

# Über Diphosphate vom Typ $\text{Me(IV)P}_2\text{O}_7$

Von

**H. Völlenkle, A. Wittmann und H. Nowotny**

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

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 12. Juli 1963)

Einkristalle von  $\text{GeP}_2\text{O}_7$  werden hergestellt und röntgenographiert. Die Elementarzelle erweist sich, entgegen einer früheren Annahme<sup>1</sup>, als kubisch, jedoch mit  $a = 22,854 \text{ \AA}$ , und entspricht somit der 27fachen Zelle von  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$  nach dem Strukturvorschlag von *G. R. Levi* und *G. Peyronel*<sup>2</sup>. Auf Diffraktometeraufnahmen werden auch für die analogen Verbindungen mit Si, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, Th und U zusätzlich sehr schwache Reflexe nachgewiesen, welche durch die gegenüber der einfachen Zelle niedrigere Symmetrie hervorgerufen werden. Danach besitzen offensichtlich alle Verbindungen  $\text{Me(IV)P}_2\text{O}_7$  die große Zelle; die in der Literatur angegebenen Werte für die Gitterkonstante beziehen sich daher auf die Unterzelle. Bei  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  lassen sich wegen ungenügender Homogenität und mäßig kristallinen Zustandes die Überstrukturlinien nicht beobachten. Die Zugehörigkeit zu den übrigen Vertretern (Isotypie) ist aber wahrscheinlich. Die von *L. M. Borlera* und *A. Burdese*<sup>3</sup> für die Unterzelle von  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  und  $\text{GeP}_2\text{O}_7$  angegebenen Gitterparameter können nicht bestätigt werden. Die 6er-Koordination von Silicium sowie die Winkelung der P—O—P-Bindung in der  $\text{P}_2\text{O}_7$ -Gruppe werden diskutiert. Die Existenz der Unterzelle in anderen Temperaturbereichen ist möglich.

Kürzlich wurde über die Darstellung von  $\text{GeP}_2\text{O}_7$  berichtet und die Strukturchemie analoger Diphosphate diskutiert<sup>1</sup>. In der Zwischenzeit wurde uns eine Arbeit von *M. L. Borlera* und *A. Burdese*<sup>3</sup> zugänglich, worin die Autoren die Diphosphate  $\text{ThP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  sowie  $\text{GeP}_2\text{O}_7$

<sup>1</sup> *A. Wittmann, H. Völlenkle* und *H. Nowotny*, Mh. Chem. **94**, 440 (1963).

<sup>2</sup> *G. R. Levi* und *G. Peyronel*, Z. Kristallogr. **92**, 190 (1935).

<sup>3</sup> *M. L. Borlera* und *A. Burdese*, Atti Accad. Sci. Torino, Cl. Sci. fisiche, matemat., nat. **94**, 89 (1960).

beschreiben und — analog zu  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$  — nach dem Strukturvorschlag von *G. R. Levi* und *G. Peyronel*<sup>2</sup> kubisch indizieren. Der für das Gediphosphat angegebene Gitterparameter  $a = 7,520 \text{ \AA}$  weicht jedoch erheblich von dem Wert  $a = 7,62 \text{ \AA}$  ab, der von uns für die kubische Unterzelle ermittelt wurde.

*Die Verbindung  $\text{CeP}_2\text{O}_7$ :* Angaben über die Löslichkeit eines gefällten Cerdiphosphates finden sich bei *J. C. Brantley* und *J. R. Huizenga*<sup>4</sup>, solche über potentiometrische und spektralphotometrische Messungen bei *V. M. Tarayan* und *L. A. Eliazyan*<sup>5</sup>. In Anlehnung an diese Arbeiten erhielten wir aus einer Cer(IV)-sulfatlösung mit Natriumdiphosphat einen gelblichen Niederschlag, der sich nach Waschen und Trocknen bei  $110^\circ\text{C}$  als röntgenamorph erwies. Nach raschem Erhitzen auf etwa  $900^\circ\text{C}$  im Pt-Tiegel und Abschrecken entsteht ein Produkt, aus dessen Röntgenogramm eindeutig die Isotypie mit  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$  hervorgeht. Bemerkenswert sei, daß auch bei Abwandlung der Herstellungsbedingungen stets geringe Mengen weiterer, nicht näher identifizierter Kristallarten auftreten. Es sei betont, daß bei langem Glühen zwischen  $600$  und  $1100^\circ\text{C}$  obiges  $\text{Ce}^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7$  nicht gefaßt werden kann, sondern sich stets andere Phasen bilden. Die Auswertung des Debyeogramms führt auf einen Gitterparameter von  $8,580 \text{ \AA}$  für die Unterzelle (Tab. 1). Der von *Borlera* und *Burdese* angegebene Wert  $a = 8,338 \text{ \AA}$  weicht davon wieder beträchtlich ab.

