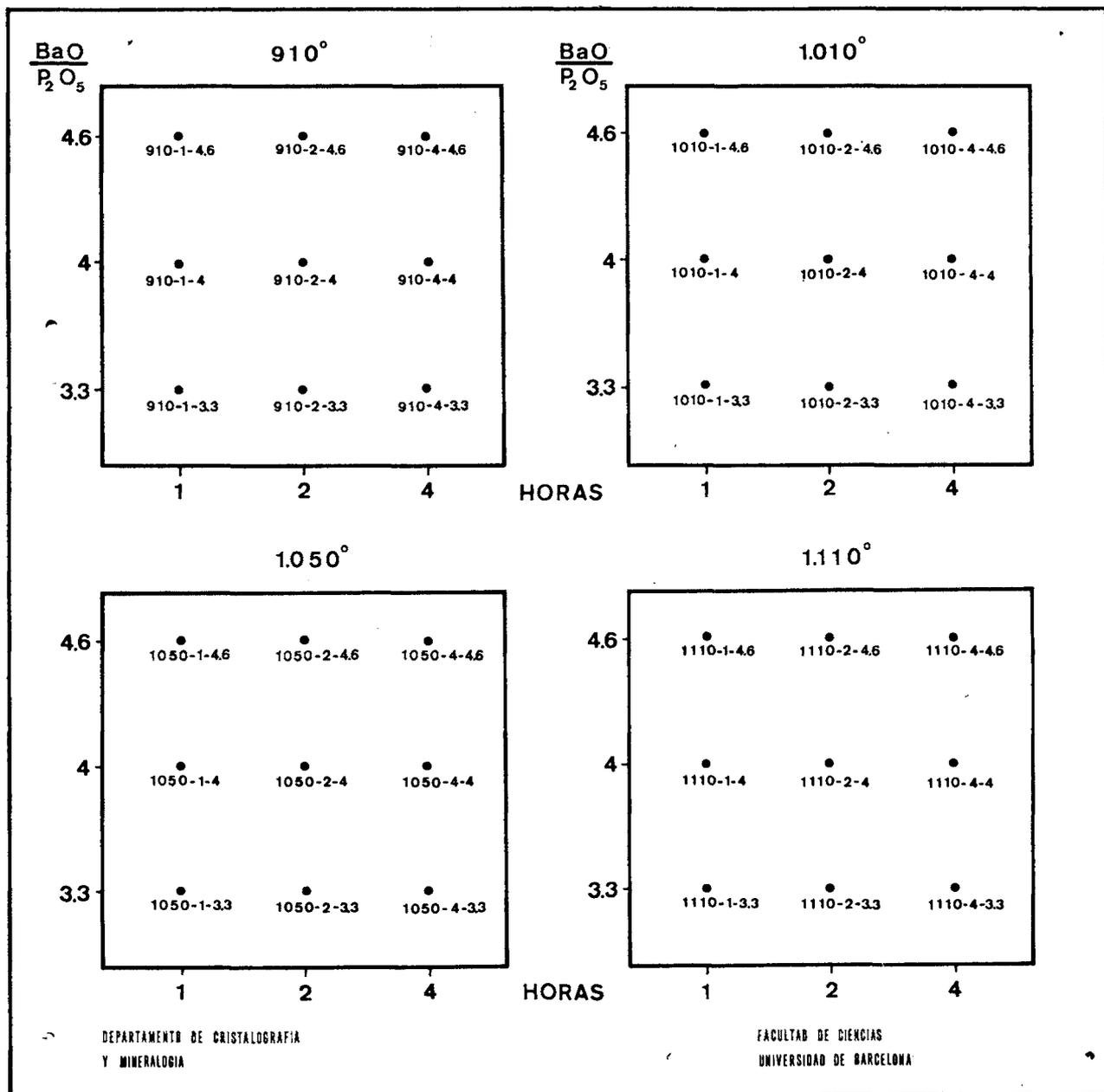
Todos los productos resultantes de los diferentes

