

Die Verbindungen $2\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ und $2\text{GeO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (Kurze Mitteilung)

Von

H. Völlenkke, A. Wittmann und H. Nowotny

Aus den Instituten für Physikalische Chemie der Universität und der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 9. Juli 1963)

Bei röntgenographischen Untersuchungen im System GeO_2 — P_2O_5 wird eine Verbindung der Zusammensetzung $2\text{GeO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ aufgefunden. Einkristallaufnahmen ergeben eine hexagonale (trigonale) Elementarzelle mit $a = 7,99_8$ und $c = 24,8_6$ Å. Die schon beschriebene Verbindung $2\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ erweist sich als isotyp: $a = 7,86_2$ und $c = 24,1_3$ Å.

Bei Untersuchungen über das Germaniumdiphosphat wurde im System GeO_2 — P_2O_5 eine weitere Verbindung festgestellt und als „Kristallart II“ bezeichnet¹. Diese entsteht nach mehrstündigem Glühen von GeP_2O_7 bei 1100°C durch Abbau (Abgabe von P_4O_{10}).

Im weiteren Verlaufe wurden Pulvermischungen von GeO_2 (Quarzform) und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ im Bereiche GeO_2 — $\text{GeO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ bei 1100°C zur Reaktion gebracht (Pt-Tiegel, ca. $\frac{1}{2}$ Stde.). Die röntgenographische Prüfung zeigte, daß die oben genannte Kristallart II bevorzugt bei Ansätzen $\text{GeO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 = 2 : 1$ auftritt. Zur Ermittlung der genauen Zusammensetzung wurde ein Ansatz gemäß $2\text{GeO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ auch in einem abgeschmolzenen Pt-Röhrchen gegläht, um die Verdampfung von P_4O_{10} hintanzuhalten. Dieser Versuch bestätigt, daß es sich bei der Kristallart II tatsächlich um die Verbindung $2\text{GeO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ handelt. Aus einer bei 1200°C geglähten Probe konnten plättchenförmige Einkristalle gewonnen werden. DK- und Weissenberg-Aufnahmen um die c -Achse können einwandfrei mit einer hexagonalen (trigonalen) Elementarzelle: $a = 7,99_8$, $c = 24,8_6$ und $c/a = 3,11$, indiziert werden. Die experimentelle Dichte $d_{\text{pykn.}} = 3,64$ g/ccm stimmt befriedigend mit der Röntgendichte $d_{\text{R}_\delta} = 3,81$ g/ccm überein; die Elementarzelle enthält somit 9 Formeleinheiten $2\text{GeO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$.

¹ A. Wittmann, H. Völlenkke und H. Nowotny, Mh. Chem. **94**, 440 (1963).

Tabelle 1. Auswertung der Pulveraufnahmen (CrK α -Strahlung)

