

47. Untersuchungen an Siliciumphosphaten

von H. Makart

(5. XII. 66)

1. Einleitung. – Die klassischen Referenzen über Verbindungen, welche bei der Reaktion von Phosphorsäure mit Siliciumdioxid entstehen, stammen von HAUTE-FEUILLE & MARGOTTET [1] [2] [3]. Die Autoren hatten Phosphorsäure mit Kieselgel (bis zu 5%) gemischt und im Platintiegel auf 260°C erwärmt, worauf sich klare Lösungen ergaben. Diese Lösungen wurden auf verschiedene Temperaturen erhitzt, wobei sich verschieden kristallisierte Niederschläge bildeten. Unter 260° flache Blättchen, stark doppelbrechend, in Wasser löslich; bei 360° hexagonale Lamellen, schwach doppelbrechend, widerstandsfähig gegen Wasser; nach schnellem Erhitzen auf 700° kubische, in Wasser unlösliche Kristalle; nach schnellem Erhitzen auf 900–1000° doppelbrechende, anscheinend monokline Prismen; Zusammensetzung aller Verbindungen: $\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$. Die Autoren betrachteten sie als polymorphe Formen von Silicium-pyrophosphat.

HÜTTNER [4] hat ebenfalls Verbindungen verschiedener Kristallform (feine Stäbchen, sechsseitige Scheiben, Oktaeder) der Formel $\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$ beschrieben, und zwar im Zusammenhang mit Untersuchungen über den Angriff von Phosphorsäure auf Quarz- und Silicatgläser.

LEVI & PEYRONEL [5] bestimmten mit Hilfe von RÖNTGEN-Pulverdiagrammen die Kristallstruktur der kubischen Pyrophosphate $\text{Me}^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{Me} = \text{Si}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Sn}$), die nach [1], [2], [3] hergestellt wurden, wobei das kubische $\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$ nicht rein zu gewinnen war und stets noch eine monokline Modifikation in kleinen Mengen enthielt.

BOULLÉ & JARY [6] sowie JARY [7] und LELONG & BOULLÉ [8] haben Lösungen von H_3PO_4 und kolloidalem SiO_2 eingedampft, erhitzt, und die Rückstände RÖNTGEN-diffraktometrisch, teilweise chemisch, untersucht. Bei $\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2 > 1$ wurde bei 110° eine Verbindung $\text{SiH}_2(\text{PO}_4)_2$ erhalten, welche bei 180° in $\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$ überging. Unter bestimmten Verhältnissen konnte eine (als pseudo-hexagonal bezeichnete) polymorphe Modifikation von $\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$ erhalten werden. Beim Verhältnis $\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2 < 1$ trat unter allen Bedingungen stets nur *eine* kristalline Verbindung auf, welcher mittels indirekter Verfahren die Formel $3\text{SiO}_2, 2\text{P}_2\text{O}_5$ zuerkannt wurde. Später konnten LELONG & BOULLÉ [9] diese Formel bestätigen und die entsprechende Germaniumverbindung $3\text{GeO}_2, 2\text{P}_2\text{O}_5$ synthetisieren. Sie beschrieben auch zwei Verbindungen $\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5, 2\text{H}_2\text{O}$ und $3\text{SiO}_2, 2\text{P}_2\text{O}_5, \text{H}_2\text{O}$, die sie als echte Siliciumphosphate: Orthophosphat $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$ und Pyrophosphat SiP_2O_7 betrachteten. Sie stützten sich dabei auf die Ergebnisse der Reaktionen mit geschmolzenen AgNO_3 bei 230° und auf die Interpretation der IR.-Spektren [10]. Demgegenüber schlossen STEGER & LEUKROTH [11] auf Grund von IR.-Spektren, dass man das kubische $\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$ ebensogut als Doppeloxid auffassen könne.

GERRARD & JEACOCKE [12] erhielten $3\text{SiO}_2, 2\text{P}_2\text{O}_5$ aus Siliciumtetrachlorid und Triäthylphosphat, SEIFER [13] aus SiO_2 , SiCl_4 und H_3PO_4 . Nach TIEN & HUMMEL [14] treten im System $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$ die Verbindungen $\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$ (in zwei polymorphen Modifikationen) und $2\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$ auf. Der letztere Befund steht im Widerspruch zu [6–9], [12], [13] und zu früheren Untersuchungen über das System $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$ [15].