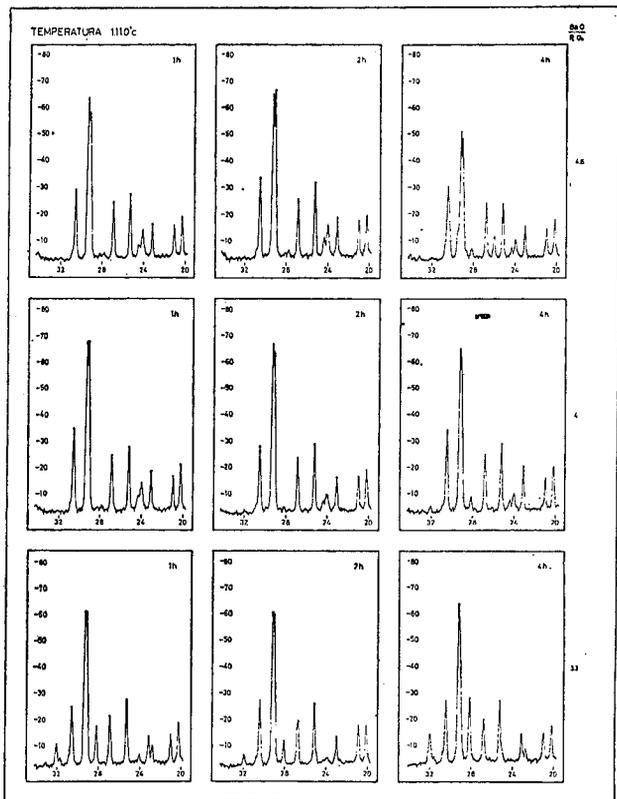
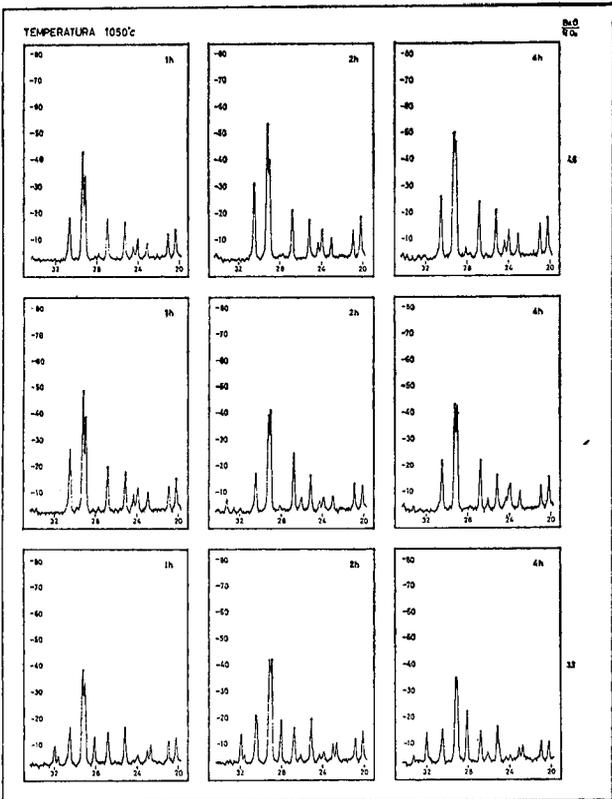
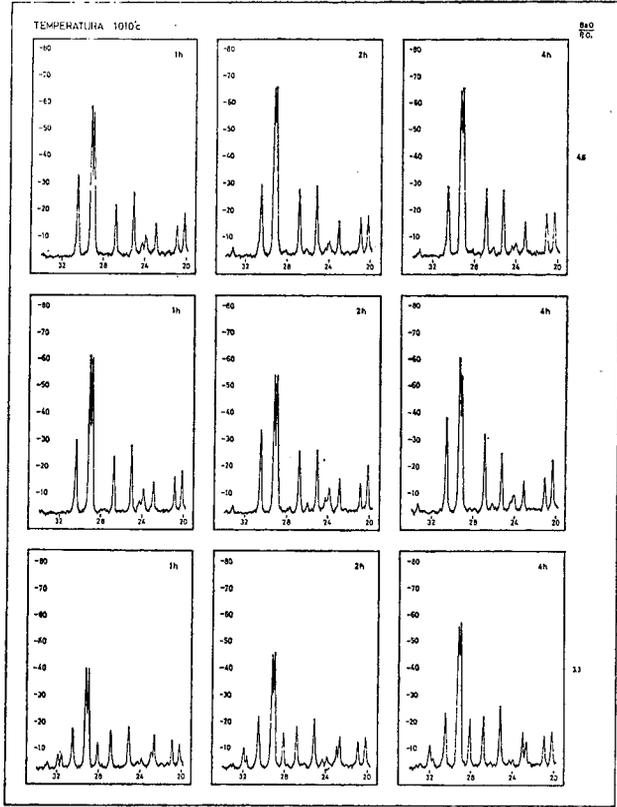
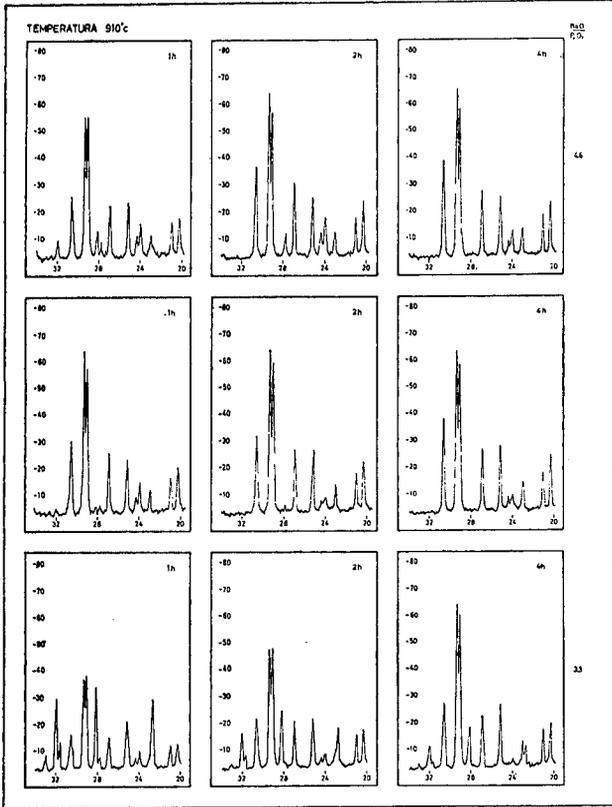
c) *Técnicas de análisis*

