

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.

Nach Menzel & Müller (1953) sind vom Na_3VO_4 zwei Reihen der Hydrate zu unterscheiden, nämlich die stöchiometrisch zusammengesetzten Orthosalze und die NaOH-haltigen Pseudosalze. Bei Raumtemperatur kristallisiert aus wässriger Lösung stets das Pseudo- $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Daß das überschüssige Alkali tatsächlich in sein Kristallgitter aufgenommen wird, zeigte die zuletzt erwähnte Strukturbestimmung. Bei höheren Temperaturen läßt diese sogenannte Pseudosalzanomalie nach, so daß die Lösung oberhalb 325,3 K das Ortho- $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ausscheidet. Das vorliegende Hydrat, das sich nach der erfolgten Strukturbestimmung als ein in der Literatur bisher nicht aufgetretenes Trihydrat erwies, ist demnach mit der Pseudosalzanomalie wahrscheinlich nicht behaftet; zumal ist in ihm strukturell keine Spur des überschüssigen Alkalis entdeckt worden.

Es gibt überhaupt wenige Alkalimetall-Orthovanadathydrate, deren Strukturen bestimmt worden sind. Außer dem bereits erwähnten Pseudo- $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ sind sie nur von $\text{Rb}_3\text{VO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Kato & Takayama-Muromachi, 1985) und $\text{K}_3\text{VO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Kato & Takayama-Muromachi, 1987) bekannt.

Experimentelles. Kristallgestalt unregelmäßig, rundlich, Größe $0,30 \times 0,23 \times 0,18$ mm, hygroskopisch, eingeschlossen in Glasröhrchen von 0,01 mm Wandstärke. Gitterkonstanten aus 2θ -Werten ($>90^\circ$) von 33 $0kl$ -Reflexen gemessen auf Rückstrahl-Weissenberg-Aufnahme von 57,3 mm Filmradius. Intensitäten von 1511 Reflexen mit $h-13 \rightarrow 13$, $k-13 \rightarrow 13$, $l 0 \rightarrow 12$ und bis zu $(\sin\theta)/\lambda = 0,807 \text{ \AA}^{-1}$ gemessen auf Einkristalldiffraktometer AFC-3 von 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. Drei Standardreflexe gemessen 33 mal während der Intensitätsmessung mit Standardabweichungen von 0,36 bis 0,39%. 1473 Reflexe mit $I > \sigma(I)$ beobachtet, 494 Strukturamplituden symmetrisch unabhängiger Reflexe, R_{int} bezüglich F 0,019. Keine Absorptionskorrektur. Raumgruppe bestimmt aufgrund des $N(z)$ -Tests (Howells, Phillips & Rogers, 1950), Struktur gelöst mit Hilfe der Pattersonfunktion, H-Atome lokalisiert durch Differenz-Fouriersynthese. Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate bezüglich F , gewichtet nach $\sigma(F)$. Atomformfaktoren nach Cromer & Mann (1968) und *International Tables for X-ray Crystallography* (1974), Dispersionskorrekturen nach Cromer & Liberman (1970), anisotrope Temperaturfaktoren* für alle bis auf H-Atome. Extinktionskorrektur nach

* Die Liste der Strukturformfaktoren und der anisotropen Temperaturfaktoren sind bei dem British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 43741: 7 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Zachariasen (1967, 1968) unter Verwendung einer vereinfachten Formel

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

der Glanzwinkel des Graphit-Monochromators $2\theta_M = 12,17^\circ$, Skalierungsfaktor $s = 2,898$ (6), freier Koeffizient $g = 2,1$ (3) $\times 10^{-6}$; Korrekturfaktor $\geq 0,969$. Max Δ/σ im letzten Zyklus 0,0004, $R = 0,017$, $wR = 0,016$, $S = 2,85$, $\Delta\rho = -0,38 \rightarrow 0,33 \text{ e \AA}^{-3}$. Benutzte Rechenprogramme: *RSLC3* des *UNICS*-Systems (Sakurai, 1967) zur Bestimmung der Gitterkonstanten, *ORFFE* (Busing, Martin & Levy, 1964) für die Berechnung der Abstände und Winkel, *ORTEPII* (Johnson, 1976) zur Anfertigung der Strukturbilder, und eigene unveröffentlichte Programme.

