

## Spektroskopisches und thermisches Verhalten von $K_2HAsCr_2O_{10}$

Carmen I. Cabello und Enrique J. Baran\*

Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata,  
1900-La Plata, Argentinien

(Eingegangen 4. November 1986. Angenommen 27. November 1986)

### *Spectroscopic and Thermal Behaviour of $K_2HAsCr_2O_{10}$*

The infrared and Raman spectra of polycrystalline samples of  $K_2HAsCr_2O_{10}$  were recorded and an assignment for the complete vibrational spectrum is proposed. The thermal behaviour of the compound has also been investigated by means of TG- and DTA-methods. The spectral and thermal characteristics of the substance resemble that of  $K_2HPCr_2O_{10}$ , although some differences have been found and explained.

(Keywords: IR; Raman; Thermal analysis)

### Einleitung

Die Struktureigenschaften einer interessanten Reihe einfacher Polyoxyanionen der allgemeinen Zusammensetzung  $XCr_nO_{3n+4}^{3-}$  (mit  $X = P, As$ ) wurden vor kurzem bestimmt (vgl. [1—3] und die dort angegebene Literatur). Diese Anionen bestehen aus einem zentralen  $XO_4$ -Tetraeder, welcher eine verschiedene Anzahl von Ecken mit den  $CrO_4$ -Tetraedern teilt.

In vorangehenden Arbeiten haben wir das schwingungsspektroskopische Verhalten [4, 5] sowie den thermischen Abbau [6] verschiedener P/Cr-Anionen dieses Typs eingehend untersucht. In vorliegender Abhandlung haben wir eine entsprechende Untersuchung für  $K_2HAsCr_2O_{10}$  vorgenommen.

Die Verbindung kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe  $P3_1$  mit  $Z = 3$  (vgl. [1]). Der zentrale  $AsO_4$ -Tetraeder besitzt zwei freie As—O-Bindungen mit fast gleichen Abständen (ca. 1.65 Å), was auf eine starke Delokalisierung des Protons zwischen den beiden endständigen Sauer-

stoffatomen hinweist. Auch im Falle des  $K_2HPCr_2O_{10}$  konnte eine Delokalisierung spektroskopisch bestätigt werden [4], obwohl in diesem Fall zwei verschiedene P—O-Abstände vorliegen [4, 7].

Die Geometrie der endständigen  $CrO_3$ -Gruppen entspricht etwa derjenigen, welche in der normalen (triklinen) Modifikation von  $K_2Cr_2O_7$  vorliegt [8], während die Cr—O-Brückenabstände etwas länger als im Dichromat sind. Die As—O-Brückenabstände zeigen Werte, die denjenigen der As—O—As-Brücken im  $Ca_2As_2O_7$  entsprechen (vgl. z. B. [9]).

## Ergebnisse und Diskussion

### *Schwingungsspektrum*

Das IR-Spektrum im Bereich zwischen  $3000$  und  $200\text{ cm}^{-1}$  ist in Abb. 1 wiedergegeben. Das entsprechende *Raman*-Spektrum ist etwas einfacher und weist eine geringere Bandenzahl auf. Die spektroskopischen Daten, zusammen mit der vorgeschlagenen Zuordnung, sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Im Bereich der höheren Wellenzahlen zeigt das IR-Spektrum, genau wie im Falle von  $K_2HPCr_2O_{10}$  [4], die typische A,B,C-Banden-Anordnung, welche für ein System mit starken Wasserstoffbrücken charakteristisch ist (vgl. z. B. [10, 11]). Dieses Verhalten deutet auf eine Delokalisierung des Protons über die beiden endständigen As—O-Sauerstoffatome hin — wie bereits auf Grund der strukturellen Daten vermutet wurde — oder, noch wahrscheinlicher, über  $AsO_2$ -Gruppen von benachbarten Anionen.

Auch die Lage der As—O-Streckschwingungen bestätigt diese Annahme, da diese in einem etwas höheren Bereich liegen, als dies gewöhnlich für As—OH-Bindungen der Fall ist (vgl. z. B. [12]).

