

Tabelle 2. Na—O-Abstände (Å)

Standardabweichungen sind 0,004–0,005 Å.

Na(1)	Aq(1 ⁱ)	2,384	O(7)	2,387	O(1 ⁱⁱ)	2,394
	O(2 ⁱⁱⁱ)	2,400	Aq(1 ^{iv})	2,492	O(3 ^{vii})	2,553
Na(2)	O(6 ^v)	2,327	O(3)	2,346	O(5)	2,364
	O(7 ^{vi})	2,510	O(1 ^{viii})	2,582		
Na(3)	O(3 ^{viii})	2,290	O(2 ^{ix})	2,293	O(4 ^x)	2,438
	O(4)	2,501	O(6)	2,539		
Na(4)	O(2)	2,274	O(1 ^x)	2,337	O(5 ^x)	2,387
	O(6 ^{xi})	2,420	O(7)	2,537	Aq(1 ^x)	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^x) 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 V₂O₇-Gruppen zu einer Kette, die entlang der Schraubenachse parallel [010] verläuft. Dagegen verknüpfen die Wasserstoffbrücken in der triklinen Struktur zwei V₂O₇-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^{vi}) 3,027 (6) Å zwischen zwei verschiedenen V₂O₇-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 V₂O₇-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 V₂O₇-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. K₄V₂O₇·2H₂O, $M_r = 406.30$, orthorhombic, *Cmcm*, $a = 11.2156$ (5), $b = 12.3711$ (5), $c =$

8.0751 (4) Å, $V = 1120.42$ (9) Å³, $Z = 4$, $D_x = 2.409$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Cu } K\alpha_1) = 1.540562$, $\lambda(\text{Cu } K\alpha_2) = 1.544390$ Å for lattice parameters, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71073$ Å for intensity measurement, $\mu = 3.12$ mm⁻¹,

* Staatliches Institut für Anorganische Materialforschung.

$F(000) = 792$, $T = 298$ K, final $R = 0.053$ für 1022 unique observed reflections. The V_2O_7 group has an eclipsed conformation with $m2m$ symmetry, the diad axis being parallel to $[010]$, $V-O-V$ $171.4(5)^\circ$. The groups are arranged like the lattice points of a face-centred lattice, each being surrounded by four K^+ ions within a plane parallel to (001) . The K^+ ions are coordinated by seven to eleven O atoms including water molecules.

Einleitung. Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Strukturen der Alkalimetallvanadate haben wir bereits die Strukturen der folgenden Divanadate bzw. Divanadathydrate bestimmt: $Na_4V_2O_7$ (Kato & Takayama, 1983), $Cs_4V_2O_7 \cdot 2H_2O$ (Kato & Takayama-Muromachi, 1985a), $Na_4V_2O_7 \cdot H_2O$ (triklin) (Kato & Takayama-Muromachi, 1985b), $Rb_4V_2O_7 \cdot 2H_2O$ (Kato & Takayama-Muromachi, 1985c). Von $Na_4V_2O_7 \cdot H_2O$ existiert noch eine monokline Modifikation, über ihre Struktur wird im vorausgehenden Artikel berichtet (Kato & Takayama-Muromachi, 1987). Da unter diesen Vanadaten eine Kaliumverbindung noch fehlte, wurde in der vorliegenden Arbeit die Struktur des $K_4V_2O_7 \cdot 2H_2O$ röntgenographisch bestimmt und zu einer vergleichenden Diskussion herangezogen.

