

- BOUDJADA, A. (1983). Thèse de Doctorat d'Etat, Univ. of Grenoble.
- CATTI, M. & IVALDI, G. (1977). *Z. Kristallogr.* **146**, 215–226.
- COPPENS, P. (1974). *LINEX*. Chemistry Department, State Univ. of New York at Buffalo.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
- DELABOUGLISSE, G. (1981). Thèse de Docteur d'Université, Univ. of Grenoble.
- Enraf–Nonius (1979). *Structure Determination Package*. Enraf–Nonius, Delft.
- FUKAMACHI, T. (1971). Tech. Rep. Ser. B, No. 12. Institute for Solid State Physics, Univ. of Tokyo.
- RÉMY, F. & BACHET, B. (1967). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1699–1701.
- RÉMY, F. & GUÉRIN, H. (1963). *C. R. Acad. Sci.* **257**, 2837–2839.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

*Acta Cryst.* (1987). **C43**, 1025–1027

## Die Struktur des Monoklinen Tetranatriumdivanadathydrats

VON KATSUO KATO UND EIJI TAKAYAMA-MUROMACHI

*Mukizaishitsu Kenkyusho*,\* 1–1 Namiki, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki-ken 305, Japan

(Eingegangen am 7. Juli 1986; angenommen am 2. Januar 1987)

**Abstract.**  $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (mon.),  $M_r = 323.85$ , monoclinic,  $P2_1/c$ ,  $a = 8.4367$  (4),  $b = 8.6641$  (6),  $c = 11.2554$  (9) Å,  $\beta = 95.161$  (7)°,  $V = 819.4$  (1) Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 2.625$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Cu } K\alpha_1) = 1.540562$ ,  $\lambda(\text{Cu } K\alpha_2) = 1.544390$  Å for lattice parameters,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71073$  Å for intensity measurement,  $\mu = 2.42$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 624$ ,  $T = 298$  K, final  $R = 0.054$  for 2059 unique observed reflections. The  $\text{V}_2\text{O}_7$  group has a nearly eclipsed conformation with V–O–V angle 126.1 (2)°. The  $\text{V}_2\text{O}_7$  groups and water molecules are arranged in layers parallel to (102), and the layers are stacked with a translation of [100]. The  $\text{Na}^+$  ions are situated between the layers and surrounded by five or six O atoms. The structure is closely related to that of the triclinic modification [Kato & Takayama-Muromachi (1985). *Acta Cryst.* **C41**, 1411–1413].

**Einleitung.** Von dem dimorphen  $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ist die Struktur der triklinen Modifikation bereits von uns bestimmt worden (Kato & Takayama-Muromachi, 1985). Die Struktur der anderen, monoklinen Modifikation wird in der vorliegenden Arbeit beschrieben und mit derjenigen der triklinen verglichen. Zwischen den beiden Strukturen besteht eine große Ähnlichkeit, die jedoch erst dann zum Vorschein kommt, wenn man für die trikline Modifikation eine neue Aufstellung wählt, die sich auf die konventionelle in der Literatur wie folgt bezieht:  $\mathbf{a}' = -\mathbf{c}$ ,  $\mathbf{b}' = -\mathbf{a} + \mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}' = \mathbf{a} + \mathbf{b}$ . Die neue Raumgruppe ist  $A\bar{1}$ , die Gitterparameter errechnen sich zu  $a' = 8,313$ ,  $b' = 8,787$ ,  $c' = 11,369$  Å,  $\alpha' = 86,35$ ,  $\beta' = 95,63$  und  $\gamma' = 90,48^\circ$ ,  $Z = 4$ . Im folgenden wird auf diese Aufstellung Bezug genommen.