tratamientos han sido analizados por difracción de rayos X, método del polvo cristalino. Además, se han obtenido diagramas de los tres tipos de mezclas sin calentar, y de los productos iniciales de la reacción.

El análisis se ha efectuado con un difractómetro Philips PW-1010 equipado con un tubo PW-1016 con ánodo de cobre, goniómetro vertical PW-1050 y panel registrador PW-1057. Se utiliza un contador proporcional PW-1065/10.

Por otra parte se obtienen los diagramas de infrarrojos de algunas muestras antes reseñadas. Este análisis se realiza con un espectrofotómetro Perkin El-





mer 457. Se trabaja en fase sólida, elaborando una pastilla con KBr en una concentración 1/60 mg.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

a) Mediante difracción de rayos X

Aunque existe bibliografía sobre el tema (KREIDLER 1967 y 1970, MOHSENI-KOUTCHESFEHANI y MONTEL 1961a, 1961b, BONEL y MONTEL 1964 y CHAUDRON y WALLAEYS 1949), debemos remarcar que las soluciones son poco taxativas debido a la gran similitud entre los diagramas de los hidroxiapatitos, fluorapatitos y carbonatoapatitos.

La mayor dificultad la hemos encontrado en la identificación de los productos obtenidos, puesto que no se dispone de ficha A.S.T.M. correspondiente al carbonatoapatito de bario. La verificación se realiza con una ficha de fluorapatito de bario; posteriormente se justifica el uso de dicha ficha, así como el cálculo de los parámetros a y c .