Experimentelles. Kristall aus wässriger Lösung bei 353 K, Gestalt unregelmäßig, Größe $0,25 \times 0,22 \times 0,13$ mm, hygroskopisch, eingeschlossen in Glaskapillare mit Wandstärke 0,01 mm. Gitterparameter aus 2θ -Werten ($2\theta > 90^\circ$) von 25 $hk0$ - und 22 $h0l$ -Reflexen gemessen auf Rückstrahl-Weissenberg-Aufnahmen mit Filmradius 57,3 mm. Intensitäten von 1361 Reflexen mit $h0 \rightarrow 18$, $k0 \rightarrow 19$, $l0 \rightarrow 13$ bis zu $(\sin\theta)/\lambda = 0,807 \text{ \AA}^{-1}$ gemessen auf dem Einkristalldiffraktometer AFC-3 der Fa. Rigaku, ω -Abtastung für $2\theta < 30^\circ$, $\omega/2\theta$ -Abtastung für $2\theta \geq 30^\circ$, Abtastbreite und -geschwindigkeit $1,2^\circ + 0,5^\circ \tan\theta$ bzw. 2° min^{-1} für ω -Kreis. Vier Standardreflexe, Standardabweichungen ihrer Strukturamplituden 0,4–0,6%. 339 schwache Reflexe mit $I \leq \sigma(I)$ als unbeobachtet betrachtet, 1022 unabhängige Reflexe beobachtet. 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 , $R = 0,053$, $wR = 0,043$, $S = 3,33$, Wichtung der Strukturamplituden nach $\sigma(F)$. Atomformfaktoren nach

Cromer & Mann (1968), Dispersionskorrekturen nach Cromer & Liberman (1970). Extinktionskorrektur nach Zachariasen (1967, 1968) unter Verwendung einer vereinfachten Formel

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

Glanzwinkel des Graphit-Monochromators $2\theta_M = 12,17^\circ$, $s = 1,286(4)$, $g = 1,91(9) \times 10^{-6}$; Korrekturfaktor $\geq 0,861$. Max. Δ/σ im letzten Zyklus 0,00016; $\Delta\rho = -1,2 \rightarrow 1,4 \text{ e \AA}^{-3}$. 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 Zeichnung der Strukturbilder, und eigene unveröffentlichte Programme.

Diskussion. Die verfeinerten Lageparameter der Atome sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Fig. 1 stellt die Projektionen der $K_4V_2O_7 \cdot 2H_2O$ -Struktur parallel $[001]$ und $[100]$ dar. Die V_2O_7 -Gruppen weisen eine Eigensymmetrie von $m2m$ auf und sitzen, wenn man von ihrer Ausrichtung absieht, in Gitterpunkten eines flächenzentrierten Raumlattices. Jede von ihnen wird von vier K^+ -Ionen umgeben; die letzteren liegen in einer Ebene parallel (001) , die eine der zwei Spiegelebenen der V_2O_7 -Gruppe darstellt. Die Wassermoleküle liegen innerhalb der gleichen Ebene und nehmen an der Koordination der K^+ -Ionen teil. Sie verketteten durch Wasserstoffbrücken noch die V_2O_7 -Gruppen in Richtung $[001]$.

Die interatomaren Abstände und Winkel sind in Tabelle 2 aufgeführt. Das $K(1)$ -Ion ist von zwei Wassermolekülen und vier $O(2)$ -Atomen verzerrt-oktaedrisch dicht umgeben und zusätzlich noch von $O(3)$ koordiniert. Dagegen liegt beim $K(2)$ eine sehr lockere Koordination durch elf O-Atome bzw. Wassermoleküle vor, was an dem relativ großen Temperaturfaktor des betreffenden Kations zum Ausdruck kommt. Das $K(3)$ -Ion ist von sieben O-Atomen und einem Wassermolekül umgeben. Die V_2O_7 -Gruppe weist eine ekliptische Konformation auf, bei der die O-Atome in der Richtung der $V-V$ -Achse genau übereinander liegen. Die in Tabelle 2 aufgeführten kurzen $Aq-O$ -Abstände stimmen mit den in der Literatur (Brown, 1976; Konnert & Evans, 1975; Björnberg, 1979) angegebenen $O-H \cdots O$ -Abständen gut überein und legen somit die Existenz von Wasserstoffbrücken nahe. Die Berechnung der Valenzsumme nach Allmann (1975) und Donnay & Allmann (1970), der der von Brown & Wu (1976) vorgeschlagene Ausdruck der Bindungvalenz zugrunde gelegt wurde, lieferte für $O(1)$ einen Wert von 1,788. Auch dies weist auf die Wasserstoffbrückenbindung hin. Die H-Atome ließen sich durch eine Differenz-Fouriersynthese allerdings nicht lokalisieren.

