

Thermische Zersetzung und röntgendiffraktometrische Untersuchungen an $\text{BaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Mahadeo A. Nabar* und Ajit P. Dalvi

Department of Chemistry, University of Bombay, Vidyanagari,
Santaeruz (East), Bombay-400 098, Indien

(Eingegangen 5. Juli 1977)

Thermal Decomposition and X-Ray Diffractometric Studies of $\text{BaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

The thermal dehydration-decomposition of barium hydrogen orthoarsenate monohydrate, $\text{BaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ was studied using *TG*, *DTA* and *XRD* techniques. The dehydration-decomposition proceeds through the formation of an anhydrous salt, BaHAsO_4 to the final disalt, $\text{Ba}_2\text{As}_2\text{O}_7$. The X-ray powder diffraction data of the compounds are reported.

Die Orthophosphate der alkalischen Erden fanden von verschiedenen Gesichtspunkten aus beträchtliches Interesse; hingegen wurden die entsprechenden Arsenate nicht eingehend untersucht. In der vorliegenden Arbeit, die einen Teil einer allgemeinen Untersuchung über Arsenate darstellt, wird über die thermische Zersetzung von Bariumhydrogenorthoarsenat-Monohydrat berichtet.

Herstellung von Bariumhydrogenorthoarsenat-Monohydrat

Zur Herstellung von $\text{BaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ durch Fällung wurden eine 0,1*N*- BaCl_2 -Lösung und eine 0,5*N*-Kaliumdihydrogenorthoarsenatlösung im Molverhältnis 1:2,5 vermischt und der pH-Wert des Gemisches auf 6 eingestellt. Der Niederschlag wurde im Kontakt mit der Mutterlauge digeriert, wobei feine Kristalle von Bariumhydrogenorthoarsenat-Monohydrat entstanden. Die Kristalle wurden abfiltriert, gewaschen, bei 333 K getrocknet und nach Standardmethoden analysiert¹.

$\text{BaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ber. Kation 46,51, Anion 47,04.
Gef. Kation 45,90, Anion 46,77.

Thermoanalytische Untersuchungen

Abb. 1 zeigt die Ergebnisse eines typischen Thermogramms von Bariumhydrogenorthoarsenat-Monohydrat. Aus der *TG*-Kurve ist zu ersehen, daß das Salz bis 433 K stabil ist, worauf es bis 498 K rasch Wasser verliert. Auf dieser Stufe entspricht der Wasserverlust einem

Mol (Ber. 6,10%, gef. 6,21%) und die entstandene Verbindung ist ein wasserfreies Bariumhydrogenorthoarsenat.

BaHAsO₄. Ber. Kation 49,53, Anion 50,01.
Gef. Kation 49,62, Anion 49,18.

Die gleichzeitig erhaltene *DTA*-Kurve läßt die endotherme Aktivität während dieser Dehydrierung bei 468 K erkennen. Das wasserfreie Salz ist bis 533 K stabil, worauf es bis 633 K ein weiteres halbes Mol Wasser verliert (Gewichtsverlust ber. 9,14%, gef. 9,10%), wobei in der

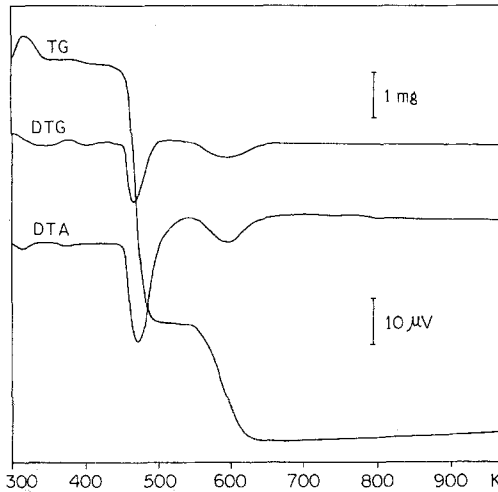
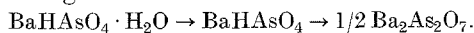