Tabelle 1. Lageparameter für $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mit Standardabweichungen in Klammern

$$B_{\text{äq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j; U_{\text{äq}} = B_{\text{äq}}/8\pi^2.$$

	x	y	z	$U_{\text{äq}}$ (\AA^2)
Na	0,10110 (17)	0,64996 (18)	0,07713 (15)	0,0193
V	0	0	0	0,0091
O(1)	0	0	0,21770 (33)	0,0162
O(2)	0,13335 (19)	0,21469 (18)	-0,08283 (19)	0,0141
O(3)	0,31006 (29)	0,87379 (28)	0,27244 (24)	0,0142
H(1)	0,372 (4)	0,875 (4)	0,364 (5)	0,0127
H(2)	0,331 (5)	0,997 (5)	0,275 (4)	0,0380

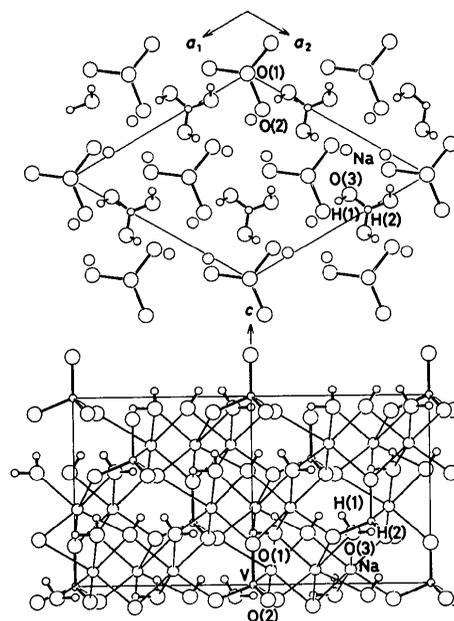


Fig. 1. Projektionen der $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -Struktur parallel [001] und [110].

Diskussion. Die Lageparameter der Atome sind in Tabelle 1 aufgeführt. Fig. 1 stellt die Projektionen der Struktur parallel [001] bzw. [110] dar. Die O-Atome einschließlich O(3), das zu dem Wassermolekül gehört, sind annähernd nach der Art einer kubisch dichtesten Kugelpackung angeordnet. Die V- und die Na-Atome sitzen in den tetraedrischen bzw. oktaedrischen Lücken der Sauerstoffpackung. Die NaO_6 -Oktaeder sind durch gemeinsame Kanten miteinander verbunden und bilden ein dreidimensionales Gebilde. Die VO_4 -Tetraeder sind in seinen Lücken einzeln eingelagert und mit den NaO_6 -Oktaedern über gemeinsame Ecke verknüpft. Sie besitzen die Symmetrie einer dreizähligen Drehachse. Die interatomaren Abstände und Winkel sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Wenn man von einer kubisch dichtesten Kugelpackung ein Parallelepiped, das der Elementarzelle des $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ entspricht, abschneidet und den Kugelradius so wählt, daß sein Volumen dem Zellvolumen des $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ gleicht, so ergeben sich die Kantenlängen des Parallelepipeds zu 8,477 (2 \times) und 7,848 Å. Die gute Übereinstimmung mit den Gitterkonstanten zeigt, daß die Beschreibung als eine dichteste Kugelpackung im Durchschnitt relativ genau zutrifft. Die berechneten M—O-Abstände 1,962 für tetraedrische und 2,266 Å für oktaedrische Koordination harmonisieren jedoch nicht mit den mittleren V—O- und Na—O-Abständen; man ersieht aus Fig. 1, daß die V-Atome dichter und die Na-Atome locker als Durchschnitt koordiniert sind. Während im $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ die Wassermoleküle das Na-Ion vollständig umgeben und die O-Atome der Vanadatgruppe sich deshalb nicht an der Koordination der Kationen beteiligen, ist die VO_4 -Gruppe im Trihydrat unmittelbar zu den Na-Ionen gebunden. Die Wassermoleküle ergänzen die Koordinationspolyeder der Kationen und