* Die Liste der Strukturamplituden und die Tabelle der anisotropen Temperaturfaktoren sind beim British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 43695: 12 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Divanadate der zweiwertigen Metalle sind strukturell eingehend untersucht worden. So faßten Hawthorne & Calvo (1978) die Bindungsparameter der V_2O_7 -Gruppen verschiedener $M_2V_2O_7$ -Verbindungen in einer Tabelle zusammen und stellten u. a. eine allgemeine Tendenz fest, daß der mittlere Abstand von dem zentralen Brückensauerstoffatom O(Br.) zu den V-Atomen mit abnehmendem V—O(Br.)—V-Winkel zunimmt. Die V_2O_7 -Gruppen mit einem Winkel V—O—V kleiner als 140° nehmen eine ekliptische Konformation an, während diejenigen mit größerem Winkel eine gestaffelte Konformation aufweisen, in der die V—O-Bindungen der verschiedenen V-Atome paarweise in entgegengesetzten Richtungen ausgerichtet sind. Die Wahl der Konformationen hängt mit der Koordinationszahl des Brückensauerstoffatoms zusammen. In

Tabelle 3 sind die Charakteristika der V_2O_7 -Gruppen in verschiedenen Alkalimetalldivanadaten $R_4V_2O_7 \cdot nH_2O$ ($n = 0, 1, 2$) zusammengefaßt. Die V_2O_7 -Gruppen verhalten sich offenbar anders als diejenigen in den $M_2V_2O_7$ -Verbindungen. So sind die V—O(Br.)-Abstände allgemein länger in $R_4V_2O_7 \cdot nH_2O$ als in $M_2V_2O_7$, was wahrscheinlich von den größeren Koordinationszahlen der Brückensauerstoffatome in den ersteren herrührt. Der V—O(Br.)-Abstand hängt von der Gesamtstärke der Bindungen ab, die das Brückensauerstoffatom zu den anderen Kationen ausbildet. Die besonders langen V—O(Br.)-Abstände in den Rb- und Cs-Verbindungen sind allerdings zum Teil auf die großen Radien der Rb^+ - und Cs^+ -Ionen zurückzuführen (Kato & Takayama-Muromachi, 1985a, 1985c). Zwischen der Konformation und dem Brük-

Tabelle 1. Parameterwerte für $K_4V_2O_7 \cdot 2H_2O$ mit Standardabweichungen in Klammern

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

Lage	x	y	z	$B_{\text{äq}} (\text{Å}^2 \times 8\pi^2)$	
K(1)	4(c)	0	0,46864 (17)	1,72 (4)	
K(2)	4(c)	0	-0,00972 (19)	2,13 (5)	
K(3)	8(g)	0,28166 (15)	0,18304 (12)	1,92 (3)	
V	8(f)	0	0,22562 (9)	1,16 (2)	
O(1)	16(h)	0,1221 (3)	0,1568 (3)	-0,0275 (5)	2,31 (7)
O(2)	8(f)	0	0,3487 (3)	-0,0564 (6)	2,15 (10)
O(3)	4(c)	0	0,2365 (6)	$\frac{1}{4}$	3,33 (20)
Aq	8(g)	0,2425 (5)	0,4563 (4)	$\frac{1}{4}$	3,43 (10)

Tabelle 2. Interatomare Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$) mit Standardabweichungen in Klammern