Die  $CrO_3$ -Streckschwingungen liegen in einem ganz ähnlichen Bereich wie beim  $K_2HPCr_2O_{10}$  [4], während die antisymmetrische As—O—Cr-Brückenschwingung erwartungsgemäß im vorliegenden Fall etwa  $100\text{ cm}^{-1}$  nach niederen Wellenzahlen verschoben ist.

Im Bereich unter  $500\text{ cm}^{-1}$  ist eine eindeutige Zuordnung nicht mehr einfach, da hier nicht nur die symmetrischen As—O—Cr-Brückenschwingungen liegen müssen, sondern auch die Deformations- und Rocking-Schwingungen der  $CrO_3$ - und  $AsO_2$ -Gruppen auftreten.

Interessant ist auch das deutliche Auftreten einer  $\delta$  (As—OH)-Schwingung bei  $1258\text{ cm}^{-1}$  [13].

Übereinstimmend mit den ähnlichen Struktureigenschaften zeigt das Schwingungsspektrum ein analoges Verhalten zu dem entsprechenden Phosphato/Chromat-Polyoxoanion [4].

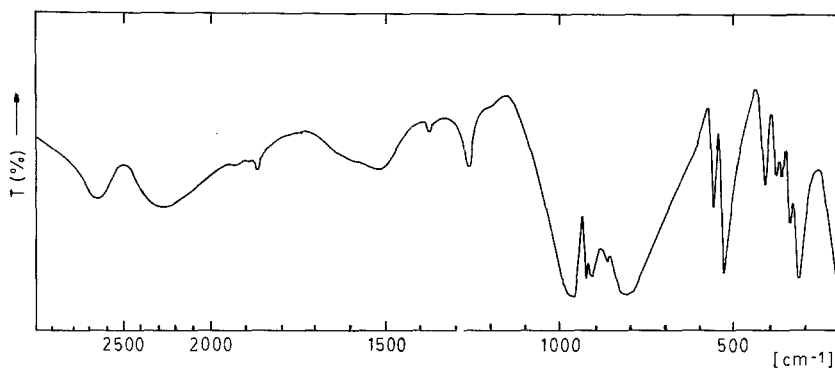

 Abb. 1. IR-Spektrum von  $\text{K}_2\text{HAsCr}_2\text{O}_{10}$ 

 Tabelle 1. Zuordnung des Schwingungsspektrums von  $\text{K}_2\text{HAsCr}_2\text{O}_{10}$   
 (Bandenlagen in  $\text{cm}^{-1}$ )

Infrarot	Raman	Zuordnung
~ 2660		$\nu(\text{OH})$ Bande A
~ 2280		$\nu(\text{OH})$ Bande B
1925 (?)		
1520		$\nu(\text{OH})$ Bande C
1378		(?)
1258		$\delta(\text{OH})$ „in plane“
987	986 vw	
970	962 s	$\nu_{\text{as}}(\text{CrO}_3)$
958	945 vw	
921		
903	920 vs	$\nu_{\text{s}}(\text{CrO}_3)$
860		$\delta(\text{OH})$ „out of plane“?
810	871 w	
792	796 w	$\nu(\text{AsO}_2)$
551		
522	554 m	$\nu_{\text{as}}(\text{As—O—Cr})$
406		
375	388 w	
360	366 m	
352 sh		
335	337 vw	vgl. Text
309	312 vw	
	235 w	
	209 s	Gitterschwing. (?)

vs sehr stark; s stark; m mittelstark; w schwach; vw sehr schwach; sh Schulter

*Thermisches Verhalten*

Die thermischen Eigenschaften wurden mittels TG- und DTA-Messungen untersucht. Ein typisches Thermogramm ist in Abb. 2 zu ersehen.