2SiO ₂ · P ₂ O ₅				2GeO ₂ · P ₂ O ₅			
(hkl)	10 ³ · sin ² ϑ beob.	10 ³ · sin ² ϑ ber.	Intens. beob.	(hkl)	10 ³ · sin ² ϑ beob.	10 ³ · sin ² ϑ ber.	Intens. beob.
(0003)	20,3	20,2	st	(0003)	19,4	19,1	st
(10 $\bar{1}$ 1)	30,5	30,6	mst	(10 $\bar{1}$ 1)	29,6	29,4	mst
(10 $\bar{1}$ 2)	37,5	37,3	m	(10 $\bar{1}$ 2)	35,8	35,8	mst
(0006)	81,2	81,0	st	(0006)	76,9	76,4	ms
(10 $\bar{1}$ 5)	84,5	84,5	st	(10 $\bar{1}$ 5)	80,7	80,4	sst
(11 $\bar{2}$ 0)		84,9		(11 $\bar{2}$ 0)	82,6	82,0	sst
(11 $\bar{2}$ 3)	104,9	105,1	sst	(11 $\bar{2}$ 3)	101,7	101,1	sst
(20 $\bar{2}$ 1)	115,9	115,9	m	(20 $\bar{2}$ 1)	112,5	111,5	ms
(20 $\bar{2}$ 2)	122,6	122,2	s	(20 $\bar{2}$ 2)	119,2	117,9	s
(10 $\bar{1}$ 7)	139,1	138,5	s	(10 $\bar{1}$ 7)	132,0	131,3	m
(11 $\bar{2}$ 6)	165,4	165,9	st	(11 $\bar{2}$ 6)	159,0	158,4	mst
(20 $\bar{2}$ 5)	169,3	169,4	st	(20 $\bar{2}$ 5)	162,8	162,5	sst
(0009)	182,6	182,2	s	(10 $\bar{1}$ 8)		163,2	
(21 $\bar{3}$ 1)	200,0	200,4	m	(0009)	172,0	172,0	ss
(21 $\bar{3}$ 2)	206,1	207,1	ms	(21 $\bar{3}$ 1)	193,5	193,5	s
(20 $\bar{2}$ 7)	223,3	223,4	s	(21 $\bar{3}$ 2)	199,1	199,9	s
(21 $\bar{3}$ 4)	235,0	234,1	m	(20 $\bar{2}$ 7)	214,6	213,4	ms
(21 $\bar{3}$ 5)	256,1	254,3	m	(21 $\bar{3}$ 4)	226,2	225,4	ms
(3030)		254,7		(21 $\bar{3}$ 5)	245,5	244,5	st
(20 $\bar{2}$ 8)		257,2		(20 $\bar{2}$ 8)		245,3	st
(11 $\bar{2}$ 9)	266,0	267,1	m	(3030)	254,5	246,1	ms
(3033)	276,1	274,9	s	(11 $\bar{2}$ 9)		254,0	
(10 $\bar{1}$,11)	299,8	300,5	s	(3033)	265,3	265,2	ms
(2137)	308,5	308,3	ms	(2137)	296,6	295,4	mst
(3036)	335,6	335,7	mst	(00012)	306,2	305,7	s
(2243)	360,5	359,8	s	(3036)	322,4	324,1	mst
(3141)	370,6	370,2	s	(2138)	327,4	327,3	mst
(3142)	375,7	376,9	ms	(2240)		328,2	
(20 $\bar{2}$,11)	385,0	385,4	s	(2243)	347,2	347,3	s
(10 $\bar{1}$,13)	408,0	408,5	s	(3142)	365,5	364,0	m
(11 $\bar{2}$,12)		408,9		(20 $\bar{2}$,11)		366,3	
(2246)	421,8	420,6	m	(11 $\bar{2}$,12)	387,5	387,7	m
(21 $\bar{3}$,10)		423,1		(2246)	404,6	404,6	m
(3145)		424,1		(3145)	408,0	408,6	mst
(4042)	461,6	461,8	s	(21 $\bar{3}$,11)	447,7	448,3	mst
(21 $\bar{3}$,11)	470,3	470,3	m	(3148)	491,3	491,4	m

Infolge der P₂O₅- (bzw. P₄O₁₀)-Verluste sind die Angaben über die Zusammensetzung der im System SiO₂-P₂O₅ beobachteten Verbindungen teilweise unsicher^{2, 3}. Wie *T.-Y. Tien* und *F. A. Hummel* kürz-

² *A. Boullé* und *R. Jary*, C. r. hebdomad. Sé. acad. sci. Paris **237**, 161 und 328 (1953).

³ *J. Lecomte*, *A. Boullé*, *C. Dorémieux-Morin* und *B. Lelong*, C. r. hebdomad. Sé. acad. sci. Paris **255**, 621 (1962).

lich feststellten⁴, besteht neben der Verbindung $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (SiP_2O_7) nur noch $2\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$.

Bei der Darstellung von $2\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ gingen wir in der gleichen Weise vor wie bei der Ge-Verbindung. Ein Vergleich der Pulveraufnahmen der beiden entsprechenden Phasen läßt vollkommene Isotypie erkennen. Die Gitterparameter betragen: $a = 7,86_2$ und $c = 24,1_3$ Å mit $c/a = 3,07$. Damit wird zugleich für die Si-Verbindung die Zusammensetzung $2\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ bestätigt. Tab. 1 bringt die Auswertung der Pulveraufnahmen für die beiden isotypen Verbindungen.

Diese Arbeit wurde durch das Bundeskanzleramt, Sektion IV — Verstaatlichte Betriebe, unterstützt, wofür wir unseren Dank sagen.

⁴ *T.-Y. Tien* und *F. A. Hummel*, *J. Amer. Ceram. Soc.* **45**, 422 (1962).