

## Síntesis por reacción en estado sólido del clorapatito de plomo (Piromorfita)\*

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

### SUMMARY

This work studies the synthesis of the reaction in the solid state between  $Pb_3(PO_4)_2$  and  $PbCl_2$  and the influence of the temperature on the reaction. The synthesized phase submitting the mixture several times by heating and to different intervals of temperatures, by means of diffraction X-rays, has been studied.

### RESUMEN

En el presente trabajo se estudia la síntesis de la reacción en el estado sólido entre el  $Pb_3(PO_4)_2$  y el  $PbCl_2$  y la influencia de la temperatura sobre dicha reacción. La fase sintetizada, sometiendo la mezcla a diferentes tiempos de calefacción y a diversos intervalos de temperaturas, ha sido estudiada mediante difracción de rayos X.

### INTRODUCCIÓN

En el presente trabajo, y siguiendo la labor comenzada en este Departamento (PLANA, AMIGÓ y TRAVERÍA-CROS 1971a, 1971b, 1971c y CUEVAS, AMIGÓ y FONT-ALTABA 1973), se ha pretendido realizar la síntesis del clorapatito de plomo ( $Pb_5(PO_4)_3 Cl$ ) por reacción en estado sólido, partiendo de mezclas estequiométricas de ortofosfato y cloruro de plomo. Esta síntesis ya había sido lograda por vía húmeda por diversos autores, siendo el más reciente BAKER 1966), y por acción en estado sólido por CHAUDRON et WALLAEYS (1949), KREIDLER and HUMMEL (1970), WONDRAUSCHEK (1963) y BRENNER, ENGEL und WONDRAUSCHEK (1970), aunque los métodos utilizados por estos autores difieren parcialmente de los nuestros.

Estudios de las propiedades del clorapatito de plomo han sido realizados por HENDRICKS, HEFFERSON and MOSELEY (1932), BHATNAGAR (1968) y COCKBAIN (1968).

La misma mezcla ha sido sometida a diversas temperaturas de calefacción y diferentes intervalos de tiempo. Se han realizado los análisis difractométricos de todas las muestras tratadas para la identificación de las fases sintetizadas, las cuales, se han comparado con una fase clorapatítica mineral, observándose una perfecta analogía entre el producto mineral y el sintético.

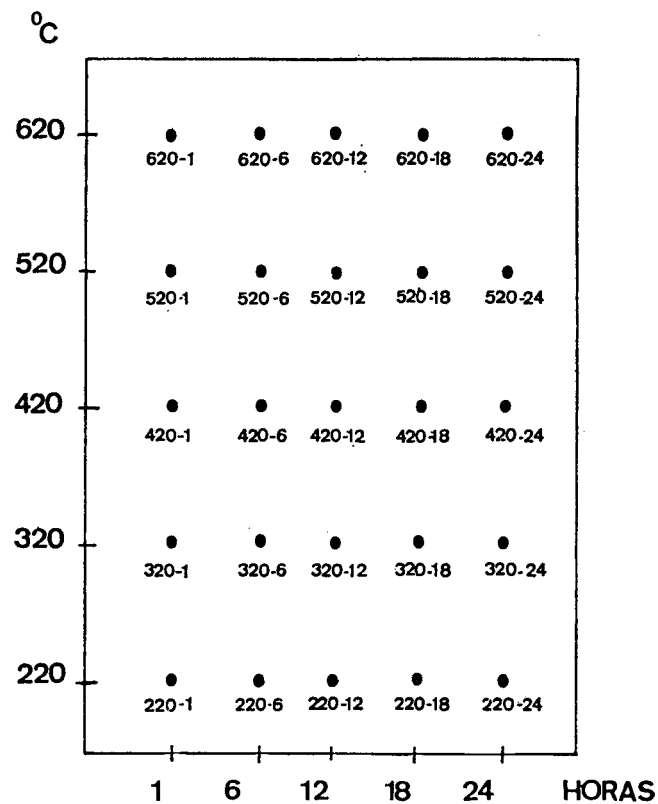


FIG. 1. — Esquema general del tratamiento térmico de las muestras.