K(1)	Aq	2,724 (6)	Aq ^{vii}	2,724 (6)	O(2 ⁱ)	2,748 (5)
	O(2 ^{iv})	2,748 (5)	O(3)	2,872 (8)	O(2)	2,885 (5)
	O(2 ⁱⁱⁱ)	2,885 (5)				
K(2)	O(1 ⁱⁱⁱ)	2,901 (4)	O(1 ^v)	2,901 (4)	O(1 ^{vi})	2,901 (4)
	O(1 ^{viii})	2,901 (4)	Aq ^{ix}	2,919 (6)	Aq ^{xiv}	2,919 (6)
	O(3)	3,046 (8)	O(1)	3,338 (4)	O(1 ⁱⁱⁱ)	3,338 (4)
	O(1 ^{vi})	3,338 (4)	O(1 ^{xv})	3,338 (4)		
K(3)	Aq ^{xiv}	2,819 (5)	O(1 ^{xii})	2,884 (4)	O(1 ^{xv})	2,884 (4)
	O(1)	2,886 (4)	O(1 ⁱⁱⁱ)	2,886 (4)	O(2 ^v)	2,932 (3)
	O(2 ^{xi})	2,932 (3)	O(3)	3,227 (2)		
V	O(2)	1,667 (4)	O(1)	1,673 (3)	O(1 ^{vi})	1,673 (3)
	O(3)	1,801 (1)				
Aq	O(1 ^{xii})	2,737 (5)	O(1 ^{xv})	2,737 (5)		
	O(2)—V—O(1)	110,9 (1)	V—O(3)—V ⁱⁱⁱ	171,4 (5)		
	O(2)—V—O(3)	109,7 (3)	O(1 ^{xii})—Aq—O(1 ^{xv})	82,0 (2)		
	O(1)—V—O(1 ^{vi})	109,9 (2)				
	O(1)—V—O(3)	107,7 (2)				

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

Tabelle 3. Vergleich der V_2O_7 -Gruppen in Alkalimetalldivanadaten

	I: Mittlerer V—O-Abstand (Å)			
	I	II	III	IV
$Na_4V_2O_7$	1,711 (2)*	1,812 (2)	149,4 (1)	5e
	1,718 (2)	1,832 (2)	133,4 (1)	4s
$Na_4V_2O_7 \cdot H_2O$ (trik.)	1,716 (3)	1,833 (3)	125,6 (2)	4e
$Na_4V_2O_7 \cdot H_2O$ (mon.)	1,718 (3)	1,835 (3)	126,1 (2)	4e
$K_4V_2O_7 \cdot 2H_2O$	1,703 (3)	1,801 (1)	171,4 (5)	6e
$Rb_4V_2O_7 \cdot 2H_2O$	1,71 (1)	1,819 (2)	180	6s
$Cs_4V_2O_7 \cdot 2H_2O$	1,71 (1)	1,82 (1)	174 (1)	6s

* In Klammern sind die Standardabweichungen der einzelnen Abstände bzw. Winkel aufgeführt, nicht aber diejenigen der Mittelwerte.

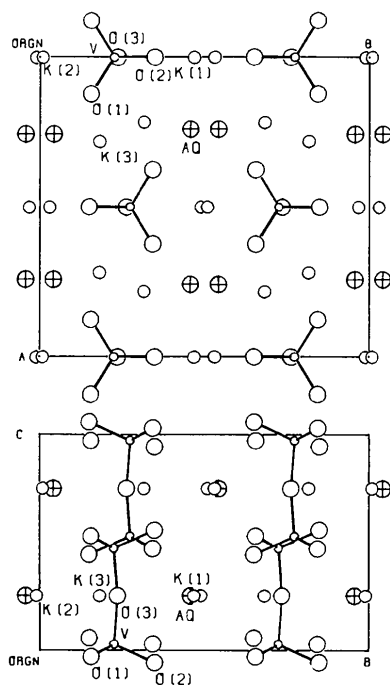


Fig. 1. [100]- und [001]-Projektionen der $K_4V_2O_7 \cdot 2H_2O$ -Struktur.

kenwinkel oder der Koordinationszahl des Brückensauerstoffatoms besteht kein deutlicher Zusammenhang. In Verbindungen der größeren Kationen, K^+ , Rb^+ und Cs^+ , weisen die V_2O_7 -Gruppen größere $V-O(Br)-V$ -Winkel auf, so daß das Brückensauerstoffatom allseitig von den Kationen umgeben wird. Die Bindungen in einer V_2O_7 -Gruppe werden im einzelnen zwar sehr stark von ihrer Umgebung beeinflusst, doch liegt der Mittelwert aller $V-O$ -Abstände der V_2O_7 -Gruppe innerhalb eines relativ kleinen Variationsbereichs, wie aus Tabelle 3 hervorgeht.