**Experimentelles.** Kristall aus wässriger Lösung bei 393 K, Gestalt unregelmäßig, Größe 0,05 × 0,1 × 0,3 mm, hygroskopisch, eingeschlossen in Glaskapillare mit Wandstärke 0,01 mm. Gitterparameter aus  $2\theta$ -Werten ( $2\theta > 90^\circ$ ) von 22  $h0l$ - und 25  $hk0$ -Reflexen gemessen auf Rückstrahl-Weissenberg-Aufnahmen mit Filmradius 57,3 mm. Intensitäten von 3796 Reflexen mit  $h0 \rightarrow 13$ ,  $k0 \rightarrow 13$ ,  $l \rightarrow 18$  und bis zu  $(\sin\theta)/\lambda = 0,807$  Å<sup>-1</sup> gemessen auf dem Einkristalldiffraktometer AFC-3 der Fa. Rigaku,  $\omega$ -Abtastung für  $2\theta < 30^\circ$ ,  $\omega/2\theta$ -Abtastung für  $2\theta \geq 30^\circ$ , Abtastbreite und -geschwindigkeit  $1,1^\circ + 0,5^\circ \tan\theta$  bzw.  $2^\circ \text{ min}^{-1}$  für  $\omega$ -Kreis. Vier Standardreflexe, Standardabweichungen ihrer Strukturamplituden 0,5%. 1730 schwache Reflexe mit  $I \leq \sigma(I)$  als unbeobachtet betrachtet, 2066 Reflexe beobachtet, davon 2059 unabhängig. Keine Absorptionskorrektur. Struktur gelöst mit Hilfe der Pattersonfunktion, H-Atome nicht lokalisiert. Atomkoordinaten, anisotrope Temperaturfaktoren,† ein Skalierungsfaktor ( $s$ ) für die Strukturamplituden sowie ein freier Parameter ( $g$ ) für Extinktionskorrektur verfeinert nach der Methode der kleinsten Quadrate bezüglich  $F$ ,  $R = 0,054$ ,  $wR = 0,036$ ,  $S = 1,46$ , Wichtung der Strukturamplituden nach  $\sigma(F)$ . Atomformfaktoren nach Cromer & Mann (1968), Dispersionskorrekturen nach Cromer & Liberman (1970). Extinktionskorrektur nach Zachariasen (1967, 1968) unter Verwendung einer ver-

† Die Liste der Strukturamplituden und die Tabelle der anisotropen Temperaturfaktoren sind beim British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 43696: 22 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

\* Staatliches Institut für Anorganische Materialforschung.

Tabelle 1. Parameterwerte für  $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (mon.) mit Standardabweichungen in Klammern

$$B_{\text{äq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{\text{äq}}(\text{Å}^2 \times 8\pi^2)$
Na(1)	0,2881 (3)	0,9443 (3)	0,02628 (18)	1,73 (4)
Na(2)	0,3295 (3)	0,2217 (3)	0,32902 (22)	2,29 (5)
Na(3)	0,0364 (3)	0,3171 (3)	-0,00014 (20)	1,74 (4)
Na(4)	0,3041 (3)	0,8481 (3)	0,31233 (19)	1,64 (4)
V(1)	0,04035 (9)	0,52794 (11)	0,30671 (7)	0,86 (1)
V(2)	0,30547 (9)	0,52916 (11)	0,11171 (7)	0,84 (1)
O(1)	-0,1593 (4)	0,5313 (5)	0,3049 (3)	1,48 (6)
O(2)	0,1177 (4)	0,6858 (4)	0,3761 (3)	1,22 (6)
O(3)	0,1211 (5)	0,3781 (4)	0,3838 (3)	1,55 (7)
O(4)	0,1011 (4)	0,5210 (4)	0,1538 (3)	1,15 (5)
O(5)	0,4230 (4)	0,4120 (5)	0,2020 (3)	1,92 (7)
O(6)	0,2895 (4)	0,4658 (5)	-0,0287 (3)	1,52 (6)
O(7)	0,3740 (4)	0,7109 (4)	0,1249 (3)	1,54 (6)
Aq(1)	0,4921 (5)	0,1193 (5)	0,0993 (4)	2,91 (9)

einfachten Formel

$$F_c = sF[1 + (g/\sin 2\theta)(1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\theta_M) \times (1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\theta_M)^{-1} F^2]^{-1/4}$$