Zu der starken Diskrepanz in den Gitterparametern von  $\text{GeP}_2\text{O}_7$  bzw.  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  kann nicht Stellung genommen werden, weil diese Autoren in der zitierten Arbeit keinerlei Angaben über Netzebenenabstände und Intensitäten machen, im Gegensatz zu dem mit ausführlichen Daten belegten Thoriumdiphosphat.

*Die Verbindung  $\text{GeP}_2\text{O}_7$ :* Es gelang nunmehr, erstmals Einkristalle für einen Vertreter dieser Diphosphate zu erhalten. Nach dreistündigem Glühen der Verbindung  $\text{Ge}(\text{HPO}_4)_2$  bei  $1250^\circ\text{C}$  konnten plättchenförmige Einkristalle von  $\text{GeP}_2\text{O}_7$  isoliert werden. DK-Aufnahmen um die  $[100]$ - und  $[111]$ -Achse bestätigen, daß die kubische Zelle mit  $a = 7,62 \text{ \AA}$  lediglich eine Unterzelle darstellt, worauf bereits hingewiesen wurde<sup>1</sup>. Die Auswertung führt jedoch wiederum auf eine kubische und nicht, wie versuchsweise angenommen, pseudokubische Elementarzelle geringerer Symmetrie, allerdings mit einem Parameter, der dem dreifachen Wert der früher postulierten Unterzelle entspricht. Die Gitterkonstante von  $\text{GeP}_2\text{O}_7$  beträgt demnach  $a = 22,854 \text{ \AA}$ . Tab. 2 bringt die Auswertung des Äquators einer DK-Aufnahme um  $[100]$ .

<sup>4</sup> *J. C. Brantley* und *J. R. Huizenga*, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 6101 (1952).

<sup>5</sup> *V. M. Tarayan* und *L. A. Eliazyan*, *Isvest. Akad. Nauk Armyan. SSR, Khim. Nauki* **11**, 243 (1958), und **13**, 245 (1960).

Tabelle 1. Auswertung einer Pulveraufnahme von  $\text{CeP}_2\text{O}_7$ , bezogen auf die Unterzelle mit  $a = 8,58_0 \text{ \AA}$  ( $\text{CrK}\alpha$ -Strahlung)

$(hkl)$	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ beob.	Intensität beob.
(111)	53,5	53,7	mst
(200)	71,3	72,3	sst
(210)	89,1	89,4	m
(211)	106,9	107,1	m
(220)	142,6	142,8	mst
(311)	196,0	196,3	st
(222)	213,8	213,2	ms
(320)	231,7	232,1	s
(400)	285,1	285,5	m
(410)	302,9	303,0	s
(322)			
(411)	320,8	320,8	s
(330)			
(331)	338,6	338,9	mst
(420)	356,4	357,2	mst
(421)	374,2	374,0	ms
(332)	392,0	392,6	ms
(422)	427,7	428,7	mst
(511)	481,1	480,8	mst
(333)			
(440)	570,2	571,3	m
(531)	623,7	624,3	m
(600)	641,5	641,2	m
(442)			
(620)	712,8	712,9	s
(533)	766,3	766,4	m
(622)	784,1	783,9	m
(444)	855,4	856,0	ms d
(700)	873,2	873,9	ms d
(632)			
(710)	891,0	891,8	ms d
(550)			
(543)			
(711)	908,8	908,6	mst d
(551)			
(640)	926,6	926,8	mst d

Einige schwache Fremdlinien sind nicht in die Tabelle aufgenommen.