Der erste und starke endotherme Peak bei 240 °C ist mit der Bildung und Abgabe eines intramolekular gebildeten Wassermoleküls verbunden:

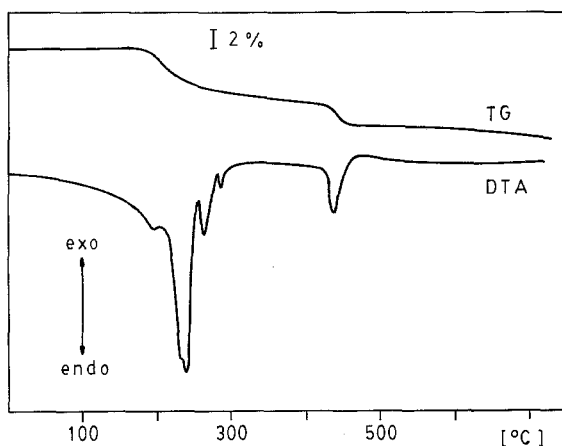
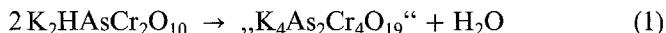
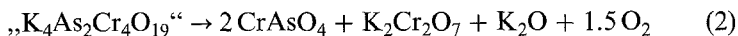


Abb. 2. Typisches Thermogramm von  $\text{K}_2\text{HAsCr}_2\text{O}_{10}$

Dieser Schritt ist mit einem theoretischen Gewichtsverlust von 2,15% verknüpft, welcher sehr gut mit der ersten TG-Stufe übereinstimmt, die einen Verlust von ca. 2% aufweist. Das intermediär gebildete „ $\text{K}_4\text{As}_2\text{Cr}_4\text{O}_{19}$ “ ist, wie aus der TG-Kurve deutlich hervorgeht, sehr instabil und wird sofort weiter abgebaut. Dieser weitere Abbau ist mit den schwachen DTA-Signalen bei 270° und 309 °C verbunden und erstreckt sich kontinuierlich bis zum letzten DTA-Peak bei 453 °C. In dieser Hinsicht unterscheidet sich das Verhalten von  $\text{K}_2\text{HAsCr}_2\text{O}_{10}$  von demjenigen des  $\text{K}_2\text{HPCr}_2\text{O}_{10}$ , bei welchem sich das intermediäre  $\text{K}_4\text{P}_2\text{Cr}_4\text{O}_{19}$  bei 195 °C bildet und bis zu etwa 400 °C stabil bleibt [6]. Im vorliegenden Fall dagegen wird das intermediär gebildete Polyoxoanion sofort weiter abgebaut:



Der theoretische Gewichtsverlust dieser Stufe beträgt 7.90%. Die Tatsache, daß die experimentell gefundenen Werte stets um 7% lagen, sowie daß die TG-Kurve auch nach den letzten DTA-Peak weiterhin einen kontinuierlichen Gewichtsverlust aufweist, lassen vermuten, daß das Kalium nicht nur als  $K_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und  $K_2\text{O}$  vorliegt. Möglicherweise wird auch noch  $\text{KO}_2$  gebildet, welches anschließend sehr langsam mehr Sauerstoff abgibt (vgl. hierzu auch [14]) und schließlich völlig in  $K_2\text{O}$  übergeht. In dieser Hinsicht verhält sich  $K_2\text{HAsCr}_2\text{O}_{10}$  wiederum genau wie das entsprechende P/Cr-Polyoxoanion, bei welchem bei höheren Temperaturen auch ein ganz ähnliches Verhalten beobachtet wurde [6].

Weiterhin haben wir auch die IR-Spektren der bei 600 °C erhaltenen Zersetzungsprodukte mit denjenigen eines 2:1-Gemisches von  $\text{CrAsO}_4$  und  $K_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  verglichen. Beide Spektren sind untereinander stark ähnlich und bestätigen zusätzlich das vorgeschlagene Zersetzungsschema.

Die Tatsache, daß im vorliegenden Fall die erste Zersetzungsstufe bei ca. 50 °C höherer Temperatur als beim entsprechenden P/Cr-Polyoxoanion stattfindet, deutet auf eine unterschiedliche Protonen-Delokalisierung und Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen in beiden Verbindungen. Andererseits zeigt das verschiedene Verhalten der dabei intermediär gebildeten Spezies, daß die P—O—Cr-Bindungen etwas stärker und stabiler als die entsprechenden As—O—Cr-Bindungen sind.