\* 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.

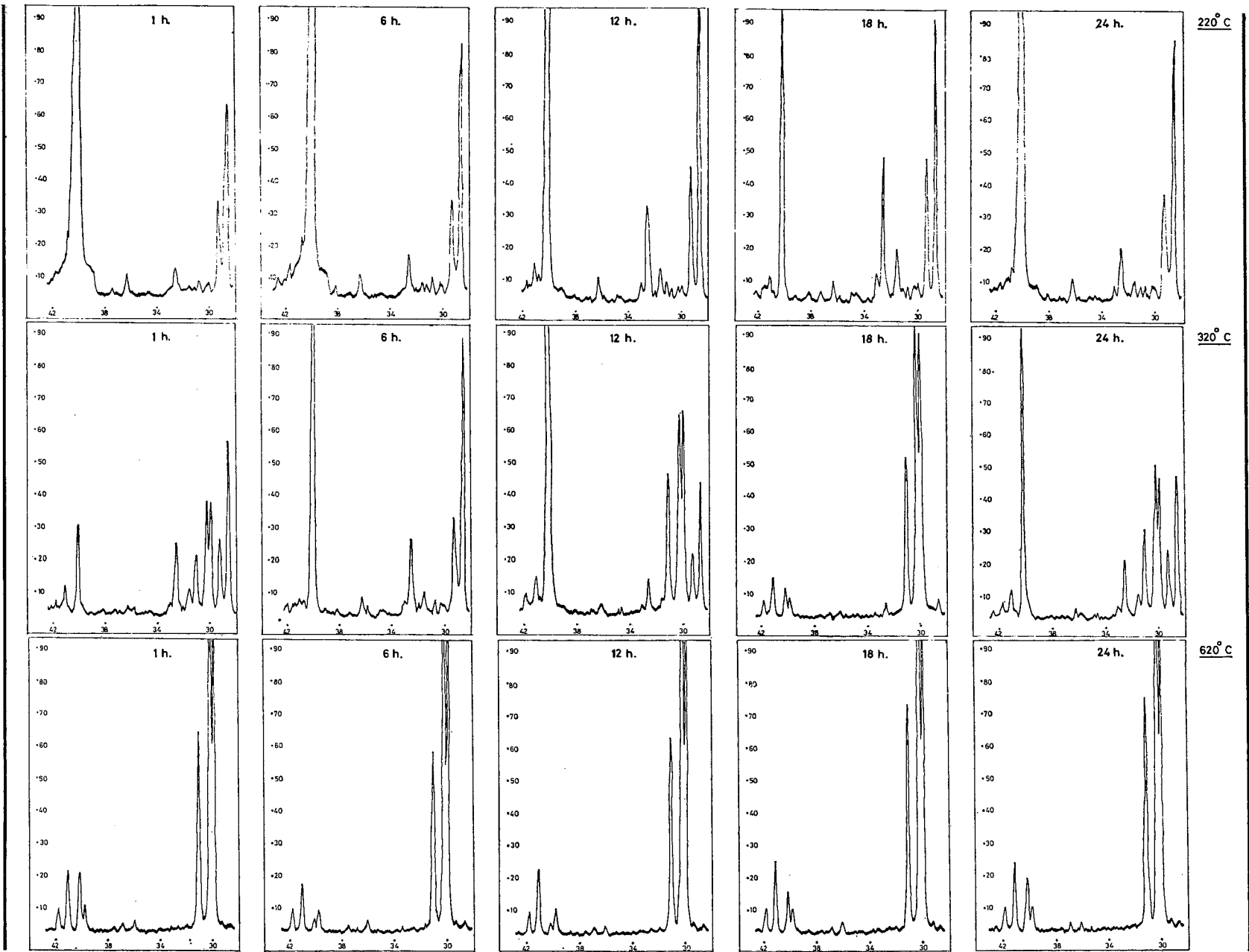


FIG. 2.— Evolución del cloruro y ortofosfato de plomo a clorapatito de plomo. Difractómetro Philips. Tubo Cu; Filtro Ni; kV 40; mA 20; Tc 4; RM  $4 \times 10^2$ ; Vent. 1-0.1; Contador proporcional.