Cuando el tratamiento térmico se ha efectuado a 910 °C, con el tipo de mezcla 3,3, y durante 1, 2 y 4 horas, observamos que se puede ya identificar perfectamente la fase apatítica correspondiente, junto con el ortofosfato y pirofosfato de bario, y con una pequeña cantidad de carbonato de bario que no ha reaccionado.

Con los tipos de mezcla 4 y 4,6 la evolución es ya diferente: con 1 h de calentamiento obtenemos el apatito, ortofosfato y el carbonato, pero no el pirofosfato, y con 2 y 4 h sólo ya la fase apatítica y el exceso de carbonato (fig. 2).

Si se observan la serie de tratamientos a 1.010 °C y 1.050 °C se ve que los resultados son muy similares.

En la mezcla 3,3, durante 1, 2 y 4 horas de calentamiento, y en ambas temperaturas se forma igualmente la fase apatítica, y el ortofosfato, pirofosfato y carbonato en pequeña proporción. En los tipos de mezcla 4 y 4,6 y durante los diferentes tiempos de calentamiento se detectan la fase apatítica y el carbonato de bario excedente de la reacción, y en algunos casos una pequeña proporción de ortofosfato de bario (figs. 3 y 4).

Si se sigue con la proporción establecida de calentamientos llegamos al de 1.110 °C, donde las características son casi idénticas a las de 910 °C (fig. 5).

Vistos los resultados de los difractogramas, creemos que la temperatura óptima de la formación del apatito de bario es entre los 1.050 °C y 1.010 °C, tal como había sido ya dicho por KREIDLER (1967).

Seguidamente pasamos a discutir la fase apatítica obtenida en cada uno de los diversos calentamientos, para lo cual se ha verificado el cálculo de los parámetros a y c .

Basándonos en los parámetros calculados para el hidroxiapatito de bario por MONTEL (1971):

$$a = 10,15 \text{ \AA} \quad c = 7,69 \text{ \AA} \quad c/a = 0,757$$

y comparándolos con los dados por la ficha A.S.T.M. correspondiente al fluorapatito de bario:

$$a = 10,16 \text{ \AA} \quad c = 7,70 \text{ \AA} \quad c/a = 0,757$$

observamos cómo el fluorapatito representan tan sólo una pequeña expansión de la estructura del hidroxiapatito.

De la bibliografía existente sobre el carbonatoapatito de calcio (TROMBE, BONEL y MONTEL 1968, MONTEL 1971, McCONNELL 1973), se deduce que el distinto emplazamiento de los grupos CO₃ dentro de la red apatítica, da lugar a dos tipos de carbonatoapatito, el tipo A, en el que la relación c/a disminuye respecto a la del hidroxiapatito, y el tipo B, en el que la relación c/a aumenta.

Se han calculado los valores de a y c de cada una de las muestras obtenidas mediante un programa para ordenador IBM 1130.

En la tabla I damos los valores encontrados para a y c , junto con la relación c/a de cada una de las muestras.

TABLA I

Muestra	a	c	c/a
910-1-3,3	10,169	7,706	0,757
910-1-4	10,154	7,708	0,759
910-1-4,6	10,146	7,723	0,761
910-2-3,3	10,144	7,716	0,760
910-2-4	10,165	7,709	0,758
910-2-4,6	10,146	7,709	0,759
910-4-3,3	10,150	7,712	0,759
910-4-4	10,151	7,724	0,760
910-4-4,6	10,144	7,734	0,761
1010-1-3,3	10,142	7,723	0,761
1010-1-4	10,163	7,729	0,760
1010-1-4,6	10,157	7,730	0,761
1010-2-3,3	10,102	7,741	0,766
1010-2-4	10,152	7,732	0,761
1010-2-4,6	10,155	7,714	0,759
1010-4-3,3	10,157	7,715	0,759
1010-4-4	10,141	7,725	0,761
1010-4-4,6	10,159	7,715	0,759
1050-1-3,3	10,158	7,706	0,758
1050-1-4	10,155	7,712	0,759
1050-1-4,6	10,161	7,692	0,757
1050-2-3,3	10,162	7,708	0,756
1050-2-4	10,162	7,708	0,758
1050-2-4,6	10,160	7,706	0,758
1050-4-3,3	10,172	7,696	0,756
1050-4-4	10,160	7,712	0,759
1050-4-4,6	10,173	7,704	0,757
1110-1-3,3	10,176	7,699	0,756
1110-1-4	10,153	7,698	0,758
1110-1-4,6	10,163	7,702	0,759
1110-2-3,3	10,151	7,637	0,752
1110-2-4	10,170	7,706	0,757
1110-2-4,6	10,167	7,710	0,758
1110-4-3,3	10,174	7,709	0,757
1110-4-4	10,177	7,707	0,757
1110-4-4,6	10,174	7,708	0,757

