

# Análisis térmico diferencial del cloruro de bario dihidratado

por J. SOLANS HUGUET \*

## RESUMEN

En el presente trabajo se estudia la deshidratación del cloruro de bario dihidratado mediante las técnicas de análisis térmico diferencial y difracción de rayos X, efectuando la interpretación cristaloquímica de los procesos que se realizan hasta 910 °C.

## RÉSUMÉ

Dans ce travail nous étudions la deshydratation du chlorure barique bihidraté en utilisant les techniques de l'analyse thermique différentiel et la diffraction des rayons X. On interprète la cristalochimie des transformations jusqu'à 910 °C.

## ZUSAMMENFASSUNG

Man studiert die Entwässerung des Bariumchlorids mit Differenzial Termalanalyse und Röntgenstrahlendiffraction. Man erklärt die Kristallchemie der umbildungen bis 910° C.

## INTRODUCCIÓN

El análisis térmico diferencial permite observar las variaciones caloríficas que se producen en función de la temperatura del compuesto. Este método permite conocer los puntos de temperatura correspondientes a las transformaciones que se producen, aunque no indica las fases que se forman o desaparecen.

Para el cloruro de bario anhidro se conoce la existencia de dos fases: una rómbica de baja temperatura y otra cúbica de alta temperatura. El punto de transición ha sido determinado a 925 °C (1) (2). Se conoce asimismo la curva de deshidratación del cloruro de bario hidratado pero no existe concordancia respecto al valor y número de los máximos existentes.

## PARTE EXPERIMENTAL

La curva de ATD obtenida para el  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ , en atmósfera de nitrógeno, presenta tres máximos endotérmicos a 140°, 205° y 910°C (fig. 1).

Los dos primeros máximos deben corresponder, por sus temperaturas, a la deshidratación de la sal. Todo induce a suponer que esta deshidratación se verifica en dos pasos, con un estado intermedio de monohidrato.

Para comprobarlo se calentó cloruro de bario dihidratado a 200 °C durante 22,5 horas. Se obtiene un polvo blanco cuyo análisis por difracción de rayos X da el resultado contenido en la tabla I.

El diagrama de difracción de rayos X del cloruro de bario  $\alpha$  ha sido medido en el compuesto puro (3); mientras que el del cloruro de bario monohidratado corresponde a la ficha ASTM y cálculos efectuados a partir de los datos estructurales (4) (5).

TABLA I

$2\theta$	$d \text{ \AA}$	I/I <sub>1</sub>	$d \text{ \AA}$	I/I <sub>1</sub>	hkl	$d \text{ \AA}$	I/I <sub>1</sub>	hkl
20,95	4,240	40	4,253	55	101	4,20	48	021
21,9	4,058	100	4,055	100	012			
22,5	3,952	60	3,950	60	020			
23,8	3,739	70	3,734	85	111			
29,05	3,073	40	3,075	40	112	3,06	100	121
29,40	3,038	30	3,034	30	120			
31,0	2,885	90	2,881	100	121	2,86	24	031
34,2	2,624	35	2,619	35	103			
35,9	2,502	15				2,50	32	130
36,1	2,487	30	2,482	30	113			
37,2	2,417	18				2,41	64	024
38,1	2,362	55	2,361	55	200	2,35	40	123
			2,356	50	004			
39,3	2,292	25	2,288	25	032			
40,05	2,252	28				2,25	64	200,004
40,5	2,227	20	2,225	20	131			
41,4	2,181	20	2,117	20	123			
43,5	2,081	8				2,08	8	124
44,45	2,038	12	2,036	12	114			
44,85	2,021	15	2,018	15	024			
23,04	2,234	100	4,123	100	123	4,34	100	200,005

$BaCl_2 \alpha$

$BaCl_2 \cdot H_2O$

La tabla 2 resume los datos estructurales de las fases presentes.

\* Sección de Mineralogía General y Cristaloquímica del Instituto "Jaime Almera" de Barcelona (C.S.I.C.)

TABLA 2

Fase	Gr. esp.	a	b	c		Tipo
BaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	P 2 <sub>1</sub> /m	6,738	10,86	7,136	90°57'	propio (6)
BaCl <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	P mcn	4,51	9,02	11,28		propio (5)
BaCl <sub>2</sub>	P nam	4,733	7,870	9,417		PbCl <sub>2</sub> (3), (7)
BaCl <sub>2</sub>	F m3m	7,34				CaF <sub>2</sub> (8)

*Interpretación de los resultados experimentales*

En el cloruro de bario dihidratado rodean a cada catión en la primera esfera de coordinación cuatro iones cloruro a 3,11, 3,16, 3,24 y 3,27 Å y cuatro moléculas de agua a 2,78, 2,80, 2,81 y 2,82 Å orientados según los vértices de un cubo deformado.

A 140 °C se produce la pérdida de dos moléculas de agua resultando una reorganización de las esferas de coordinación. La coordinación pasa a ser nueve. Dos moléculas de agua a 2,76 Å, dos iones cloruro a 3,12 Å y otros dos iones cloruro a 3,24 Å se orientan según los vértices de un prisma triangular, mientras que tres iones cloruro a 3,34, 3,37 y 3,38 Å se encuentran coplanarios con el catión. Además existen otros dos iones cloruro a 5,18 Å que se encuentran algo desplazados de la posición que correspondería a una coordinación nueve de los iones cloruro alrededor del catión.

A 205 °C se produce la pérdida de las dos moléculas de agua restantes. Con ello se produce un movimiento de los iones cloruro que los acerca al catión con lo que se conserva la coordinación nueve, distando los aniones a 2,96, 3,39 y 3,56, las parejas de aniones que forman el prisma triangular, y a 2,99, 3,22 y 3,26 los aniones coplanarios con el catión. Cada uno de estos cationes está rodeado de otros doce situados a distancias comprendidas entre 4,73 y 5,96 Å.

A 910 °C se produce la transformación entre ambas fases anhidras; la fase alfa, de baja temperatura, presenta la estructura citada, mientras que la fase beta, de alta temperatura, presenta una estructura cúbica. La transición entre ambas se produce por un movimiento relativo de los iones entre sí de modo que alrededor de cada catión se encuentran otros doce a 5,18 Å en unas posiciones no demasiado distintas de las que ocupan en la fase alfa; la variación de la posición de los aniones es mayor quedando ocho de ellos alrededor de cada catión a 3,17 Å.

BIBLIOGRAFÍA

- LIEBER, F.: Z. Phys. Chem. B 42, 240 (1939).
- NORIN, R.: Geol. För i Stockholm 63, 203 (1941).
- SOLANS HUGUET, J.: Tesis doctoral Universidad de Barcelona (1966).
- X Ray Powder Diffraction Data Card 1-0821.
- VAINSHTEIN, B. K., PINSKER, Z. G.: Dok. Akad. Nauk. SSSR 64, 49 (1949), Structure Reports 12, 160.
- TOVBORG JENSEN, A.: Det. Kgl. Danske Videnskaberne Selskab Matematikfysike Meddelsen 22, n.º 3 (1945), en Struct. Rep. 10, 95.
- DÖLL, W., WLEMM, V.: Z. anorg. allgem. Chem. 241, 239 (1939).
- VAINSHTEIN, B. K.: Dok. Akad. Nauk. SSSR 60, 1169 (1948), en Struct. Rep. 12, 149.