
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

CARLO BETTINALI, ALDO LA GINESTRA, MARIO VALIGI

Fosfato di calcio e zirconio: preparazione e caratteristiche cristallografiche

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 33 (1962), n.6, p.
472–476.*

Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1962_8_33_6_472_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. — *Fosfato di calcio e zirconio: preparazione e caratteristiche cristallografiche* (*). Nota di CARLO BETTINALI, ALDO LA GINestra e MARIO VALIGI, presentata (**) dal Socio V. CAGLIOTI.

Nel corso di ricerche condotte per studiare le reazioni che hanno luogo nel riscaldamento di miscele di idrossiapatite e fosfato di zirconio è stato ottenuto un composto il cui spettro di diffrazione ai raggi X è completamente diverso da quello dei fosfati di calcio o di zirconio già noti.

L'analisi chimica indica trattarsi di un composto $\text{CaZr}(\text{PO}_4)_2$, analogo al $\text{CaTh}(\text{PO}_4)_2$, già studiato da altri Autori [1, 2]. Non vi è però analogia fra i rispettivi spettri di diffrazione.

PARTE SPERIMENTALE.

La preparazione dei due fosfati di partenza è stata fatta separatamente dato il diverso pH a cui iniziano a precipitare; l'idrossiapatite è stata preparata secondo il metodo di E. Hayek e coll. [3], ed il fosfato di zirconio secondo il metodo di E. M. Larsen e coll. [4]. Dopo filtrazione ed essiccamento i due precipitati venivano mescolati in proporzioni tali da contenere Ca e Zr in rapporto 1 : 1, tenendoli ad agitare in alcool per alcune ore. Evaporato l'alcool, la miscela abbastanza omogenea veniva calcinata a 1200° C per 48 ore.

Sul prodotto di calcinazione si è eseguita l'analisi chimica i cui risultati sono riportati in Tabella I accanto ai valori teorici relativi al composto $\text{CaZr}(\text{PO}_4)_2$.

TABELLA I.

	Trovato	Teorico
CaO %	17,02	17,44
ZrO ₂ %	38,30	38,32
P ₂ O ₅ %	44,65	44,24

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

(**) Nella seduta del 15 dicembre 1962.

TABELLA II.

Intensità	d	$1/d_{\text{osserv.}}^2$	$1/d_{\text{calc.}}^2$	$h \ k \ l$
40	6,306	.0251	.0251	1 1 0
7	5,706	.0307	.0303	0 1 1
			.0306	1 1 $\bar{1}$
9	4,910	.0415	.0412	1 0 1
			.0420	2 0 $\bar{1}$
75	4,549	.0483	.0483	2 0 0
100	4,385	.0520	.0520	0 2 0
16	4,264	.0550	.0550	2 1 $\bar{1}$
			.0542	1 1 1
9	4,039	.0613	.0613	2 1 0
14	3,892	.0660	.0660	—
100	3,798	.0693	.0693	0 0 2
			.0693	0 2 1
			.0695	1 2 $\bar{1}$
13	3,346	.0893	.0892	2 0 1
15	3,317	.0909	.0906	3 0 $\bar{1}$
14	3,218	.0966	—	—
70	3,157	.1003	.1003	2 2 0
9	3,122	.1026	.1022	2 1 1
14	3,077	.1056	.1050	1 0 2
80	2,861	.1222	.1217	3 1 0
			.1213	0 2 2
			.1224	2 2 $\bar{2}$
9	2,809	.1267	—	—
7	2,782	.1292	.1291	1 3 0
10	2,652	.1422	.1426	3 2 $\bar{1}$
23	2,564	.1521	—	—
40	2,534	.1557	.1559	0 0 3
7	2,456	.1658	.1653	2 3 0
5	2,443	.1676	.1680	4 0 $\bar{2}$
6	2,415	.1715	.1714	3 1 $\bar{3}$
6	2,308	.1877	.1874	2 3 $\bar{2}$
10	2,275	.1932	.1932	4 0 0
9	2,202	.2062	.2062	4 1 0
			.2062	2 3 1
10	2,193	.2079	.2080	0 4 0
			.2079	0 2 3
			.2076	3 3 $\bar{1}$
11	2,181	.2102	.2104	3 2 $\bar{3}$

Segue: TABELLA II.