Angesichts dieser Diskrepanzen in den Literaturangaben erschien es uns lohnend, weitere Versuche zur Herstellung von Siliciumphosphaten (bzw. Silicium-phosphoroxiden) anzustellen und die erhaltenen Produkte RÖNTGEN-diffraktometrisch und chemisch zu untersuchen.

2. Experimentelles. – 2.1. *Synthesen.* Zunächst wurde mit Kieselgel und Phosphorsäure im Überschuss gearbeitet, entsprechend den Bedingungen von HAUTEFEUILLE & MARGOTTET [1] [2] [3]. In kristallisierte Phosphorsäure (reinst, FLUKA), in einem Platintiegel geschmolzen und auf 150° erhitzt, wurden 4% SiO_2 -Gel (Kieselgel «H» MERCK für Dünnschicht-Chromatographie) eingetragen. Beim Umrühren mit einem Platinspatel löste sich das Gel rasch unter Bildung einer schwach opaleszierenden Flüssigkeit, die jeweils 4 Std. in einem Tiegelofen bei den angegebenen (siehe 3.1) Temperaturen gehalten wurde. Die erhaltenen, durchwegs weissen Niederschläge wurden teils mit Äthanol, teils (über 450° synthetisierte Produkte) mit Wasser bis zur vollständigen Entfernung überschüssiger Phosphorsäure gewaschen und bei $100^\circ/1$ Torr über P_2O_5 getrocknet.

In weiteren Synthesen mit Kieselgel und Phosphorpentoxid wurden die Rohstoffe im gewünschten Verhältnis (siehe 3.2) in trockener Atmosphäre durch Verreiben gemischt und in einem Platintiegel 7 Tage auf 350° erhitzt.

2.2. *Chemische Analysen.* Nach Aufschluss mit Na_2CO_3 im Platintiegel wurden SiO_2 und P_2O_5 wie üblich gravimetrisch bestimmt.

2.3. *Die RÖNTGEN-Pulver-Diffraktogramme* wurden in einer RÖNTGEN-Anlage SEIFERT Iso-Debyeflex aufgenommen (Kupferröhre mit Nickelfilter, SEIFERT-Zählrohr-Interferenzgoniometer, Zählrohrgerät Uni/A mit Registriereinrichtung).

3. Erhaltene Produkte. – 3.1. *Aus Kieselgel und Phosphorsäure (im Überschuss) bei verschiedenen Temperaturen.*

3.1.1. *Bei 200°C :* Hyroskopische, in kaltem Wasser vollständig lösliche Substanz. Laut Analyse lag *Silicophosphorsäure* $\text{H}_2\text{Si}(\text{PO}_4)_2$ (= $\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5, \text{H}_2\text{O}$) vor; das RÖNTGEN-Pulverdiagramm zeigte die in [7] sowie [16] angegebenen Reflexpositionen.

$\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5, \text{H}_2\text{O}$	Ber. SiO_2 27,3	P_2O_5 64,5	H_2O 8,2%
	Gef. „ 27,5	„ 64,3	„ (350°) 8,8%

3.1.2. Beim Erhitzen auf 350° verlor die Silicophosphorsäure 1 H_2O und ging in $\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$ über, wobei es sich laut RÖNTGEN-Pulverdiagramm um ein Gemisch zweier polymorpher Modifikationen handelte: vorherrschend $\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$ Form III (s. 3.2.3) neben wenig $\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$ Form I (s. 3.1.5).

3.1.3. *Bei 300°C :* Unter dem Mikroskop hauptsächlich Blättchen von rund $10\ \mu$ Durchmesser und $1\text{--}2\ \mu$ Dicke, teilweise kreisförmig, teilweise mit deutlich hexagonalem Umriss; mässig doppelbrechend. Laut Analyse Verbindung $3\text{SiO}_2, 2\text{P}_2\text{O}_5$, welche von JARY [7] als *Silicium-orthophosphat* angesehen wird; laut RÖNTGEN-Pulverdiagramm rein.

$3\text{SiO}_2, 2\text{P}_2\text{O}_5$	Ber. SiO_2 38,8	P_2O_5 61,2%	Gef. SiO_2 37,6	P_2O_5 62,1%
--	--------------------------	------------------------------	--------------------------	------------------------------

3.1.4. *Bei 350°C :* Wiederum $3\text{SiO}_2, 2\text{P}_2\text{O}_5$, jedoch laut Pulverdiagramm mit etwas $\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$ Form I (siehe unten) verunreinigt.