DK- und Weissenberg-Aufnahmen erklären nun auch, warum sich die große Zelle einem Nachweis bisher entzogen hat. In der DK-Aufnahme um  $[100]$  sind die Schichtlinien für  $(hkl)$  mit  $l = 3n$  — entsprechend der einfachen Unterzelle — wesentlich stärker ausgebildet. Mit einer Dichte  $d_{\text{pykn}} = 3,71 \text{ g/ccm}$  ergeben sich 108 Formeleinheiten  $\text{GeP}_2\text{O}_7$  in der Elementarzelle. Die Röntgendichte  $d_{\text{Rö}} = 3,69 \text{ g/ccm}$  stimmt mit diesem Ergebnis vorzüglich überein.

Zur Struktur der kubischen Verbindungen  $\text{MeP}_2\text{O}_7$ : Es war nun von Interesse, ob der gleiche Befund, nämlich die 27fache Zelle, auch auf die anderen Vertreter der Reihe  $\text{MeP}_2\text{O}_7$  zutrifft. Obwohl bisher Einkristalle

Tabelle 2. Auswerten des Äquators eine DK-Aufnahme um  $[100]$  von  $\text{GeP}_2\text{O}_7$ ;  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung

Indizierung für die Zelle		$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beob.	Intensität beob.
$a = 22,85, \text{Å}$ ( $hkl$ )	$a = 7,61, \text{Å}$ (Unterzelle) ( $h'k'l'$ )			
(600)	(200)	41,0	41,1	sst
(630)	(210)	51,2	51,8	st
(800)	—	72,8	73,2	ss
(820)	—	77,4	77,8	ms
(660)	(220)	81,9	82,1	st
(840)	—	91,0	91,4	ms
(900)*	(300)*	92,2		
(870)	—	128,6	128,4	s
(960)	(320)	133,1	133,7	mst
(12,00)	(400)	163,8	164,1	m
(12,30)	(410)	174,1	173,9	mst
(13,20)	—	196,8	196,3	s
(12,60)	(420)	204,8	204,7	st
(14,20)	—	227,6	227,7	s
(14,40)	—	241,2	241,7	s
(14,50)	—	251,5	251,5	ss
(12,90)	(430)	256,0	256,8	s
(16,20)**	—	295,8	296,6	s
(15,60)**	(520)	297,0		
(12,12,0)	(440)	327,7	328,2	st
(18,00)	(600)	368,6	368,9	m
(18,30)	(610)	378,9	378,2	m
(18,60)	(620)	409,6	409,7	mst
(15,12,0)	(540)	419,8	420,1	ss
(18,90)	(630)	460,8	461,6	m
(18,12,0)	(640)	532,5	533,1	mst
(21,60)	(720)	542,7	542,7	ms
(24,00)	(800)	655,4	656,2	mst
(21,12,0)	(740)	665,6	666,1	ss
(24,60)	(820)	696,3	696,2	m
(18,18,0)	(660)	737,3	737,0	ms

\* Auf der Weissenberg-Aufnahme nicht beobachtbar.

\*\* Auf der Weissenberg-Aufnahme getrennte Reflexe.

nur von  $\text{GeP}_2\text{O}_7$  gezüchtet werden konnten, ließ sich ein schlüssiger Beweis auf Grund von Pulver- und insbesondere Diffraktometeraufnahmen erbringen.

Die Verbindungen  $\text{MeP}_2\text{O}_7$  für  $\text{Me} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$  und  $\text{U}$  wurden wie folgt dargestellt:

Die Diphosphate von Si, Sn, Ti, Zr und Hf erhielten wir durch Auflösen der frisch gefällten Hydroxyde in heißer konz. Phosphorsäure und nachfolgendes Erhitzen auf  $500^{\circ}\text{C}^3,6$ . Die Darstellung der Si-Verbindung erfolgte auch durch Glühen von Silicagel mit  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  bei  $1050^{\circ}\text{C}^7$ . Neben den früher angegebenen Methoden<sup>1</sup> gelang die Bildung der Ge-Verbindung auch durch Glühen von  $\text{GeO}_2$  mit  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  bei  $1100^{\circ}\text{C}$ . Die Pb-Verbindung wurde durch Erhitzen von  $\text{PbO}_2$  mit konz. Phosphorsäure auf  $350^{\circ}\text{C}$  und anschließendes Dekantieren gewonnen<sup>8</sup>. Das Urandiphosphat stellten wir durch Glühen von Uranylнитrat mit  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  bei  $1100^{\circ}\text{C}$  dar<sup>9</sup>.