Glanzwinkel des Graphit-Monochromators  $2\theta_M = 12,17^\circ$ ,  $s = 1,049$  (2),  $g = 2,6$  (9)  $\times 10^{-7}$ ; Korrekturfaktor  $\geq 0,988$ . Max.  $\Delta/\sigma$  im letzten Zyklus 0,0015;  $\Delta\rho = -1,0 \rightarrow 1,1 \text{ e Å}^{-3}$ . Benutzte Rechenprogramme: *RSLC3* des *UNICS*-Systems (Sakurai, 1967) zur Bestimmung der Gitterparameter, *ORFFE* (Busing, Martin & Levy, 1964) für die Berechnung der Abstände und Winkel, *ORTEPII* (Johnson, 1976) zur Anfertigung der Strukturbilder, und eigene unveröffentlichte Programme.

**Diskussion.** Die verfeinerten Lageparameter der Atome sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Fig. 1 gibt die Strukturen der beiden Modifikationen wieder, wie sie parallel [010] betrachtet werden. Da in ihren asymmetrischen Einheiten fast gleiche Atomanordnung vorliegt, sind die Atome in Tabelle 1 wie in der triklinen Modifikation numeriert (Kato & Takayama-Muromachi, 1985). Die parallel [20 $\bar{1}$ ] ausgerichteten Paare von je zwei durch ein Symmetriezentrum (z.B. in  $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ ) verknüpften  $\text{V}_2\text{O}_7$ -Gruppen und die Wassermoleküle bilden ein zweidimensionales, rechtwinkliges, zentriertes Netz parallel (102). Dieses wird mit einer Translation von [100] gestapelt. Die Kationen sitzen zwischen den Netzen und verbinden sie miteinander. Die Bindungslängen in der  $\text{V}_2\text{O}_7$ -Gruppe sind in Fig. 2 gezeigt. Der Bindungswinkel am Brückensauerstoffatom O(4) beträgt  $126,1$  (2)°; die Tetraederwinkel liegen im Bereich von O–V(1)–O  $105,6$  (2)– $112,3$  (2), O–V(2)–O  $103,6$  (2)– $113,0$  (2)°. Die  $\text{V}_2\text{O}_7$ -Gruppe ist aus der ekliptischen Anordnung, in der die O-Atome in der Richtung der V–V-Achse gerade übereinander liegen würden, um 14 bis 27° verdreht. Ihre Bindungsparameter stimmen mit denen der triklinen Modifikation gut überein. Die  $\text{Na}^+$ -Ionen sind unregelmäßig von fünf oder sechs O-Atomen mit Na–O-Abständen

von  $2,274$  (4)– $2,751$  (5) Å umgeben (Tabelle 2); der nächst kleinere Na–O-Abstand beträgt  $3,161$  (5) Å. Obwohl die Schwankungsgrenzen der Abstände mit denen in der triklinen Modifikation relativ gut übereinstimmen und die Koordinationsverhältnisse in den beiden Modifikationen den Grundzügen nach gleich sind, machen sich feine Unterschiede bei einzelnen  $\text{Na}^+$ -Ionen doch bemerkbar. So findet man zum Beispiel den längsten und den kürzesten Abstand bei Na(4) in der monoklinen, aber bei Na(2) in der triklinen Modifikation.