3.1.5. *Bei 450°C :* Sechseckige, anscheinend hexagonale Blättchen von $20\text{--}30\ \mu$ Durchmesser und wenigen μ Dicke, mässig doppelbrechend. Der Analyse gemäss $\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$, von uns als *Form I* bezeichnet. Laut RÖNTGEN-Pulverdiagramm enthielt das Präparat noch geringe Mengen von $3\text{SiO}_2, 2\text{P}_2\text{O}_5$.

$\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$	Ber. SiO_2 29,7	P_2O_5 70,3%	Gef. SiO_2 29,1	P_2O_5 70,3%
--------------------------------------	--------------------------	------------------------------	--------------------------	------------------------------

3.1.6. Bei 500°C: Hauptmenge wiederum $\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$ Form I, daneben etwas $\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$ Form II (siehe unten).

3.1.7. Bei 600° und 700°C: Unter dem Mikroskop Kriställchen von prismatischem, teilweise tafeligem Habitus, anscheinend monoklin; Prismen von ca. $20 \times 4 \mu$ herrschten vor. Starke Doppelbrechung. Laut Analyse $\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$, von uns *Form II* benannt. Nach dem RÖNTGEN-Pulverdiagramm enthielt das bei 600° gewonnene Präparat noch geringe Mengen von $\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$ Form I.

Gef. SiO_2 29,0 P_2O_5 71,1%

3.1.8. Bei 500°C: 3 $\text{SiO}_2, 2 \text{P}_2\text{O}_5$ + überschüssige H_3PO_4 : Bei den vorstehend beschriebenen Synthesen war das kubische $\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$ [2] [5] nicht erhalten worden. Diese Modifikation, hier *Form IV* genannt, wurde jedoch gewonnen als 3 $\text{SiO}_2, 2 \text{P}_2\text{O}_5$ in überschüssiger Phosphorsäure 4 Std. auf 500° erhitzt wurde. Unter dem Mikroskop meist um 20μ grosse, kubische Kriställchen, hauptsächlich Kombinationen von Oktaeder- und Würfelflächen aufweisend, neben einer geringen Menge prismatischer Kriställchen (offenbar $\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$ Form II). Das RÖNTGEN-Pulverdiagramm wies die Reflexe des kubischen $\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$ entsprechend den Angaben in [5] auf. Ferner waren Reflexe von $\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$ Form II und sehr schwach solche von $\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$ Form I zu erkennen.

3.2. Aus Kieselgel und P_2O_5 erhaltene Produkte. – 3.2.1. Zusammensetzung (s. Tabelle 1).

Tabelle 1. Reaktion von Kieselgel mit P_2O_5 (7 Tage bei 350°, siehe 2.1)

Zusammensetzung, Mol-%		Phasen a)
SiO_2	P_2O_5	
40	60	$\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$ III
50	50	$\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$ III; Spur 3 $\text{SiO}_2, 2 \text{P}_2\text{O}_5$
60	40	3 $\text{SiO}_2, 2 \text{P}_2\text{O}_5$; $\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$ III
66,66	33,33	3 $\text{SiO}_2, 2 \text{P}_2\text{O}_5$; etwas $\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$ III
75	25	3 $\text{SiO}_2, 2 \text{P}_2\text{O}_5$; Spur $\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$ III
80	20	3 $\text{SiO}_2, 2 \text{P}_2\text{O}_5$

a) RÖNTGEN-diffraktometrischer Nachweis durch Vergleich mit den Pulverdiffraktogrammen der in 3.1. beschriebenen Verbindungen.

3.2.2. Verbindung 3 $\text{SiO}_2, 2 \text{P}_2\text{O}_5$: Unter den angewandten Versuchsbedingungen trat demnach erst bei einem Mischungsverhältnis $\text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5 = 4/1$ diese Verbindung allein auf. Zur Analyse wurde das Präparat durch Behandeln mit 10-proz. Flußsäure bei Zimmertemperatur von überschüssigem Kieselgel befreit (die Siliciumphosphate werden von Flußsäure nur schwer angegriffen).