## I. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

### a) Tratamiento térmico

Para la calefacción de las muestras se ha utilizado un horno eléctrico horizontal de tubo de cuarzo electrofundido con resistencia de filamento; posee una gama potencial de temperatura desde 20 °C hasta 1.200 °C con control pirométrico de Cr-Al conectado a un regulador automático con un error de lectura de  $\pm 10$  °C.

Las fases clorapatíticas han sido obtenidas mediante calentamientos de acuerdo con la serie 1-6-12-18-24 horas y con temperaturas de 220, 320, 420, 520 y 620 °C.

Tanto los reactivos utilizados como las mezclas elaboradas, sin tratamiento térmico o con él, han sido analizadas por el método del polvo cristalino, mediante un difractómetro Philips PW-1010/00 equipado con un tubo PW-1016/00 con ánodo de cobre, goniómetro vertical PW-1050/25 y panel registrador PW-1051.

### b) Reactivos y preparación de muestras

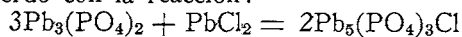
Para la síntesis del clorapatito de plomo se han utilizado, ortofosfato de plomo  $Pb_3(PO_4)_2$ , BDH y cloruro de plomo  $PbCl_2$ , Merck, comprobados por difracción de rayos X.

Las mezclas fueron confeccionadas con un tamaño unifrome (menor de 40 micras), de acuerdo con la relación estequiométrica del fosfato y cloruro de plomo.

El número de muestras estudiadas fue de 25, de acuerdo con el esquema de la figura 1.

## II. RESULTADOS OBTENIDOS

La síntesis del clorapatito de plomo tiene lugar de acuerdo con la reacción:



la cual tiene lugar entre 8,753 g de ortofosfato de plomo y 1,000 g de cloruro de plomo.

El primer indicio de aparición del clorapatito de plomo en las muestras calentadas, tiene lugar cuando el máximo situado a un ángulo de  $2\theta$  igual a  $30,2^\circ$  que pertenece al cloruro de plomo, de intensidad relativa débil, se desdobra en dos máximos de mucha mayor intensidad relativa que aparecen en un ángulo de  $2\theta = 30,0$  y  $2\theta = 30,2$ . Ello tiene lugar en la muestra calentada a 320 °C durante 1 hora, por lo que podemos afirmar que la reacción se inicia en las condiciones a que fue sometida dicha muestra. Es preciso observar que ninguna muestra de las tratadas a 220 °C dio como fase presente la del clorapatito, demostrándose que a tal temperatura la reacción no se verifica.

A partir de la muestra calentada a 320 °C durante 18 horas la fase mayoritaria presente es la del clorapatito. Todas las demás dan asimismo esta fase citada como mayoritaria por lo que se deduce que el clorapatito de plomo tiene un amplio margen de estabilidad tanto en la escala de temperaturas como en la de tiempo de calefacción.

Los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X han sido comparados con un clorapatito de plomo natural, observándose una concordancia muy aceptable (Fig. 2).

## III. DETERMINACIÓN DEL GRADO DE CRISTALINIDAD

Al analizar un compuesto por difracción de rayos X, vemos que el grado de cristalinidad de una muestra es función no sólo de la intensidad del máximo sino también de la amplitud del mismo. Tomando los dos máximos de mayor intensidad característicos del clorapatito de plomo ( $2\theta = 30,0$  y  $2\theta = 30,2^\circ$  respectivamente), se miden sobre el diagrama obtenido las anchuras respectivas en las alturas medias de los máximos. Los resultados obtenidos se dividen por las alturas totales respectivas. Así obtenemos dos valores, de los cuales sacamos la media aritmética. El valor así obtenido lo tomamos como índice de cristalinidad de la muestra.