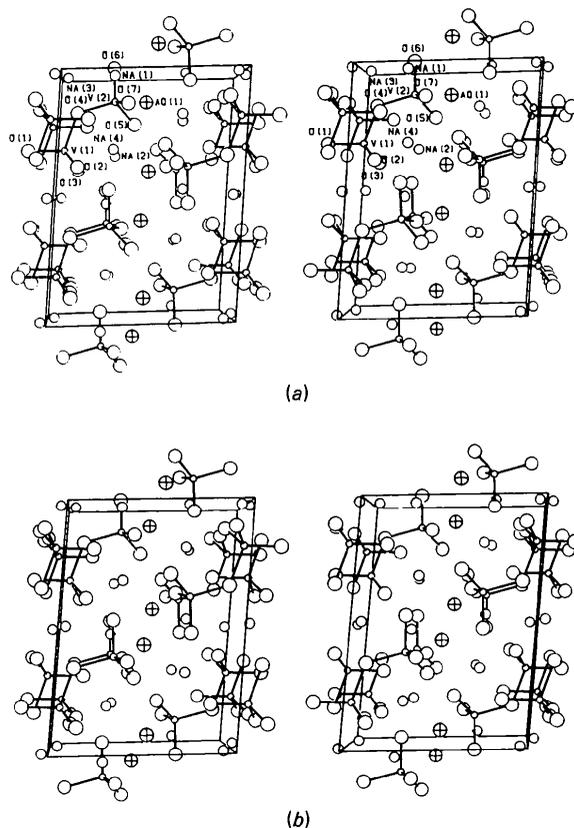


Fig. 1. Stereodiagramme der Strukturen der monoklinen (a) und der triklinen (b) Modifikation des  $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Blickrichtung parallel [010] (s. Text).

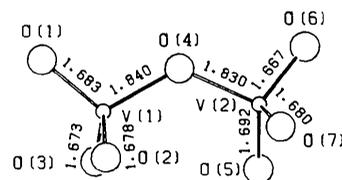


Fig. 2.  $\text{V}_2\text{O}_7$ -Gruppe in  $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (mon.). Abstände in Å, Standardabweichungen 0,003–0,004 Å.

Tabelle 2. Na—O-Abstände (Å)

Standardabweichungen sind 0,004–0,005 Å.

Na(1)	Aq(1 <sup>i</sup> )	2,384	O(7)	2,387	O(1 <sup>ii</sup> )	2,394
	O(2 <sup>iii</sup> )	2,400	Aq(1 <sup>iv</sup> )	2,492	O(3 <sup>vii</sup> )	2,553
Na(2)	O(6 <sup>v</sup> )	2,327	O(3)	2,346	O(5)	2,364
	O(7 <sup>vi</sup> )	2,510	O(1 <sup>viii</sup> )	2,582		
Na(3)	O(3 <sup>viii</sup> )	2,290	O(2 <sup>vii</sup> )	2,293	O(4 <sup>ix</sup> )	2,438
	O(4)	2,501	O(6)	2,539		
Na(4)	O(2)	2,274	O(1 <sup>ii</sup> )	2,337	O(5 <sup>x</sup> )	2,387
	O(6 <sup>xi</sup> )	2,420	O(7)	2,537	Aq(1 <sup>x</sup> )	2,751

Symmetrieoperationen: (i)  $x, 1+y, z$ ; (ii)  $-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$ ; (iii)  $x, \frac{3}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$ ; (iv)  $1-x, 1-y, -z$ ; (v)  $x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$ ; (vi)  $1-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$ ; (vii)  $-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$ ; (viii)  $x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$ ; (ix)  $-x, 1-y, -z$ ; (x)  $1-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$ ; (xi)  $x, \frac{3}{2}-y, \frac{1}{2}+z$ .

Ogleich die H-Atome als Maxima in der Differenz-Fouriersynthese nicht auftraten, ließen sich die Informationen über Wasserstoffbrücken aus der Berechnung der Valenzsummen (Allmann, 1975; Donnay & Allmann, 1970) gewinnen, der von Brown & Wu (1976) vorgeschlagene Ausdruck der Bindungswalenz zugrunde gelegt wurde. Die Valenzsumme 1,726 am O(5) sowie die kurzen Abstände O(5)—Aq(1) 2,869 (6) und O(5)—Aq(1<sup>x</sup>) 2,908 (6) Å [Symmetrieoperation wie in Tabelle 2], weisen darauf hin, daß das betreffende O-Atom wahrscheinlich als Akzeptor zweier Wasserstoffbrücken wirkt. Diese Wasserstoffbrücken verbinden die V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Gruppen zu einer Kette, die entlang der Schraubenachse parallel [010] verläuft. Dagegen verknüpfen die Wasserstoffbrücken in der triklinen Struktur zwei V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Gruppen in  $x, y, z$  und  $1-x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z$  zu einem Dimer. Die eben aufgeführten Abstände sind kürzer als der kürzeste Abstand O(5)—O(7<sup>vi</sup>) 3,027 (6) Å zwischen zwei verschiedenen V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Gruppen und liegen innerhalb des Bereichs der in der Literatur (Brown, 1976; Konnert & Evans, 1975; Björnberg, 1979) als O—H...O-Abstand angegebenen Werte.