Ein charakteristischer Ausschnitt aus Zählrohraufnahmen von  $\text{GeP}_2\text{O}_7$  und  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$  ist in Abb. 1 wiedergegeben. Auf beiden Diagrammen lassen sich nunmehr die schwachen zusätzlichen Interferenzen, welche die große Zelle charakterisieren, einwandfrei feststellen. Dasselbe trifft auch bei allen anderen genannten Verbindungen zu. Nur bei  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  entzogen sich wegen des schlecht kristallisierten Zustandes und geringfügiger Inhomogenität die zusätzlichen Linien dem röntgenographischen Nachweis. Es ist jedoch recht unwahrscheinlich, daß  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  als einziges unter den oben untersuchten Diphosphaten nicht die große Zelle aufweisen sollte.

Sämtliche Diphosphate wurden in der Folge auch mikroskopisch im polarisierten Licht untersucht. Die Kristallite zeigen würfelförmigen Habitus und erweisen sich durchwegs als isotrop.

Die Vermessung der Pulveraufnahmen der von uns hergestellten Diphosphate führt zu den in Tab. 3 angegebenen Gitterkonstanten.

Tabelle 3. Gitterparameter der Verbindungen  $\text{Me(IV)P}_2\text{O}_7$

Me	$a$ [Å]	Me	$a$ [Å]
Si	$22,42_8 \pm 0,006$	Ti	$23,59_2 \pm 0,003$
Ge	$22,85_4 \pm 0,006$	Zr	$24,72_0 \pm 0,003$
Sn	$23,82_6 \pm 0,006$	Hf	$24,63_0 \pm 0,006$
Pb	$24,10_5 \pm 0,003$	Ce	$25,74_0 \pm 0,01$
		U	$25,88_1 \pm 0,006$

In gleicher Weise wie bei *Borlera* und *Burdese*<sup>3</sup> gibt Abb. 2 die Gitterparameter in Abhängigkeit vom Ionenradius des 4wertigen Kations wieder<sup>10</sup> unter Einbeziehung der Werte für  $\text{ThP}_2\text{O}_7^2, 11$  und  $\text{PuP}_2\text{O}_7^{12}$ .

<sup>6</sup> E. Steger und G. Leukroth, Z. anorg. allgem. Chem. **303**, 169 (1960).

<sup>7</sup> T.-Y. Tien und F. A. Hummel, J. Amer. Ceram. Soc. **45**, 422 (1962).

