
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

CARLO BETTINALI, ALDO LA GINESTRA

**Sui prodotti che prendono origine per
riscaldamento a varie temperature di coprecipitati
di fosfati di calcio e di torio**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 32 (1962), n.1, p. 83–86.*

Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1962_8_32_1_83_0

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Chimica. — *Sui prodotti che prendono origine per riscaldamento a varie temperature di coprecipitati di fosfati di calcio e di torio*^(*).

Nota di CARLO BETTINALI e ALDO LA GINESTRA, presentata ^(**) dal Socio V. CAGLIOTI.

Uno dei problemi tuttora in discussione riguarda la possibile sostituzione isomorfa del calcio nell'idrossiapatite, con elementi tetravalenti a raggio ionico vicino.

Per vedere se si verificava tale sostituzione, abbiamo provato a riscaldare a temperature crescenti miscele varie di fosfato di calcio e di torio ottenute per coprecipitazione.

In questa Nota riferiamo i risultati ottenuti.

PARTE SPERIMENTALE.

I campioni esaminati sono stati ottenuti aggiungendo a soluzioni contenenti nitrato di torio e nitrato di calcio nelle proporzioni volute, fosfato sodico ammonico in soluzione, nella quantità calcolata per ottenere rapporti $\text{Th/P} = 3/4$ e rapporti $\text{Ca/P} = 1,67$.

La precipitazione veniva effettuata a 80° , versando nella soluzione dei sali di calcio e di torio quella del fosfato sodico ammonico già portata a $\text{pH} = 12$ con idrossido di ammonio. I precipitati ottenuti, dopo digestione a caldo per un'ora, venivano filtrati e lavati a lungo con acqua calda; erano quindi essiccati a 110° , e scaldati per 12 ore in muffola alle temperature di 400° , 500° , 600° , 750° , 850° , 1000° e 1300° . Dopo calcinazione, i materiali in esame sono stati analizzati ai raggi X per l'identificazione dei composti cristallini ⁽¹⁾.

I prodotti molto ricchi in calcio sono stati attaccati con EDTA sodico e nel liquido di attacco sono stati ricercati cromatograficamente i pirofosfati ed i metafosfati ⁽²⁾.

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Generale e Inorganica dell'Università di Roma (Laboratorio di Chimica delle Radiazioni del C.N.E.N. e Centro di Chimica Generale del C.N.R.).

(**) Nella seduta del 13 gennaio 1962.

(1) Si è usato il metodo Debye Schörrer, camera 114,6 mm, spettrometro a contatore di Geiger, radiazione $\text{CuK}\alpha$.

(2) L'attacco è stato effettuato agitando 0,2 gr di ciascun campione finemente macinato con 100 cc di soluzione di EDTA sodico al 3%, a $\text{pH} 7$ [1], per circa 48 ore. La dissoluzione non era completa. Sul soluto si è proceduto all'analisi cromatografica su carta, operando come descritto da EBEL [2] su banda unidimensionale con il solvente acido.

RISULTATI SPERIMENTALI.

I prodotti che si ottengono per calcinazione delle varie miscele ottenute coprecipitando fosfati di calcio e torio, sono differenti a seconda delle temperature alle quali esse sono calcinate e della composizione delle miscele di partenza.

La formazione del $\text{Th}_3(\text{PO}_4)_4$ si ha solo se si parte da un precipitato di composizione stechiometrica [3] e si calcina oltre 950° .

Se tale precipitato si calcina in presenza di fosfato di calcio (idrossiapatite o fosfato tricalcico idrato), sia coprecipitato, che mescolato intimamente in proporzioni tali da avere un rapporto $\text{Ca/Th} = 0,2$, si osserva, per riscaldamento non oltre 850° , ThO_2 e $\text{CaTh}(\text{PO}_4)_2$; per riscaldamento ulteriore fino a 1000° , appare inoltre ThP_2O_7 . La presenza di quest'ultimo è stata accertata con difficoltà e solo mediante spettrometro a contatore.

Non siamo riusciti ad individuare lo spettro del metafosfato di torio.

Per miscele con rapporti $\text{Ca/Th} = 0,5$, oltre 750° , risultano evidenti solo ThO_2 e $\text{CaTh}(\text{PO}_4)_2$. Anche a temperature superiori si rivelano solo questi due composti; l'identificazione di ThP_2O_7 non è stata possibile.

