

## 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,  $\text{BaHAsO}_4$  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

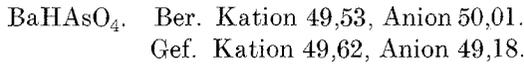
Zur Herstellung von  $\text{BaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  durch Fällung wurden eine 0,1*N*- $\text{BaCl}_2$ -Lösung und eine 0,5*N*-Kaliumdihydrogenorthoarsenatlösung im Molverhältnis 1:2,5 vermischt und der pH-Wert des Gemisches auf 6 eingestellt. Der Niederschlag wurde im Kontakt mit der Mutterlauge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

$\text{BaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . 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.



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

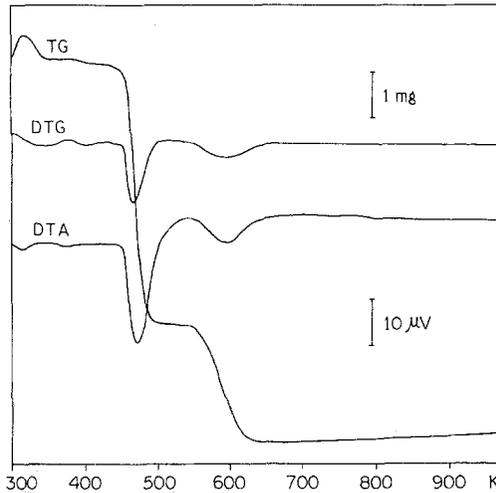
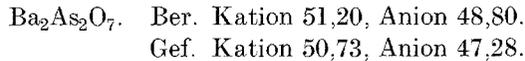


Abb. 1. *TG-DTG-DTA*-Simultandiagramm von  $\text{BaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

*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:



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.<sup>2</sup> im Phosphatsystem über eine Modifikation bei hoher Temperatur, nämlich das  $\delta$ -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  $\alpha$ -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 BaHAsO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O 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 BaHAsO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O kann auf Basis einer orthorhombischen Zelle mit der Raumgruppe D<sub>2h</sub><sup>15</sup>/P<sub>bca</sub> indiziert werden. Die erhaltenen Gitterparameter sind in Tab. 1 aufgeführt und stehen in sehr guter Übereinstimmung mit den von *Martin* und Mitarb.<sup>3</sup> angegebenen.

Tabelle 1. Gitterparameter

| Verbindung                                     | $a_0, \text{Å}$ | $b_0, \text{Å}$ | $c_0, \text{Å}$ | $V, \text{Å}^3$ |
|--|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| BaHAsO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O         | 8,75 ± 0,03     | 14,61 ± 0,04    | 7,76 ± 0,03     | 993             |
| BaHAsO <sub>4</sub>                            | 14,56 ± 0,02    | 19,72 ± 0,03    | 4,67 ± 0,01     | 1339            |
| Ba <sub>2</sub> As <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | 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*<sup>4</sup> und von *Burly*<sup>5</sup> für BaHPO<sub>4</sub> angegebenen auf. Unter der Annahme, daß BaHAsO<sub>4</sub> 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.<sup>2</sup> für  $\alpha$ -Bariumdiphosphat publizierten Daten an einer orthorhombischen Zelle indiziert werden. Die nach dem Verfahren der kleinsten Quadrate berechneten Gitterparameter von BaHAsO<sub>4</sub> und Ba<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 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.<sup>6</sup> 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       |           |
|                    | 2.09              | 3 1 2       |           |
| 2.07               | 2.07              | 7 1 0       | 26        |
| 2.06               | 2.06              | 3 2 2       | 29        |
| 2.00               | 2.00              | 3 9 0       | 10        |
| 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 Sr<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (und ebenso vielleicht Ba<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) strukturell verwandt mit β-Ca<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und daher mit β-Sr<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sei. Unsere Ergebnisse führen zu der Annahme, daß das in der vorliegenden Arbeit erhaltene Ba<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub> isomorph mit α-Sr<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ist und daher der α-Modifikation zugehört. Die von uns erhaltenen Ergebnisse der IR-spektralen Untersuchung von Ba<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub> stimmen mit den von *Baran* und Mitarb.<sup>6</sup> 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 $\alpha$  =

= 1.5418) aufgenommen und die indizierten Daten auf einem CDC 3600-Computer mittels eines Verfeinerungsprogrammes unter Anwendung der kleinsten Quadrate<sup>7</sup> verfeinert.

### Literatur

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