Abgesehen von den Rb - und Cs -Verbindungen, die aus den bereits erwähnten Gründen auch hier Ausnahmen bilden, nimmt der soeben genannte mittlere $V-O$ -Abstand mit abnehmendem $V-O(Br)-V$ -Winkel zu. Dies stellt vielleicht eine wesentliche Eigenschaft der V_2O_7 -Gruppe dar, denn die gleiche Tendenz wird auch bei Divanadaten der zweiwertigen Kationen festgestellt (Kato & Takayama, 1983).

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.
HAWTHORNE, F. C. & CALVO, C. (1978). *J. Solid State Chem.* **26**, 345–355.
JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEP*. Bericht ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
KATO, K. & TAKAYAMA, E. (1983). *Acta Cryst.* **C39**, 1480–1482.
KATO, K. & TAKAYAMA-MUROMACHI, E. (1985a). *Acta Cryst.* **C41**, 163–165.
KATO, K. & TAKAYAMA-MUROMACHI, E. (1985b). *Acta Cryst.* **C41**, 1411–1413.
KATO, K. & TAKAYAMA-MUROMACHI, E. (1985c). *Acta Cryst.* **C41**, 1413–1415.
KATO, K. & TAKAYAMA-MUROMACHI, E. (1987). *Acta Cryst.* **C43**, 1025–1027.
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**, 1030–1032

Die Struktur des Trinatriumvanadatdihydrats

VON KATSUO KATO UND EIJI TAKAYAMA-MUROMACHI

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

(Eingegangen am 8. Oktober 1986; angenommen am 21. Januar 1987)

Abstract. $Na_3VO_4 \cdot 3H_2O$, $M_r = 237.95$, trigonal, $R3$, $a = 8.5099$ (3), $c = 7.7876$ (3) Å, $V = 488.40$ (4) Å³, $Z = 3$, $D_x = 2.427$ Mg m⁻³, $\lambda(Cu K\alpha_1) = 1.540562$, $\lambda(Cu K\alpha_2) = 1.544390$ Å for lattice parameters, $\lambda(Mo K\alpha) = 0.71073$ Å for intensity measurement, $\mu = 1.59$ mm⁻¹, $F(000) = 354$, $T = 298$ K, final $R = 0.017$ for 494 unique observed reflections. The O atoms and the water molecules are arranged like cubic close packing of spheres, the Na and the V atoms being situated in octahedral and tetrahedral interstices respectively. The NaO_6 octahedra form a three-dimensional network through edge-sharing. The VO_4 group shares its corners but no edges with these octahedra.

Einleitung. Barker & Hooper (1973) berichteten von einer neuen Phase des Na_3VO_4 , die sie aus Na_2O und $NaVO_3$ bei 588 bzw. 648 K als überwiegenden Bestand-

teil eines Gemenges verschiedener Na_3VO_4 -Phasen herstellten. Da es über die Polymorphie und die Struktur des Na_3VO_4 widersprüchliche Angaben in der Literatur gab, erschien es wünschenswert, durch eine Strukturbestimmung zu überprüfen, ob es sich bei der ebengenannten neuen Phase tatsächlich um Na_3VO_4 handelt. Dazu versuchten wir die Einkristalle herzustellen, indem wir eine wässrige Lösung von $NaOH$ und NH_4VO_3 mit $Na:V = 3:1$ bei 373 K verdampften. Die hierdurch gewonnenen Einkristalle waren allerdings ein Hydrat. Es stellte sich heraus, daß es nach Menzel & Müller (1953) unmöglich gewesen war, anhydriertes Trinatriumvanadat bei dieser Temperatur auf naßem Wege herzustellen. Wir untersuchten jedoch die Struktur dieses Hydrats, weil unter den von ihnen beschriebenen zahlreichen Trinatriumvanadathydraten das Pseudo- $Na_3VO_4 \cdot 12H_2O$ das einzige war, von dem eine Strukturbestimmung (Tillmanns & Baur, 1971) vorlag.

* Staatliches Institut für Anorganische Materialforschung.