### Dank

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des CONICET und der CIC-Provincia de Buenos Aires durchgeführt.

### Experimenteller Teil

Durch Kochen von 100 ml einer stark konz.  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ -Lösung mit 20 g  $K_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und langsames Abkühlen fällt bei Raumtemperatur eine große Menge feinkristallines  $K_2\text{HAsCr}_2\text{O}_{10}$  aus [1]. Die Substanz wurde analytisch und röntgenographisch charakterisiert. Das zu Vergleichszwecken nach dem thermischen Abbau erforderliche  $\text{CrAsO}_4$  wurde durch Glühen des sog. grauvioletten Cr(III)-Orthoarseniats [15] bei 900 °C erhalten [16].

Die IR-Spektren wurden an KBr-Preßlingen der Kristallpulver mit einem Perkin-Elmer-580-B-Spektralphotometer erhalten. Die Raman-Spektren wurden mit einem Spex-Ramalog-1403-Doppelmonochromator-Spektrometer aufgenommen; zur Anregung diente die 488.0-nm-Linie eines  $\text{Kr}^+$ -Lasers.

Gleichzeitige TG- und DTA-Messungen wurden mit einem Rigaku-Thermoanalysator (Typ YLDG-CN 8002 L2) unter Anwendung eines Chromel/Alumel-Thermoelements durchgeführt. Es wurde im  $\text{N}_2$ -Strom ( $0.6\text{ l}/\text{min}^{-1}$ ) und bei einer Aufheizgeschwindigkeit von  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}^{-1}$  gearbeitet. Als DTA-Standard diente  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die Probenmengen lagen zwischen 20 und 25 mg. Zu Vergleichszwecken und um eine bessere Charakterisierung der Zwischen- und Endprodukte zu ermöglichen, wurden auch Zersetzungsversuche an größeren Probenmengen bei verschiedenen konstanten Temperaturen in Tiegelöfen an der Luft durchgeführt und die erhaltenen Phasen IR-spektroskopisch untersucht.

**Literatur**

- [1] *Averbuch-Pouchot MTh, Durif A, Guitel JC* (1978) *Acta Crystallogr B* 34: 3725
- [2] *Averbuch-Pouchot MTh, Durif A, Guitel JC* (1980) *Solid State Chem* 33: 325
- [3] *Averbuch-Pouchot MTh, Durif A, Guitel JC* (1981) *J Solid State Chem* 38: 253
- [4] *Baran EJ, Cabello CI* (1986) *Spectr Lett* 19: 981
- [5] *Jubert AH, Baran EJ, Sala O* (1987) *J Mol Struct* 156: 261
- [6] *Baran EJ, Cabello CI* (1986) *Thermochim Acta* 103: 267
- [7] *Averbuch-Pouchot MTh, Durif A, Guitel JC* (1977) *Acta Crystallogr B* 33: 1431
- [8] *Brandon JK, Brown JD* (1968) *Canad J Chem* 46: 933
- [9] *Pertlik F* (1980) *Monatsh Chem* 111: 399
- [10] *Hadzi D* (1965) *Pure Appl Chem* 11: 435
- [11] *Berry EE* (1968) *Spectrochim Acta* 24 A: 1727
- [12] *Vansant F, van der Veken BJ, Desseyne HO* (1973) *J Mol Struct* 15: 425
- [13] *Blinic R, Hadzi D* (1958) *Mol Physics* 1: 391
- [14] *Vol'nov II* (1966) *Peroxides, superoxides and ozonides of the alkali and alkali-earth metals*. Plenum Press, New York
- [15] *Baumgärtel E* (1957) *Z Anorg Allg Chem* 290: 133
- [16] *Ronis M* (1970) *Compt Rend Acad Sci Paris* 271 C: 64