3 $\text{SiO}_2, 2 \text{P}_2\text{O}_5$ Ber. SiO_2 38,8 P_2O_5 61,2% Gef. SiO_2 38,3 P_2O_5 60,9%

3.2.3. $\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$ Form III wurde die bei den Reaktionen gemäss (3.2.1) auftretende Modifikation genannt. Um sie rein zu erhalten, wurde das Reaktionsprodukt aus 40 Mol-% SiO_2 und 60 Mol-% P_2O_5 zur Entfernung eventuell noch vorhandenen Kieselgels mit 10-proz. Flußsäure behandelt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

$\text{SiO}_2, 2 \text{P}_2\text{O}_5$ Ber. SiO_2 29,7 P_2O_5 70,3% Gef. SiO_2 30,1 P_2O_5 69,7%

4. RÖNTGEN-Pulver-Diffraktogramme. – 4.1. Bei 3 $\text{SiO}_2, 2 \text{P}_2\text{O}_5$ liessen sich mit der Annahme einer hexagonal-rhomboedrischen Elementarzelle (nur Reflektionen mit $-h, +k, +l = 3n$ zu beobachten) alle Reflexe indizieren; $a_0 = 7,87_5 \text{ \AA}$, $c_0 = 24,09 \text{ \AA}$. Gemessene d -Werte, relative Intensitäten und MILLER'sche Indices der Reflexe s. Tabelle 2. Allerdings berechnet man für diese Elementarzelle aus der gemessenen Dichte ($\rho_{\text{gef.}} = 2,66$) viereinhalb Formeleinheiten, $Z = 4,5$, dafür berechnet: $\rho_{\text{ber.}} = 2,69$. Es scheint also c_0 verdoppelt werden zu müssen. Für diese Werte ($a_0 = 7,87_5 \text{ \AA}$, $c_0 = 48,18 \text{ \AA}$, $c/a = 6,118$, $Z = 9$) lässt sich auch die Transformation in eine rhomboedrische Zelle [17] gut ausführen: $a_R = 16,682 \text{ \AA}$, $\alpha = 27^\circ 18'$, $Z = 3$, $\rho_{\text{ber.}} = 2,69$.

4.2. Das Diffraktogramm von $\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$ Form I konnte unter Annahme einer hexagonalen Elementarzelle mit $a_0 = 4,72 \text{ \AA}$, $c_0 = 11,82 \text{ \AA}$, vollständig indiziert werden. $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 2,93$, $\rho_{\text{gef.}} = 2,85$ (s. Tabelle 2).

4.3. Die d -Werte und relativen Reflexintensitäten von $\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$ Form II (vermutlich monoklin) sind in Tabelle 3 aufgeführt. Besonders bei niederen Winkelwerten besteht weitgehende Übereinstimmung zu den Reflexpositionen von $\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$ Form III (siehe 4.4), was engere Beziehungen im Gitterbau der beiden Modifikationen vermuten lässt.

4.4. $\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$ Form III: Indizierung unter Zugrundelegung einer tetragonalen Elementarzelle mit $a_0 = 14,20 \text{ \AA}$, $c_0 = 7,39 \text{ \AA}$ (Tabelle 3); Formeleinheiten in der Elementarzelle: $Z = 12$, in guter Übereinstimmung zwischen gemessener und berechneter Dichte ($\rho_{\text{gef.}} = 2,68$, $\rho_{\text{ber.}} = 2,70$). Doch ist die Möglichkeit des Vorliegens einer pseudotetragonalen Zelle nicht auszuschliessen.

4.5. Das hier Form IV genannte, kubische $\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$ ist identisch mit der von LEVI & PEYRONEL [5] eingehend untersuchten Substanz (d -Werte mit Indizierung: Tabelle 3). Aus den eigenen Messungen ergibt sich $a_0 = 7,48 \text{ \AA}$ (nach LEVI & PEYRONEL: $a_0 = 7,46 \text{ \AA}$).