Die große strukturelle Ähnlichkeit zwischen den beiden Modifikationen rührt davon her, daß ihre V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Gruppen in bezug auf eine Ebene parallel (010) zu sich selbst annähernd spiegelbildlich symmetrisch

sind. Die Translation des triklinen *A*-Gitters oder die Gleitspiegelung der monoklinen Raumgruppe bewirkt infolgedessen eine fast gleiche Anordnung der V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Gruppen, die ihrerseits eine ähnliche Anordnung der anderen Atome hervorruft.

Die untersuchten Einkristalle wurden durch Verdampfung einer wässrigen Lösung bei 393 K hergestellt. Im vollständig verdampften Ansatz wurden außerdem noch nach [010] verzwilligte Kristalle der triklinen Modifikation sowie auch solche Kristalle gefunden, in denen beide Modifikationen mit parallel laufenden [010] und (100) topotaktisch verwachsen waren. Demnach liegt die Gleichgewichtstemperatur wahrscheinlich nahe an 393 K. Wird die Lösung bei 373 K verdampft, so scheiden sich weder die monoklinen noch die verzwilligten Kristalle aus. Die letzteren waren vermutlich durch Phasenumwandlung entstanden. Das Zwillingselement ist wahrscheinlich eine zweizählige Schraubenachse, als Verwachsungsfläche ist (001) in erster Linie denkbar.

## Literatur

- ALLMANN, R. (1975). *Monatsh. Chem.* **106**, 779–793.  
 BJÖRNBERG, A. (1979). *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **33**, 539–546.  
 BROWN, I. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 24–31.  
 BROWN, I. D. & WU, K. K. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1957–1959.  
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Bericht ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.  
 CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.  
 DONNAY, G. & ALLMANN, R. (1970). *Am. Mineral.* **55**, 1003–1015.  
 JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEPII*. Bericht ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 KATO, K. & TAKAYAMA-MUROMACHI, E. (1985). *Acta Cryst.* **C41**, 1411–1413.  
 KONNERT, J. A. & EVANS, H. T. JR (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2688–2690.  
 SAKURAI, T. (1967). *UNICS. Universal Crystallographic Computation Program System*. Tokyo: The Crystallographic Society of Japan.  
 ZACHARIASEN, W. H. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 558–564.  
 ZACHARIASEN, W. H. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 212–216.

*Acta Cryst.* (1987). **C43**, 1027–1030

## Die Struktur des Tetrakaliumdivanadatdihydrats

VON KATSUO KATO UND EIJI TAKAYAMA-MUROMACHI

*Mukizaishitsu Kenkyusho*,\* 1-1 Namiki, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki-ken 305, Japan

(Eingegangen am 7. Juli 1986; angenommen am 2. Januar 1987)

**Abstract.** K<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O,  $M_r = 406.30$ , orthorhombic, *Cmcm*,  $a = 11.2156$  (5),  $b = 12.3711$  (5),  $c =$

$8.0751$  (4) Å,  $V = 1120.42$  (9) Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 2.409$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Cu } K\alpha_1) = 1.540562$ ,  $\lambda(\text{Cu } K\alpha_2) = 1.544390$  Å for lattice parameters,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71073$  Å for intensity measurement,  $\mu = 3.12$  mm<sup>-1</sup>,

\* Staatliches Institut für Anorganische Materialforschung.