

2344



Sitzung der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse
vom 10. Februar 1949

Sonderabdruck aus dem Anzeiger der math.-naturw. Klasse der
Österreichischen Akademie der Wissenschaften, Jahrgang 1949, Nr. 3

(Seite 61 bis 63)

Das wirkl. Mitglied Felix Machatschki legt eine kurze Mitteilung vor und zwar:

„Die Kristallstruktur von Wismutorthophosphat BiPO_4 “.
Von J. Zemann.

Wismutorthophosphat BiPO_4 fällt beim Versetzen von Wismutsalzlösungen mit Phosphatlösungen als weißer, feinnadeliger Niederschlag aus, der so schwer löslich ist, daß er in der analytischen Chemie bei der quantitativen Bestimmung des Wismuts Anwendung findet (1). Die Fällungen erweisen sich unter dem Mikroskop als aus haarfeinen Nadelchen bestehend, die kaum eine weitere Bestimmung zulassen. De Schulten (2) hat durch Lösen der Verbindung in heißer konzentrierter Salpetersäure und tropfenweises Verdünnen mit Wasser durchsichtige, glänzende, monokline Prismen bis 0,15 mm Länge und 0,05 mm Dicke erhalten.

Von Wismutphosphat, das aus quantitativen Wismutbestimmungen erhalten wurde (also bei etwa 500° C geglühtes BiPO_4), wurden nach sorgfältigem Pulvern Debye-Scherrer-Diagramme mit Cu -Strahlung (Ni -Folie) aufgenommen. Die recht linienreichen Diagramme erwiesen sich mit denen von Monazit (CePO_4) als praktisch ident, so daß Isomorphie zwischen beiden Verbindungen festgestellt werden konnte.

Die Struktur des Monazits wurde vor einigen Jahren von Kokkoros (3) aufgeklärt. Seine Ergebnisse können weitgehend auf BiPO_4 übertragen werden.

Für Monazit gilt (3):

Raumgruppe: C_{2h}^5 ¹

$$a = 6,78; b = 6,99; c = 6,45 \text{ \AA}; \beta = 104^\circ.$$

Da sich die Linien auf den Monazit- und BiPO_4 -Filmen gut decken (auf den Monazitaufnahmen liegen sie etwas enger), müssen für BiPO_4 die Zelldimensionen recht ähnlich sein, die maximale Abweichung wird wohl 1% nicht überschreiten.

Für Monazit beträgt der Inhalt der Elementarzelle vier CePO_4 . Für BiPO_4 und obige Gitterkonstanten berechnet man mit ebenfalls vier Formeleinheiten in der Elementarzelle eine röntgenographische Dichte von $\rho = 6,805 \text{ g/ccm}$, De S c h u l t e n (op. cit.) hat experimentell $\rho = 6,323 \text{ g/ccm}$ gefunden.

K o k k o r o s (op. cit.) bestimmte für Monazit folgende Parameter (alle Atome liegen auf Punktlagen mit drei Freiheitsgraden):

| | x | y | z |
|----|-------|-------|-------|
| Ce | 0,214 | 0,158 | 0,406 |
| P | 0,175 | 0,167 | 0,889 |
| O | 0,194 | 0,992 | 0,028 |
| O | 0,125 | 0,342 | 0 |
| O | 0,372 | 0,200 | 0,819 |
| O | 0 | 0,133 | 0,694 |

Es wurden für BiPO_4 mit obigen Gitterkonstanten und Parametern (Bi an Stelle von Ce) die $\sin^2\theta$ -Werte und Intensitäten für die innersten 40 Reflexe gerechnet. Die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung ist sehr gut.

Die Isomorphie zwischen Monazit und BiPO_4 kann somit als gesichert angesehen werden. Die genauen Gitterkonstanten und Parameter können aus Pulveraufnahmen wegen vieler Koinzidenzen, besonders bei größeren Glanzwinkeln, kaum bestimmt werden. Da für Drehkristallaufnahmen genügend große Kristalle jedenfalls nicht leicht erhältlich sind, wird man sich wahrscheinlich mit dem vorliegenden Ergebnis zufrieden geben müssen. Die Abweichung der Werte für BiPO_4 von denen für Monazit können jedenfalls nur unbedeutend sein.

Unter Annahme obiger Werte ist jedes Wismutatom von zehn Sauerstoffatomen in Abständen zwischen 2,42 und 3,00 Å umgeben; die PO_4 -Gruppen sind fast genau tetraedrisch mit einem mittleren

¹ Nach der Aufstellung K o k k o r o s s translatiert die Gleitspiegelebene dieser Raumgruppe um $\frac{a+c}{2}$, während sie nach den Internationalen Tabellen um $\frac{c}{2}$ translatiert; ich wähle hier dieselbe Aufstellung wie K o k k o r o s.

P—O-Abstand von $1,50\overset{\circ}{\text{Å}}$ (kleinster Wert 1,49). Sillén (4) hat in seiner Arbeit über Wismuttrioxyd folgende Bi—O-Abstände gefunden:

| Phase | Koordinationszahl der Bi-Atome | Bi—O in Å |
|------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|
| primitiv kubisch | 6 | 2,40 |
| innenzentriert kubisch | 4 bzw. 6 | 2,20; 2,24, bzw. 2,50; 2,36; 2,57 |
| tetragonal | 6 | 2,37 |

Der kleinste Bi—O-Abstand in obigem Modell von BiPO_4 fügt sich gut zu diesen Zahlen.

Literatur:

- (1) W. D. Treadwell: „Tabellen und Vorschriften zur Quantitativen Analyse“. Wien, Deuticke 1947; p. 58.
- (2) M. A. De Schulten: „Production de sels de bismuth cristallisés (2ième partie)“. Bull. soc. chim. (3), 29, 1903, p. 723.
- (3) M. P. Kokkoros: „La structure de la Monazite“. Praktika der Athener Akademie, 17. Bd., 1942, p. 163.
- (4) L. G. Sillén: „X-Ray Studies on Bismuth Trioxide“. Arkiv för kemi usw., Bd. 12A, Nr. 18, 1937.

Mineralogisches Institut der Universität Wien, im Februar 1949.