Tabelle 2. RÖNTGEN-Pulver-Daten

3 $\text{SiO}_2, 2 \text{P}_2\text{O}_5$ hexagonal-rhomboedrisch ($-h+k+l = 3n$) $a_0 = 7,875 \text{ \AA}$, $c_0 = 24,09 \text{ \AA}^a$			$\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$ Form I hexagonal $a_0 = 4,72 \text{ \AA}$, $c_0 = 11,82 \text{ \AA}$		
d	I/I_0	hkl	d	I/I_0	hkl
8,03	40	003	5,91	100	002
6,54	30	101	3,86	60	101
5,91	10	012	3,36	30	102
4,02	35	006	2,96	55	004
3,94	40	110, 015	2,83	35	103
3,53	100	113	2,40	25	104
3 37	10	021	2,36	12	110
3,27	3	202	2,31	10	111
3,07	4	107	2,045	2	105, 200
2,81	25	116	2,026	20	113
2,78	45	205, 018	1,975	30	006
2,68	4	009	1,931	2	202
2,56	10	211	1,776	7	106
2,52	7	122	1,680	20	204
2,42	1	027	1,669	3	115
2,37	15	214	1,616	25	107
2,27	8	030, 125	1,548	5	210, 205
2,25	10	208	1,532	8	211
2,215	20	119	1,513	4	116
2,185	6	303	1,494	4	212
2,085	7	0.1.11	1,438	6	213
2,064	10	217	1,419	6	206
1,977	25	306	1,391	2	108
1,908	2	223	1,370	8	214, 117
1,882	1	311	1,363	10	300
1,867	4	312, 134			
1,840	3	2.0.11			
1,787	4	1.1.12			
1,763	15	226, 2.1.10			

+15 Linien bis $d = 1,45$

a) Siehe Bemerkungen unter 4.1.

Tabelle 3. RÖNTGEN-Pulver-Daten

SiO ₂ , P ₂ O ₅ Form II monoklin ?		SiO ₂ , P ₂ O ₅ Form III tetragonal od. pseudo-tetragonal <i>a</i> ₀ = 14,20 Å, <i>c</i> ₀ = 7,39 Å			SiO ₂ , P ₂ O ₅ Form IV kubisch <i>a</i> ₀ = 7,48 Å		
<i>d</i>	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i>	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>hkl</i>
6,43	20	6,51	20	101	4,32	4	111
4,70	15	5,02	3	220	3,74	75	200
3,96	10	4,74	10	300	3,34	100	210
3,81	5	3,99	7	301	3,05	85	211
3,77	10	3,82	15	311	2,65	6	220
3,70	100	3,69	100	002	2,25	10	311
3,63	55	3,55	10	400	2,07	15	320
3,53	12	3,35	45	330	1,816	15	410, 322
3,35	25	3,26	55	202	1,671	10	420
3,32	15	3,11	2	411	1,633	15	421
3,21	50	3,04	7	331	1,595	5	332
3,05	10	2,98	2	222	1,527	10	422
3,00	10	2,92	2	421	1,439	20	511, 333
2,91	4	2,83	20	500	1,388	10	520, 432
2,85	15	2,51	15	440	1,366	10	521
2,79	4	2,40	15	422	1,322	15	440
2,68	3	2,38	15	441			
2,53	4	2,34	7	610			
2,49	25	2,29	3	213			
2,40	35	2,21	25	540			
2,36	15	2,14	25	522, 621			
2,34	10	2,12	20	541			
2,31	4	2,10	10	630			
2,29	15	2,07	6	442			
2,26	10	1,968	6	640, 612			
2,18	5	1,896	3	542			
2,14	3	1,879	3	721			
2,12	7	1,846	3	004			
2,10	30	1,803	15	731			
2,06	7	1,741	3	641			
2,03	15	1,705	7	311, 602, 811			
+ 23 Linien bis <i>d</i> = 1,45		1,678	6	660, 821			
		+ 8 Linien bis <i>d</i> = 1,45					

5. Phasenumwandlungen. – 5.1. Die Verbindung 3 SiO₂, 2 P₂O₅ veränderte sich bei 96 Std. Erhitzen auf 1050° und 10 Std. auf 1100° nicht (von deutlichem Sintern abgesehen), war dagegen nach 2 Std. bei 1150° geschmolzen. Dabei war inkongruentes Schmelzen zu SiO₂, P₂O₅ Form IV und kieselsäurereichem Glas eingetreten, wie das RÖNTGEN-Diagramm zeigte. (Dieser Befund deckt sich mit den Angaben in [14], nach denen die – dort als 2 SiO₂, P₂O₅ angesehene – Verbindung bei 1120° inkongruent schmilzt.)

5.2. SiO₂, P₂O₅ Form I liess sich durch 72-stdg. Glühen bei 850° nahezu vollständig in SiO₂, P₂O₅ II umwandeln. (Daneben entstanden noch geringe Mengen SiO₂, P₂O₅ IV). Wurde das SiO₂, P₂O₅ I jedoch 10 Std. auf 1050° erhitzt, so resultierte fast ausschliesslich SiO₂, P₂O₅ IV (kubisch) und nur Spuren SiO₂, P₂O₅ II.