Intensità	d	$1/d_{\text{osserv.}}^2$	$1/d_{\text{calc.}}^2$	$h \ k \ l$
10	2,149	.2165	.2164	1 1 3
			.2168	2 2 2
5	2,122	.2221	.2220	1 3 2
18	2,105	.2257	.2257	3 3 0
			.2256	1 4 $\bar{1}$
			.2253	0 4 1
5	2,077	.2318	.2315	2 0 $\bar{4}$
10	2,043	.2396	—	—
27	2,018	.2457	.2452	4 2 0
10	1,989	.2528	.2532	5 0 $\bar{2}$
18	1,981	.2548	.2551	1 1 $\bar{4}$
			.2553	1 2 3
22	1,976	.2561	.2563	2 4 0
9	1,962	.2598	.2595	4 2 $\bar{3}$
			.2602	5 0 $\bar{1}$
12	1,940	.2657	.2658	1 4 $\bar{2}$
			.2652	5 1 $\bar{2}$
9	1,914	.2730	.2729	0 3 3
			.2732	5 1 $\bar{1}$
10	1,905	.2756	.2754	3 3 $\bar{3}$
27	1,898	.2776	.2772	0 0 4
			.2773	0 4 2
			.2784	2 4 $\bar{2}$ -3 3 1
11	1,870	.2855	.2851	4 3 $\bar{2}$
23	1,781	.3153	.3152	3 4 $\bar{2}$
			.3149	5 1 0
23	1,776	.3170	.3167	3 4 0
9	1,695	.3481	.3481	2 3 $\bar{4}$
11	1,690	.3501	.3495	1 1 4
6	1,675	.3564	.3569	4 0 2
			.3561	5 1 $\bar{4}$
15	1,664	.3612	.3613	3 3 $\bar{4}$
25	1,659	.3633	.3639	0 4 3
			.3634	2 0 $\bar{5}$
5	1,633	.3750	.3747	4 3 1
			.3754	6 1 $\bar{2}$
8	1,626	.3782	.3782	5 0 1
			.3778	3 1 $\bar{5}$
6	1,614	.3839	.3838	3 1 3
5	1,609	.3863	.3862	1 0 $\bar{5}$
5	1,604	.3887	.3884	1 2 4

Segue: TABELLA II.

Intensità	d	$1/d^2_{\text{osserv.}}$	$1/d^2_{\text{calc.}}$	$h k l$
9	1,578	.4016	.4012	4 4 0
14	1,544	.4195	.4195	2 0 4
			.4189	5 3 0
15	1,539	.4222	.4228	3 2 3
8	1,521	.4323	.4322	3 5 $\bar{2}$
9	1,519	.4334	.4329	2 1 4
			.4331	0 0 5
			.4337	3 5 0
			.4332	6 2 $\bar{1}$
13	1,517	.4345	.4347	6 0 0
14	1,485	.4535	.4535	1 3 4
			.4530	5 1 $\bar{5}$
13	1,465	.4659	.4657	4 4 1
11	1,455	.4724	.4719	2 2 4
12	1,447	.4776	—	—
7	1,439	.4829	.4830	2 4 3
8	1,432	.4877	.4878	3 3 3
6	1,430	.4890	.4892	5 0 2
			.4888	5 4 $\bar{3}$
			.4896	4 4 $\bar{4}$
			.4898	2 5 2
8	1,424	.4932	.4931	4 5 $\bar{2}$
11	1,411	.5023	.5022	5 1 2
9	1,383	.5228	.5228	6 0 1
14	1,364	.5375	.5373	0 6 2
			.5369	2 3 4
10	1,283	.6075	.6077	4 3 3
15	1,266	.6239	.6237	0 0 6
			.6239	0 6 3
5	1,247	.6431	.6427	6 4 0
			.6437	7 2 0
5	1,230	.6610	.6615	1 5 4
			.6612	4 6 0
7	1,217	.6752	.6757	0 2 6
			.6755	4 6 $\bar{3}$
10	1,186	.7109	.7112	1 5 $\bar{5}$
			.7101	1 6 $\bar{4}$
			.7112	4 2 4
10	1,162	.7406	.7407	0 3 6
10	1,138	.7722	.7728	8 0 0
10	1,096	.8320	.8320	0 8 0

La densità del composto calcinato a 1200° C determinata con il picnometro è risultata 3,21.

Lo spettro di diffrazione ai raggi X registrato mediante spettrometro a contatore di Geiger e su film (camera $d = 114,6$ mm), con radiazione $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) ha dato i risultati riportati in Tabella II. Gli indici sono stati calcolati seguendo il metodo di Ito.

Dai dati sperimentali abbiamo tratto le seguenti conclusioni: il composto $\text{CaZr}(\text{PO}_4)_2$ è monoclinico con 4 molecole nella cella elementare caratterizzata dalle seguenti costanti:

$$a_0 = 9,966 (\pm 0,009) \text{ \AA}$$

$$b_0 = 8,774 (\pm 0,005) \text{ \AA}$$

$$c_0 = 8,323 (\pm 0,004) \text{ \AA}$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ$$

$$\beta = 114^\circ 4' 40''$$

$$\text{Volume trovato} = 664,4 \text{ \AA}^3.$$

$$\text{Volume calcolato in base alla densità } (3,21) = 664 \text{ \AA}^3.$$

Ringraziamo il prof. V. Scatturin, dell'Università di Bari, ed il dr. P. Porta, del Centro di Chimica Generale del C.N.R. di Roma, per le indicazioni forniteci durante lo svolgimento del nostro lavoro.

BIBLIOGRAFIA.

[1] R. COLANI, «C. R.», 243 (1909).

[2] S. H. U. BOWIE, J. E. T. HORNE, «Min. Mag.», 93 (1953).

[3] E. HAYEK, W. STADLMANN, «Angew. Chemie», 67, 327 (1955).

[4] E. M. LARSEN, W. C. FERNELIUS, L. L. QUILL, «Anal. Chem.», 513 (1953).