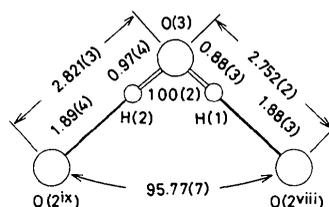


Fig. 2. Abstände (Å) und Winkel ($^{\circ}$) der Wasserstoffbrücken. $\text{O}(3)\text{—H}(1)\text{—O}(2^{\text{viii}})$ $168(3)^{\circ}$, $\text{O}(3)\text{—H}(2)\text{—O}(2^{\text{ix}})$ $160(3)^{\circ}$. Standardabweichungen in Klammern, Symmetrieeoperationen wie in Tabelle 2.

verbinden sich andererseits über Wasserstoffbrücken mit den VO_4 -Gruppen. Daß das Atom O(2) als Akzeptor an zwei Wasserstoffbrücken teilnimmt, zeigt der Unterschied zwischen den Valenzsummen 1,934 und 1,568, die sich nach Brown & Wu (1976) jeweils mit den Beiträgen oder ohne die Beiträge der H-Atome errechnen. Die Abstände und Winkel der Wasserstoffbrücken sind in Fig. 2 aufgeführt, sie liegen innerhalb des Schwankungsbereichs der von Brown (1976) zusammengestellten Werte.

Aus dem enantiomeren Strukturvorschlag ergaben sich nach Verfeinerung: $R = 0,022$, $wR = 0,022$, $S = 3,87$. Das bereits erzielte Ergebnis hat sich also auch im Hinblick auf Enantiomorphie als korrekt erwiesen.

Literatur

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

Na—O(2 ⁱⁱⁱ)	2,300 (2)	O(2 ⁱⁱⁱ)—Na—O(3)	91,67 (8)
Na—O(3)	2,391 (2)	O(2 ⁱⁱⁱ)—Na—O(1 ^v)	90,11 (6)
Na—O(1 ^v)	2,429 (2)	O(2 ⁱⁱⁱ)—Na—O(3 ^{vi})	106,21 (6)
Na—O(3 ^v)	2,461 (2)	O(2 ⁱⁱⁱ)—Na—O(2 ^{viii})	95,32 (4)
Na—O(3 ^{vi})	2,463 (2)	O(3)—Na—O(1 ^v)	95,01 (9)
Na—O(2 ^{viii})	2,630 (2)	O(3)—Na—O(3 ^v)	83,73 (11)
Mittel	2,446	O(3)—Na—O(2 ^{viii})	98,63 (6)
		O(1 ^v)—Na—O(3 ^v)	93,24 (8)
		O(1 ^v)—Na—O(3 ^{vi})	86,00 (6)
		O(3 ^v)—Na—O(3 ^{vi})	78,37 (7)
		O(3 ^v)—Na—O(2 ^{viii})	82,48 (6)
		O(3 ^{vi})—Na—O(2 ^{viii})	79,22 (5)
		O(1)—V—O(2)	111,99 (5)
		O(2)—V—O(2)	106,84 (5)
V—O(1)	1,695 (3)		
V—O(2) (3 \times)	1,723 (1)		
Mittel	1,716		

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

- BARKER, M. G. & HOOPER, A. J. (1973). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* S. 1513–1517.
- 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, Oak Ridge, 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.
- HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* 3, 210–214.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Bd. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Gegenwärtiger Verteiler D. Reidel, Dordrecht.)
- JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEPII*. Bericht ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- KATO, K. & TAKAYAMA-MUROMACHI, E. (1985). *Acta Cryst.* C41, 1415–1417.
- KATO, K. & TAKAYAMA-MUROMACHI, E. (1987). *Acta Cryst.* Im Druck.
- MENZEL, H. & MÜLLER, G. (1953). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 272, 81–110.
- SAKURAI, T. (1967). *UNICS. Universal Crystallographic Computation Program System*. Tokyo: The Crystallographic Society of Japan.
- TILLMANN, E. & BAUR, W. H. (1971). *Acta Cryst.* B27, 2124–2132.
- ZACHARIASEN, W. H. (1967). *Acta Cryst.* 23, 558–564.
- ZACHARIASEN, W. H. (1968). *Acta Cryst.* A24, 212–216.