Abb. 1. *TG-DTG-DTA*-Simultandiagramm von BaHAsO₄ · H₂O

DTA-Kurve ein endothermes Peak-Maximum bei 588 K auftritt. Bei 633 K liegt als Produkt Bariumdiarsenat vor. Die Analyse des Endprodukts bestätigt die Zusammensetzung:

Ba₂As₂O₇. Ber. Kation 51,20, Anion 48,80.
Gef. Kation 50,73, Anion 47,28.

Die *TG*-Kurve zeigt weiterhin bis 1250 K keinerlei Verlust an, demnach ist das Salz bis zu dieser Temperatur stabil. Hier ist zu erwähnen, daß *Ranby* und Mitarb.² im Phosphatsystem über eine Modifikation bei hoher Temperatur, nämlich das δ -Bariumdiphosphat, berichteten. Im vorliegenden Falle geht jedoch aus der *DTA*-Kurve hervor, daß keine derartige polymorphe Veränderung eintritt und daß das bei 633 K gebildete α -Bariumdiarsenat seine Struktur bis 1250 K beibehält. Daher kann die Zersetzung von Bariumhydrogenorthoarsenat-Monohydrat folgendermaßen formuliert werden:



Isotherme Dehydratisierung

Die Ergebnisse der Untersuchungen über die statische isotherme Dehydratisierung von BaHAsO₄ · H₂O stehen in Übereinstimmung mit der Theorie; hinsichtlich der *TG*-Ergebnisse sind nach den Gewichtsverlusten die Temperaturen für die einzelnen Stufen etwas niedriger als erwartet. Die Schlüsse aus dem dynamischen Verfahren wurden aber durch die chemische Analyse der isolierten Produkte bestätigt (siehe oben).

Röntgenkristallographische Untersuchungen

Die isolierten Produkte der Dehydratisierung bzw. der thermischen Zersetzung wurden nach der Röntgen-Pulverdiffraktionsmethode weiter charakterisiert.

Das Muster von BaHAsO₄ · H₂O kann auf Basis einer orthorhombischen Zelle mit der Raumgruppe D_{2h}¹⁵/P_{bca} indiziert werden. Die erhaltenen Gitterparameter sind in Tab. 1 aufgeführt und stehen in sehr guter Übereinstimmung mit den von *Martin* und Mitarb.³ angegebenen.

Tabelle 1. Gitterparameter

Verbindung	$a_0, \text{Å}$	$b_0, \text{Å}$	$c_0, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
BaHAsO ₄ · H ₂ O	8,75 ± 0,03	14,61 ± 0,04	7,76 ± 0,03	993
BaHAsO ₄	14,56 ± 0,02	19,72 ± 0,03	4,67 ± 0,01	1339
Ba ₂ As ₂ O ₇	9,10 ± 0,03	5,67 ± 0,02	13,47 ± 0,05	695

Das Pulver-Röntgendiagramm des bei 443 K erhaltenen Produktes weist eine außerordentliche Ähnlichkeit mit dem von *Bengtsson*⁴ und von *Burly*⁵ für BaHPO₄ angegebenen auf. Unter der Annahme, daß BaHAsO₄ eine isomorphe Struktur aufweist, konnten alle Reflexe des Pulverdiagramms ohne Schwierigkeiten an einer orthorhombischen Zelle indiziert werden. Auch die Röntgenstrahlendaten des bei 573 K erhaltenen Kondensationsproduktes konnten leicht in Analogie zu den von *Ranby* und Mitarb.² für α -Bariumdiphosphat publizierten Daten an einer orthorhombischen Zelle indiziert werden. Die nach dem Verfahren der kleinsten Quadrate berechneten Gitterparameter von BaHAsO₄ und Ba₂As₂O₇ sind in Tab. 1 aufgeführt.