Tal y como era lógico esperar, observamos que conforme aumenta la temperatura, para un mismo tiempo de calefacción, la fase clorapatítica obtenida es más cristalina. Sin embargo, no llega nunca a ser mejor que la del clorapatito de plomo natural del cual obtuvimos un valor de 0,0639 (Fig. 3).

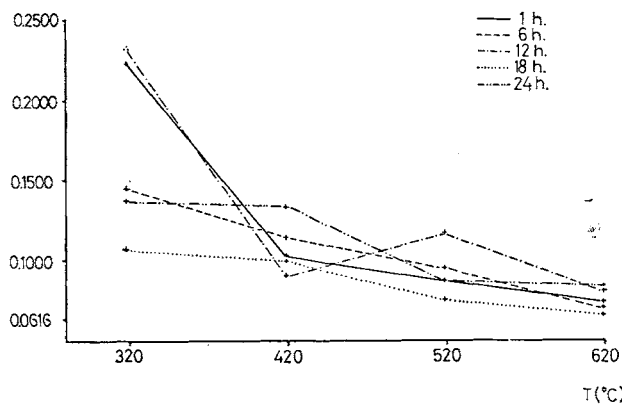


FIG. 3. — Evolución del grado de cristalinidad.

## IV. CONCLUSIONES

Así pues, deducimos que a partir de los 320 °C y un tiempo de calefacción de una hora, a cualquier temperatura hasta el límite estudiado de 620 °C, se

puede hallar la fase clorapatítica presente, significando el aumento de la temperatura un grado de cristalinidad mejor y una más completa reacción de los productos de partida.

#### AGRADECIMIENTO

Los autores del presente trabajo desean hacer constar su agradecimiento al doctor Adolfo Travería-Cros, Investigador Científico de la sección de Cristalografía del Instituto Jaime Almera, por la inestimable ayuda que nos ha proporcionado en la interpretación y técnica de Difracción de rayos X.

#### BIBLIOGRAFÍA

- BAKER, W. E. (1966): An X-Ray diffraction study of synthetic members of the Pyromorphite series, *Am. Min.*, 51, II, 1712.
- BHATNAGAR, V. M. (1968): The mineral lead apatites, *Bull. Soc. Franç. de Min. et Crist.*, 91, 479-485.
- BRENNER, P.; ENGEL, G.; WONDRAČEK, H. (1970): Blei Apatite mit Überstruktur, *Zeits. Krist.*, 131, 206-212.
- CHAUDRON, G., et WALLAEYS, R. (1949): Synthèse des apatites par réaction dans l'état solide, *Bull. Soc. Chim. Franç.*, D132-D134.
- COCKBAIN, A. G. (1968): Lead-apatite solid solution series, *Min. Mag.*, 36, 1171-1173.
- CUEVAS, M. A.; AMIGÓ, J. M.; FONT-ALTABA, M. (1973): Contribución a la mineralogía experimental de los carbonato-apatitos, *Estudios Geológicos*, XXIX, 171-177.
- HENDRICKS, S. B.; HEFFERSON, M. E., and MOSELEY, V. M. (1932): The crystal structure of some natural and synthetic apatitelike substances, *Zeit. Krist.*, 81, 352.
- KREIDLER, E. R., and HUMMEL, F. A. (1970): The crystal chemistry of apatite. Structure fields of fluor and chlorapatite, *Am. Min.*, 55, 170.
- 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.)*, 93-100.
- PLANA, F.; AMIGÓ, J. M., y TRAVERÍA-CROS, A. (1971 b): Influencia de la temperatura en la reacción al estado sólido del clorapatito, *Acta Geol. Hisp.*, VI, 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*, XXVII, 239-246.
- WONDRAČEK, H. (1963): Untersuchungen zur Kristallchemie der Blei-Apatite (Pyromorphite), *Neues Jahrb. Min. Abhdl.*, 99, 113-160.

Recibido para publicación: 18 de febrero de 1975.