De la relación de estos valores podemos observar que en el calentamiento correspondiente a 910°C, la relación c/a de las muestras es igual o ligeramente superior al correspondiente al hidroxiapatito de bario. En el calentamiento efectuado a 1.010°C, se observa cómo el valor c/a es ya claramente superior al del hidroxiapatito, disminuyendo esta relación al pasar al calentamiento de 1.050°C, y al llegar al de 1.110°C se observa ya una clara disminución, siendo prácticamente igual que la encontrada para el calentamiento de 910°C.

Hechas estas consideraciones, hemos calculado el valor medio de todos los parámetros, así como la desviación típica.

El valor medio obtenido es de:

$$a = 10,157 \quad c = 7,711 \quad c/a = 0,765$$

La desviación típica correspondiente al valor de a es de 0,019 y la correspondiente al valor de c es 0,018.

Aunque el valor medio por sí solo quizá no sea muy significativo, puesto que en ciertas muestras coexisten el carbonatoapatito y el hidroxiapatito, esto, junto con los datos obtenidos anteriormente, nos evidencia que la relación c/a ha aumentado respecto a la del hidroxiapatito de bario.

Mediante estas comprobaciones podemos establecer que en el calentamiento efectuado a 1.010°C es muy probable que exista el carbonatoapatito, mientras que en los calentamientos de 910°C y 1.110°C la relación c/a disminuye claramente y es muy próxima a la del hidroxiapatito, con lo que se cree que el carbonatoapatito coexiste con el hidroxiapatito y en menor cantidad.

b) Mediante espectroscopia de infrarrojos

No intentamos mediante la aplicación de esta técnica llegar a la identificación del carbonatoapatito, sino que buscamos la identificación tan sólo de los grupos PO_4^{3-} y CO_3^{2-} .

Para ello, se tenía que destruir previamente el carbonato de bario excedente de la reacción, puesto que hubiera podido enmascarar las bandas carbonatadas. Se escogieron aquellas muestras que contenían sólo apatito y carbonato de bario, y se calentaron hasta 1.300°C. Del total de muestras sometidas a esta operación, sólo dos dieron como resultado la total desaparición del carbonato de bario, mientras que el apatito permanecía inalterado (comprobación efectuada por el método del polvo cristalino de difracción de rayos X).

Realizados los espectros de absorción de dichas muestras, se identificaron claramente las bandas de absorción de los grupos carbonato a 729, 860 y 1.445 cm^{-1} , lo cual nos pone de manifiesto que forman parte de la estructura apatítica.

Pasando los valores de la transmitancia a la absor-

banca, a partir de cálculos hechos con las bandas obtenidas, se ha observado que para un mismo valor correspondiente al PO_4^{3-} , los valores de las bandas de

carbonato son mucho mayores en el calentamiento de 1.010°C que en el de 1.110°C.

4. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos por difracción de rayos X y espectroscopia de infrarrojos, deducimos que las condiciones idóneas de formación del carbonatoapatito de bario por reacción en estado sólido, a partir del fosfato amónico dibásico y el carbonato de bario, se logran calentando la mezcla con un exceso de carbonato a 1.010°C, aunque no descartamos el que pueda coexistir con una cierta cantidad de hidroxiapatito. El aumento de tiempo de calefacción lleva, en este caso, a unas mejores condiciones de formación del carbonatoapatito.