Die kompletten indizierten Daten, mit den berechneten und beobachteten d -Abständen und den relativen Intensitäten für diese zwei Verbindungen, sind in den Tab. 2 und 3 aufgeführt. Von *Baran* und Mitarb.⁶ ist vor kurzem eine Veröffentlichung über die Vibrationspektren von Strontium- und Bariumdiarsenaten erschienen. Zwar

Tabelle 2

$d_{\text{beob.}}$	$d_{\text{ber.}}$	$h \ k \ l$	$I_i I_0$
3.65	3.68	1 3 1	64
	3.65	2 2 1	
	3.64	4 0 0	
3.40	3.41	4 2 0	100
	3.39	0 4 1	
	3.37	2 3 1	
	3.36	3 0 1	
3.18	3.21	1 6 0	79
	3.18	4 3 0	
2.87	2.88	5 1 0	29
	2.87	4 0 1	
2.72	2.72	3 6 0	21
2.69	2.69	0 6 1	21
	2.67	4 5 0	
2.59	2.63	2 7 0	21
	2.56	3 5 1	
2.53	2.52	2 6 1	10
2.47	2.48	4 4 1	10
	2.47	5 0 1	
	2.46	0 8 0	
2.38	2.40	5 2 1	14
	2.38	1 7 1	
2.20	2.20	0 3 2	21
	2.19	0 9 0	
2.16	2.17	2 2 2	12
	2.16	4 6 1	
	2.16	3 7 1	
	2.15	1 8 1	
	2.15	6 0 1	
2.10	2.10	6 2 1	10
	2.10	2 9 0	
	2.09	5 5 1	
2.07	2.09	3 1 2	26
	2.07	7 1 0	
2.06	2.06	3 2 2	29
2.00	2.00	3 9 0	10
	2.00	3 9 0	
1.923	1.926	4 2 2	29
	1.916	7 4 0	
1.871	1.877	4 9 0	10
	1.870	4 8 1	
	1.865	7 2 1	
1.853	1.857	5 7 1	10
	1.855	3 5 2	
1.750	1.753	8 3 0	12
	1.750	5 9 0	
	1.744	5 8 1	

Tabelle 2 (Fortsetzung)

$d_{\text{beob.}}$	$d_{\text{ber.}}$	$h k l$	I/I_0
1,702	1,707	8 4 0	14
	1,701	3 10 1	
	1,695	8 0 1	
1,690	1,689	8 1 1	12
	1,685	4 6 2	
1,631	1,632	5 10 0	10
	1,631	2 11 1	
	1,629	6 3 2	
1,573	1,575	7 7 1	10
	1,570	9 3 0	
1,520	1,523	9 1 1	7
	1,521	2 0 3	
	1,520	4 11 1	
	1,517	3 9 2	
1,499	1,498	1 10 2	7
	1,498	4 12 0	
	1,497	6 6 2	
	1,496	9 5 0	
1,484	1,483	0 4 3	12
1,466	1,464	3 2 3	12
	1,464	8 8 0	
1,429	1,431	8 1 2	10
	1,430	4 0 3	
	1,426	4 1 3	
1,413	1,415	4 2 3	12

wurden in dieser Arbeit keine kristallographischen Daten angegeben, jedoch wurde angenommen, daß Sr₂As₂O₇ (und ebenso vielleicht Ba₂As₂O₇) strukturell verwandt mit β-Ca₂As₂O₇ und daher mit β-Sr₂V₂O₇ sei. Unsere Ergebnisse führen zu der Annahme, daß das in der vorliegenden Arbeit erhaltene Ba₂As₂O₇ isomorph mit α-Sr₂As₂O₇ ist und daher der α-Modifikation zugehört. Die von uns erhaltenen Ergebnisse der IR-spektralen Untersuchung von Ba₂As₂O₇ stimmen mit den von *Baran* und Mitarb.⁶ mitgeteilten überein. Jedoch können, mangels vollständiger Daten, keine bestimmten Schlüsse bezüglich der Differenzen in den Notationen gezogen werden.