5.3. SiO₂, P₂O₅ Form II liess nach 96 Std. bei 1050° den Beginn einer Umwandlung in Form IV erkennen. Nach 2 Std. bei 1150° war diese Umwandlung – unter Sintern – vollständig.

5.4. SiO₂, P₂O₅ Form III war nach 96 Std. bei 850° unverändert; nach 24 Std. bei 1050° war es in Form IV umgewandelt.

5.5. SiO_2 , P_2O_5 Form IV schmolz kongruent bei ca. 1300° . (Nach [14] schmilzt SiO_2 , P_2O_5 «high temperature β -form» bei 1290° kongruent; laut dem angegebenen RÖNTGEN-Diagramm handelte es sich dabei um SiO_2 , P_2O_5 Form IV mit schwachen zusätzlichen Reflexen). Durch 96-stdg. Erhitzen auf 1000° und weitere 96 Std. bei 800° konnte keinerlei Veränderung von SiO_2 , P_2O_5 IV erzielt werden.

6. Diskussion. – 6.1. Gemäss den in 3.1.3 und 3.2.2 beschriebenen Versuchen wurde die Verbindung $3\text{SiO}_2, 2\text{P}_2\text{O}_5$ sowohl aus SiO_2 und überschüssiger H_3PO_4 als auch aus SiO_2 und P_2O_5 erhalten. Das beobachtete RÖNTGEN-Diffraktogramm von $3\text{SiO}_2, 2\text{P}_2\text{O}_5$ stimmt mit jenem überein, das von TIEN & HUMMEL [14] für eine Verbindung angegeben ist, welche im System SiO_2 - P_2O_5 beobachtet und als $2\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$ angesehen wurde. Auf Grund dieser Übereinstimmung könnte man annehmen, dass auch bei [14] in Wirklichkeit $3\text{SiO}_2, 2\text{P}_2\text{O}_5$ auftrat. Andernfalls würde hier ein Problem analog dem bekannten Fall bei Mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$ bzw. $2\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$) angeschnitten ([18], zusammenfassende Übersicht für Mullit).

VÖLLENKLE, WITTMANN & NOWOTNY [19] teilen einer im System GeO_2 - P_2O_5 auftretenden, hexagonal-rhomboedrisch kristallisierenden Verbindung die Formel $2\text{GeO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$ zu. RÖNTGEN-Daten und Indizierung für die von ihnen ebenfalls untersuchte, isotype Siliciumverbindung entsprechen aber wiederum den in der vorliegenden Arbeit für $3\text{SiO}_2, 2\text{P}_2\text{O}_5$ gefundenen Werten.

6.2. Von den vier aufgefundenen, *polymorphen Modifikationen von $\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$* sind die charakteristischen Kristallformen der Modifikationen I, II und IV bereits in der älteren Literatur [1] [2] [4] beschrieben. Das RÖNTGEN-Pulverdiffraktogramm der Form III entspricht dem in [7] angegebenen von « SiP_2O_7 , bei 180° erhalten».

Nach den bisherigen Ergebnissen scheint $\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$ I die «Tiefemperatur-Modifikation» zu sein; durch schonendes Erhitzen konnte es in die monokline Form II, bei stärkerem Glühen direkt in das kubische IV umgewandelt werden, welches als Hochtemperatur-Modifikation zu bezeichnen ist.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Synthesen mit Kieselgel und H_3PO_4 bei verschiedenen Temperaturen, bzw. mit Kieselgel und P_2O_5 , wurden Silicophosphorsäure $\text{H}_2\text{Si}(\text{PO}_4)_2$, eine Verbindung $3\text{SiO}_2, 2\text{P}_2\text{O}_5$ und vier polymorphe Modifikationen von $\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$, welche als Formen I–IV bezeichnet wurden, erhalten.

Die RÖNTGEN-Pulverdaten der Verbindungen sind mitgeteilt. $\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$ Form I lässt sich hexagonal, Form III tetragonal indizieren. Form II scheint monoklin zu sein, bei Form IV handelt es sich um das bereits ausführlich untersuchte, kubische $\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$.

Das RÖNTGEN-Pulverdiffraktogramm von $3\text{SiO}_2, 2\text{P}_2\text{O}_5$ ist hexagonal-rhomboedrisch zu indizieren. Eine Verbindung $2\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$, welche nach anderen Autoren im System SiO_2 - P_2O_5 auftreten sollte, wurde nicht gefunden. Die für $3\text{SiO}_2, 2\text{P}_2\text{O}_5$ beobachteten RÖNTGEN-Daten entsprechen den in der Literatur für $2\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$ angegebenen.