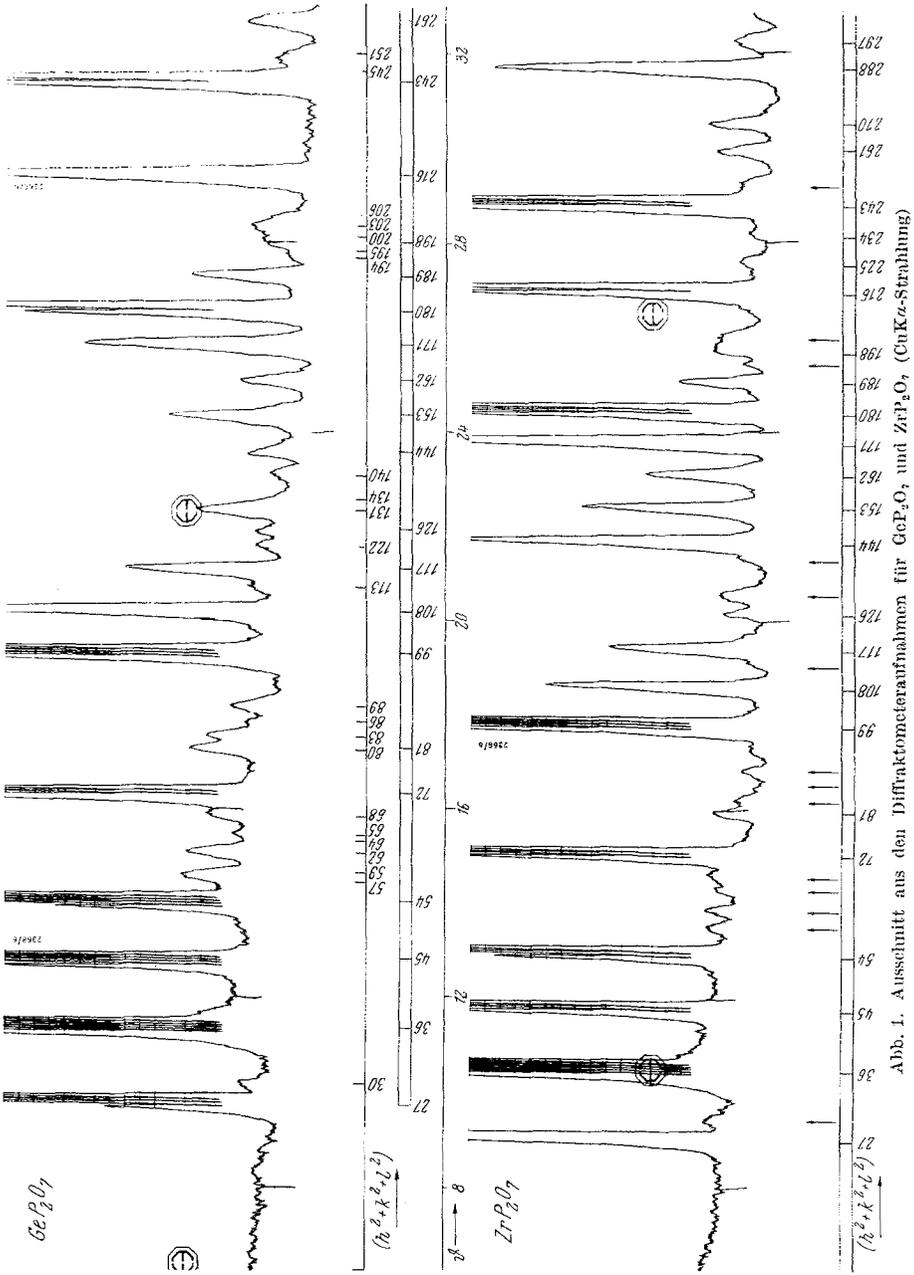
<sup>8</sup> G. Peyronel, Gazz. chim. ital. **69**, 254 (1939).

<sup>9</sup> H. P. Kirchner, K. M. Merz und W. R. Brown, J. Amer. Ceram. Soc. **46**, 137 (1963).

<sup>10</sup> Werte nach L. H. Ahrens, Geochim. cosmochim. Acta [London] **2**, 155 (1952).

<sup>11</sup> A. Burdese und M. L. Borlera, Ricerca Sci. **30**, 1343 (1960).

<sup>12</sup> C. W. Bjorklund, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 6347 (1957).



Die Kurven verlaufen deutlich in zwei Ästen, welche offensichtlich die Elemente der Haupt- und Nebengruppe charakterisieren. Die Unstimmigkeit beim Siliciumdiphosphat ist ein Hinweis darauf, daß die Sauerstoffumgebung des Siliciums eine höhere Koordination anstrebt.

Durch Extrapolation kann der Ionenradius von  $\text{Si}^{4+}$  für K.Z. = 6 auf etwas über  $0,5 \text{ \AA}$  abgeschätzt werden. Dabei benützten wir für  $\text{Ge}^{4+}$

den Wert von  $0,57 \text{ \AA}$ , der dem mittleren oktaedrischen Ge—O-Abstand in der Rutilmodifikation von  $\text{GeO}_2$  entspricht<sup>13</sup>.