Experimenteller Teil

Zur isothermen Dehydratisierung und Zersetzung wurden gewogene Mengen der Substanz bis zur Gewichtskonstanz zwischen 373 K und 473 K auf Temperaturen, die um 10 K voneinander unterschieden waren, erwärmt;

Tabelle 3

$d_{\text{beob.}}$	$d_{\text{ber.}}$	$h k l$	I/I_0
5,19	5,23	0 1 1	27
3,98	4,03	1 0 3	8
3,66	{ 3,77	2 0 2	47
	{ 3,55	2 1 0	
3,50	3,52	0 1 3	58
3,38	3,37	0 0 4	23
3,30	3,28	1 1 3	100
3,20	3,20	2 0 3	26
3,12	{ 3,16	1 0 4	17
	{ 3,14	2 1 2	
3,04	3,03	3 0 0	21
2,96	2,96	3 0 1	15
2,92	2,89	0 1 4	23
2,85	2,83	0 2 0	15
2,61	{ 2,62	3 1 1	12
	{ 2,61	0 2 2	
	{ 2,58	1 0 5	
3,35	{ 3,37	2 2 1	11
	{ 3,35	1 1 5	
2,32	{ 2,32	2 0 5	11
	{ 2,32	1 2 3	
2,26	{ 2,27	2 2 2	12
	{ 2,25	3 0 4	
2,24	2,25	0 0 6	11
2,21	2,24	4 0 1	14
2,18	{ 2,18	1 0 6	9
	{ 2,17	0 2 4	
2,14	{ 2,15	4 0 2	8
	{ 2,14	2 1 5	
2,09	{ 2,09	3 1 4	11
	{ 2,09	0 1 6	
	{ 2,08	4 1 1	
2,04	{ 2,05	3 2 1	11
	{ 2,03	1 1 6	
1,766	{ 1,764	3 2 4	14
	{ 1,760	0 2 6	
1,679	{ 1,648	0 0 8	15
	{ 1,678	5 1 2	

oberhalb 473 K wurden Temperaturintervalle von 20—25 K angewendet, um den allgemeinen Trend des Dehydratisierungs-Zersetzungsmechanismus festzustellen. Die unterschiedlichen thermalen und thermogravimetrischen Ergebnisse wurden auf einem Mettler-Thermoanalyser erzielt, der TGA, DTA und DTG gleichzeitig aufzeichnete. Die Pulver-Röntgenbeugungsdiagramme (Diffraktogramme) wurden mittels eines Philips-X-Strahl-Diffraktometers unter Anwendung einer durch Nickel gefilterten Kupferstrahlung (mittleres Cu-K α =

= 1.5418) aufgenommen und die indizierten Daten auf einem CDC 3600-Computer mittels eines Verfeinerungsprogrammes unter Anwendung der kleinsten Quadrate⁷ verfeinert.

Literatur

- ¹ *A. I. Vogel*, Quantitative Inorganic Analysis, 3. Aufl. Longmans, Green & Co. 1961.
- ² *P.W. Ranby, D. H. Mash* und *S. T. Henderson*, Brit. J. Appl. Phys., Suppl. No. 4, 518 (1954).
- ³ *C. Martin, A. Durif* und *M. Th. Averbuch-Pouchot*, Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. **93**, 397 (1970).
- ⁴ *E. Bengtsson*, Arkiv Kemi Mineral. Geol. **15 B**, 7 (1941).
- ⁵ *G. Burley*, J. Res. Natl. Bur. Stand. **60**, 23 (1958).
- ⁶ *E. J. Baran, J. C. Pedregosa* und *P. J. Aymonino*, J. Molec. Struct. **22**, 377 (1974).
- ⁷ *V. R. Marathe*, T.I.F.R., Bombay, India (Private communication).