Analytisches Zentrallabor
der LONZA AG., Visp VS

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. HAUTEFEUILLE & J. MARGOTTET, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. *96*, 1052 (1883).
 [2] P. HAUTEFEUILLET & J. MARGOTTET, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. *99*, 789 (1884).
 [3] P. HAUTEFEUILLET & J. MARGOTTET, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. *102*, 1017 (1886).
 [4] K. HÜTTNER, Z. anorg. allg. Chem. *59*, 216 (1908).
 [5] G. LEVI & G. PEYRONEL, Z. Kristallogr. (A) *92*, 190 (1935).
 [6] A. BOULLÉ & R. JARY, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. *237*, 161, 328 (1953).
 [7] R. JARY, Ann. Chim. [13] *2*, 58 (1957).
 [8] B. LELONG & A. BOULLÉ, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. *255*, 530 (1962).
 [9] J. LECOMTE, A. BOULLÉ, C. DORÉMIEUX-MORIN & B. LELONG, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. *255*, 621 (1962); *257*, 3437 (1963); *258*, 131 (1964).
 [10] B. LELONG, Ann. Chim. [13] *9*, 229 (1964).
 [11] E. STEGER & G. LEUKROTH, Z. anorg. allg. Chem. *303*, 169 (1960).
 [12] W. GERRARD & G. JEACOCKE, Chemistry & Ind. *1959*, 704.
 [13] G. B. SEIFER, Zh. neorgan. Khim *7*, 2806 (1962); Ref. Chem. Abstr. *58*, 9855 (1963).
 [14] T. Y. TIEN & F. A. HUMMEL, J. Amer. Ceram. Soc. *45*, 422 (1962).
 [15] W. R. JACOBY, Ph. D. thesis, Rutgers University 1956.
 [16] J. GOUBEAU, K. O. CHRISTE, W. TESKE & W. WILBORN, Z. anorg. allg. Chem. *325*, 26 (1963).
 [17] International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. II, 150–158, Birmingham 1959.
 [18] H. MÜLLER-HESE, Ber. deutsch. keram. Ges. *40*, 281 (1963).
 [19] H. VÖLLENKLE, A. WITTMANN & H. NOWOTNY, Mh. Chem. *94*, 819 (1963).

48. Der Einfluss unterschiedlicher Trägheitsmomente auf die Thermodiffusion von H^{35}Cl , D^{35}Cl , H^{37}Cl und D^{37}Cl

von Werner Meier

(10. XII. 66)

Einleitung. – Neuere Untersuchungen über Thermodiffusionsfaktoren zeigten, dass nicht nur Massendifferenzen, sondern bei gleicher Masse auch Trägheitsmomentendifferenzen der Molekeln zur Trennung von Stoffen führen. QUINTANILLA [1] hat das System $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_3\text{D}$ in einem Trennrohr mit Ringspalt untersucht und bei $\Delta T = 155^\circ$ einen Thermodiffusionsfaktor α von 0,003 gemessen. Versuche von ZONDLER [2] am System $^{36}\text{Ar}/^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ haben gezeigt, dass in einem 3 m langen Trennrohr der Trennfaktor so gross ist, dass an der heissen Seite reiner Sauerstoff und an der kalten Seite reines Argon abgezogen werden können. Diese Resultate, zusammen mit den schon früher untersuchten Systemen HCl/Ar [3], D_2/HT [4], $^{14}\text{C}^{16}\text{O}/^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ [5] und $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}/^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ [6], können beschrieben werden, wenn man nach SCHIRDEWAHN, KLEMM & WALDMANN [4] den Thermodiffusionsfaktor α in 2 Glieder aufspaltet, von denen das eine die Massen m und das andere die Trägheitsmomente θ enthält.

$$\alpha = C_m \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} + C_\theta \frac{\theta_1 - \theta_2}{\theta_1 + \theta_2}. \quad (1)$$

Die Formel (1) setzt sich aus einem Translations- und einem Rotationsanteil zusammen und ist eine Erweiterung der auf FURRY, JONES & ONSAGER [7] zurückgehenden früher gebräuchlichen Beziehung:

$$\alpha = C_m \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2}. \quad (2)$$