A 1.050°C, los resultados obtenidos son muy similares al caso anterior, pero una ligera disminución de la relación c/a nos hace pensar en un aumento de la proporción de la fase hidroxiapatítica. Esta tendencia se pone de manifiesto mucho más claramente en los calentamientos de 910°C y 1.110°C.

AGRADECIMIENTO

Los autores del presente trabajo desean hacer constar su agradecimiento al doctor J. M. Ribó, del Departamento de Química Orgánica, por su valiosa ayuda en cuenta a la utilización de los espectrofotómetros de infrarrojos, y a don J. Solans, en la adaptación del programa de cálculo de parámetros cristalino. Asimismo, debemos agradecer la ayuda prestada por el doctor A. Travería-Cros, Investigador Científico de la Sección de Cristalografía del Instituto Jaime Almera, en la interpretación y técnica de rayos X.

BIBLIOGRAFÍA

- AKHAVAN-NIAKI, A. N. et WALLAEYS, R. (1958): Synthèses d'apatites phosphostronciques, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 246, 1050.
- AKHAVAN-NIAKI, A. N. (1960): Sur la synthèse et les propriétés des apatites stronciques et barytiques, *Bull. Soc. Chim. Franç.*, 705.
- BONEL, G., et MONTEL, G. (1964): Étude comparée des apatites carbonatées obtenues par différentes méthodes de synthèse. Reactivity of solids, 5th International Symposium, 668. Munich.
- CHAUDRON, G., et WALLAEYS, R. (1949): Synthèse des apatites par réaction dans l'état solide, *Bull. Soc. Chim. Franç.*, D132-D134.
- CUEVAS, M. A.; AMIGÓ, J. M., y FONT-ALTABA, M. (1973): Contribución a la mineralogía experimental de los carbonatoapatitos, *Estudios Geológicos*, XXIX, 171-177.

- KREIDLER, E. R. (1967): Stoichiometry and Crystal Chemistry of apatite. Ph. D. Thesis, Pennsylvania State University.
- KREIDLER, E. R., and HUMMEL, F. A. (1970): The crystal chemistry of apatite. Structure fields of fluor and chlorapatite, *Am. Min.*, 55, 170.
- MCDONNELL, D. (1973): Apatite. Springer Verlag, New-York.
- MOHSENI-KOUTCHESFEHANI, S., et MONTEL, G. (1961 a): Sur la synthèse de la carbonate-apatite barytique, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 252, 1161.
- MOHSENI-KOUTCHESFEHANI, S., et MONTEL, G. (1961 b): Sur la préparation et quelques propriétés de l'hydroxiapatite barytique, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 252, 1026.
- MONTEL, G. (1971): Sur les structures de quelques apatites d'intérêt biologique et leurs imperfections, *Bull. Soc. Franç. de Min. et Crist.*, 94, 300-13.
- PLANA, F.; AMIGÓ, J. M., y TRAVERÍA-CROS, A. (1971 a): Contribución al conocimiento de la cristalquímica del apatito, *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat. (Geol.)*, 69, 93-100.
- PLANA, F.; AMIGÓ, J. M., y TRAVERÍA-CROS, A. (1971 b): Influencia de la temperatura en la reacción al estado sólido de cloroapatito, *Acta Geológica Hispánica*, 4, 115-118.
- PLANA, F.; AMIGÓ, J. M., y TRAVERÍA-CROS, A. (1971 c): Influencia de la temperatura en la reacción al estado sólido del fluorapatito, *Estudios Geológicos*, 27, 239-46.
- TROMBE, J. C.; BONEL, G., et MONTEL, G. (1968): Sur les apatites carbonatées préparées à haute température, *Bull. Soc. Chim. Franç.*, 1708.

Recibido para su publicación: 18 de febrero de 1975.