Le miscele con rapporto $\text{Ca/Th} = 0,95$, riscaldate a temperature superiori a 650° , danno lo spettrogramma di $\text{CaTh}(\text{PO}_4)_2$, come principale composto cristallino, associato a piccole quantità di ThO_2 . Tali composti restano stabili anche per calcinazione fino a 1300° .

Il $\text{CaTh}(\text{PO}_4)_2$ è l'unico composto contenente calcio e torio che abbiamo ottenuto per reazione allo stato solido dei coprecipitati. Esso era stato finora ottenuto solo per calcinazione a temperature molto più elevate (1300° - 1400°) [4,5]. Il composto è abbastanza stabile, almeno fino a 1400° , ma solo se le miscele di partenza hanno composizione quasi stechiometrica ($\text{Ca/Th} = 0,95$) o sono più ricche in fosfato di torio: con eccesso di fosfato di calcio, il composto $\text{CaTh}(\text{PO}_4)_2$ reagisce a 950° - 1000° , dando origine a ThO_2 e a meta o polifosfato di calcio.

Le miscele a rapporti $\text{Ca/Th} = 3,3$; 9 e 20, calcinate a 400° per sei ore, mostrano all'analisi cromatografica, la presenza di metafosfato di calcio; se la calcinazione si prolunga per 24 ore a 400° , o a temperature superiori, il metafosfato scompare gradualmente, trasformandosi in polimetafosfato (frazione che non viene spostata dall'eluente), come si nota nelle miscele a rapporto $\text{Ca/Th} = 3,3$ e 9, oppure in ortofosfato, come è stato osservato nelle miscele molto ricche in calcio ($\text{Ca/Th} = 9$ e 20).

Le prove cromatografiche nelle miscele ricche in calcio non hanno mai messo in evidenza la presenza di pirofosfati.

Oltre 750° , appare lo spettrogramma del ThO_2 in tutte le miscele. Nelle miscele non molto ricche in calcio ($\text{Ca/Th} = 3$), si forma insieme con ThO_2 anche $\text{CaTh}(\text{PO}_4)_2$: questo però scompare totalmente a 1000° (dopo la fusione dei metafosfati di calcio). Nelle miscele a rapporto $\text{Ca/Th} = 9$ e 20, dopo i 600° , risulta presente anche il $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, che a temperatura più alta (1180°) [6] si trasforma in $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

I risultati delle esperienze sono raccolti nella Tabella I.

CONCLUSIONI.

Per riscaldamento a temperature crescenti di miscele di fosfato di torio precipitato e di idrossiapatite, prendono origine, per reazione allo stato solido, $\text{CaTh}(\text{PO}_4)_2$, ThO_2 e ThP_2O_7 per miscele con rapporti $\text{Ca}/\text{Th} < 1$; $\text{CaTh}(\text{PO}_4)_2$ per rapporti $\text{Ca}/\text{Th} \simeq 1$; mentre per le miscele $\text{Ca}/\text{Th} > 1$ si formano $\text{CaTh}(\text{PO}_4)_2$, ThO_2 , meta e polifosfati di calcio. Nelle miscele con forte eccesso di fosfato di calcio prende anche origine $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Dalle ricerche compiute risulta inoltre che, nelle condizioni in cui si è operato, non hanno luogo sostituzioni del calcio con il torio nell'idrossiapatite. Resta però da indagare se a temperature più basse di 400° , in condizioni idrotermali, sia possibile cristallizzare fosfati contenenti torio in sostituzione isomorfa del calcio.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] S. OHASHI, J. R. VAN WAZER, « J. Am. Chem. Soc. », 81, 830 (1959).
- [2] J. P. EBEL, « Bull. Soc. Chim. », 20, 991 (1953).
- [3] A. BURDESE, M. LUCCO BURLERA, « Atti Accad. Sc. Torino », 94, 107 (1960).
- [4] COLANI, « C. R. », 243 (1909).
- [5] S. H. U. BOWIE, J. E. T. HORNE, « Min. Mag. », 93 (1953).
- [6] A. L. MACKAY, « Acta Cryst. », 6, 743 (1953).