Die Erhöhung der Koordinationszahl für  $\text{Si}^{4+}$  in der Sauerstoffumgebung wurde kürzlich auch durch URot-Analyse am kubischen  $\text{SiP}_2\text{O}_7$  nachgewiesen<sup>14</sup>. Ferner liegt die oktaedrische Sauerstoffkoordination in der Höchstdruckmodifikation des  $\text{SiO}_2$ , dem Stishovit, vor<sup>15</sup>.

Mit dem Nachweis der großen kubischen Zelle wird die Frage der Winkelung der P—O—P-Bindung in der  $\text{P}_2\text{O}_7$ -Gruppe (gestreckt oder gewinkelt) erneut aufgeworfen. Wie früher gezeigt<sup>3, 16</sup>, ergibt sich bei Vorliegen der

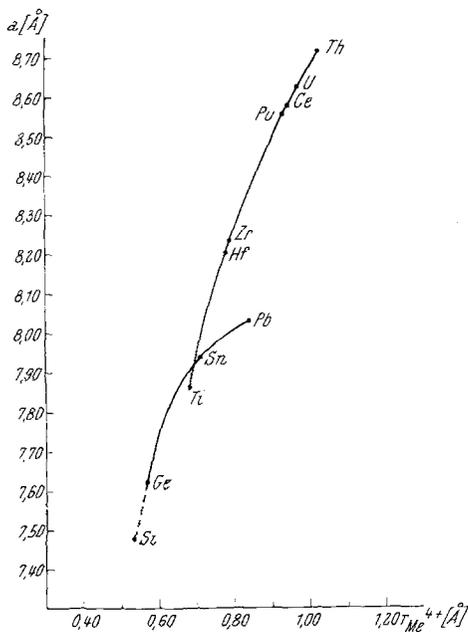


Abb. 2. Gitterparameter der Verbindungen  $\text{MeP}_2\text{O}_7$ , (berechnet für die Untereinzel) als Funktion des Ionenradius  $\text{Me}^{4+}$

kleinen kubischen Zelle mit  $Z = 4$  aus Symmetriegründen zwangsläufig eine lineare Anordnung der P—O—P-Bindung ( $180^\circ$ ). Mit der großen (kubischen) Zelle fällt diese Forderung weg. In diesem Zusammenhang sind Ausdehnungsmessungen an  $\text{ThP}_2\text{O}_7$ <sup>17</sup> und  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$ <sup>18</sup> von Interesse. Diese Verbindungen zeigen in der thermischen Ausdehnungskurve eine Diskontinuität. Die bei  $95$  bzw.  $300^\circ\text{C}$  festgestellte

<sup>13</sup> W. H. Baur, Acta cryst. [Kopenhagen] **9**, 515 (1956).

<sup>14</sup> J. Lecomte, A. Bouillé, C. Dorémieux-Morin und B. Lelong, C. r. hebdomad. Sé. acad. sci. Paris **255**, 621 (1962).

<sup>15</sup> A. Preisinger, Naturwissensch. **49**, 345 (1962).

<sup>16</sup> H. M. McGeachin, Acta cryst. [Kopenhagen] **14**, 1286 (1961).

<sup>17</sup> A. Burdese und M. L. Borlera, Atti Accad. Sci. Torino, Cl. Sci. fisiche, matemat., nat. **94**, 107 (1960).

<sup>18</sup> D. A. Harrison, H. A. McKinstry und F. A. Hummel, J. Amer. Ceram. Soc. **37**, 277 (1954).

reversible Umwandlung in eine ebenfalls kubische Form könnte durch Übergang von der großen kubischen Zelle mit gewinkelter P—O—P-Bindung in die kleine kubische Zelle mit gestreckter Anordnung — freie Drehbarkeit der  $\text{P}_2\text{O}_7$ -Gruppe um die Symmetrieachse — erklärt werden. Die in den erwähnten Arbeiten wiedergegebenen Röntgendaten sind jedoch für die Beweisführung unzureichend.

Wir danken für die Unterstützung dieser Arbeit durch das Bundeskanzleramt, Sektion IV — Verstaatlichte Betriebe.