

structure and unit-cell packing, was drawn using *ORTEP* (Johnson, 1965).

Discussion. Final fractional coordinates and equivalent isotropic thermal parameters and selected interatomic distances and angles are given in Tables 1 and 2 respectively.*

As in the analogous Zn compound (Harel *et al.*, 1969), the structure consists of octahedra linked by chromate tetrahedra into chains that are separated by ammonium ions. As set out in Table 3, the Zn compound is monoclinic (*C2/m*); the Zn atom is located on the origin and the Cr atom on a mirror plane.

In the Cu compound described here, the Cu atom is located on the origin of $P\bar{1}$ and coordinated by four O and two N atoms. The two pairs of O atoms are from chromate groups and have widely differing Cu—O distances; thus Cu—O(2) 2.425 (1) and Cu—O(3) 2.022 (2) Å, compared with Zn—O(1) 2.23 (2) Å in the Zn complex. The Cu—N(1)(ammonia) distance is 1.972 (2) Å [Zn—N(1) 2.00 (3) Å] and is similar to that of Cu—O(3), thus indicating a distortion of the octahedron of the type described by the Jahn–Teller theorem for Cu^{II} .

The chromate tetrahedron is not constrained by symmetry and the Cr—O distances have a mean of 1.65 (2) Å compared with that in the Zn compound of 1.66 (1) Å.

The chains of octahedra and tetrahedra in the Cu compound are parallel to the shortest, *c*, axis; the axial

* Lists of structure factors, anisotropic thermal parameters and H-atom parameters have been deposited with the British Library Document Supply Centre as Supplementary Publication No. SUP 43905 (14 pp.). Copies may be obtained through The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

length 5.895 Å corresponds to the *b* axis of the Zn compound (5.911 Å) to which the chain in that compound is parallel.

Interchain ammonium ions are involved in a number of possible hydrogen bonds as indicated in Table 2. Following the criteria set out by Hamilton & Ibers (1968), it is suggested that O(1) and O(4) each form single hydrogen bonds to N(1) and N(2), and that H(2) is involved in a bifurcated hydrogen bond to O(1) and O(2).

Preliminary experiments involving other M^{II} ions have produced crystals of the corresponding Ni and Cd compounds (Table 3) that are analogous to the Cu and Zn compounds respectively; further studies are intended.

The assistance of Miss J. Excell, a third-year student, is acknowledged.

References

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Report ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- GATEHOUSE, B. M. & MISKIN, B. K. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1311–1317.
- HAMILTON, W. C. & IBERS, J. A. (1968). In *Hydrogen Bonding in Solids*. New York: Benjamin.
- HAREL, M., KNOBLER, C. & MCCULLOUGH, J. D. (1969). *Inorg. Chem.* **8**, 11–13.
- HORNSTRA, J. & STUBBE, B. (1972). *PW 1100 Data-Processing Program*. Philips Research Laboratories, Eindhoven, The Netherlands.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.

Acta Cryst. (1987). **C43**, 1447–1451

Die Strukturen der Lithium-Vanadiumbronzen $\beta\text{-Li}_{1,5}\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ (I) und $\beta'\text{-Li}_{2,1}\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ (II)

VON KATSUO KATO UND EIJI TAKAYAMA-MUROMACHI

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

(Eingegangen am 14. September 1986; angenommen am 12. März 1987)

Abstract. (I): $M_r = 1085.7$, monoclinic, *C2/m*, $a = 28.2196$ (4), $b = 3.6105$ (2), $c = 10.1200$ (2) Å, $\beta = 102.088$ (2)°, $V = 1008.23$ (6) Å³, $Z = 2$, $D_x = 3.576$ Mg m⁻³, $\mu = 5.19$ mm⁻¹, $F(000) = 1025.0$, final

$R = 0.027$ for 3072 unique observed reflections. (II): $M_r = 1089.9$, monoclinic, *C2/m*, $a = 28.0428$ (9), $b = 3.6206$ (3), $c = 10.1286$ (4) Å, $\beta = 100.070$ (3)°, $V = 1012.53$ (9) Å³, $Z = 2$, $D_x = 3.575$ Mg m⁻³, $\mu = 5.19$ mm⁻¹, $F(000) = 1028.6$, final $R = 0.040$ for 1777 unique observed reflections. (I) + (II): $T = 298$ K,

* Staatliches Institut für Anorganische Materialforschung.

Cu $K\alpha_{1,2}$, $\lambda = 1.540562$, 1.544390 \AA for lattice parameters, Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ for intensity measurements. The VO₅ pyramids and the VO₆ octahedra are joined by edge sharing to form a layer parallel to (100) of composition V₃O₈. The layer is connected on one side through a common VO₆ corner to its neighbour, and on the other through two common corners. The Li ions are accommodated in two kinds of tunnels between the layers. The Li ions in one of the tunnels in (II) have probably no fixed positions and are movable within the tunnel.

Einleitung. Nach unseren Untersuchungen über die Phasengleichgewichte im Dreistoffsystem Li₂O–V₂O₄–V₂O₅ existieren neben den seither bekannten Phasen β - und β' -Li_xV₂O₅ (Galy, Darriet, Casalot & Goodenough, 1970; Darriet, 1971) auch noch vier neue Vanadiumbronzen β - und β' -Li_xV₁₂O₂₉ sowie β - und β' -Li_xV₉O₂₂ (Takayama-Muromachi & Kato, 1987). Über ihre Strukturen und deren Bauprinzip ist bereits anderswo kurz berichtet worden (Kato & Takayama-Muromachi, 1986). Demnach lassen sich die ebengenannten sechs Verbindungen samt den beiden Li_xV₂O₅-Phasen mit einer allgemeinen Formel Li_xV_{6n}O_{15n-m} ($m \leq n$) beschreiben und strukturell als Vertreter einer denkbaren Reihe von homologen Strukturen auffassen, deren Vanadat-Gerüste aus derselben schichtförmigen Baueinheit der Zusammensetzung V₃O₈ gebildet sind. Die β - und β' -Phasen gleicher V/O-Verhältnisse besitzen strukturell auch gleiches Vanadat-Gerüst, sie unterscheiden sich jedoch im Gehalt und Verhalten der Li-Ionen.

Die Struktur der Vanadiumbronze des β -M_xV₂O₅-Typs wurde am Na_xV₂O₅ zum erstenmal von Wadsley (1955) bestimmt. Für Li_xV₂O₅ ist die Struktur der β -Phase in Hardy, Galy, Casalot & Pouchard (1965) und die der β' -Phase in Galy, Darriet, Casalot & Goodenough (1970) beschrieben. Die Atomkoordinaten des β' -Li_{0,48}V₂O₅ sind in Darriet (1971) aufgeführt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit haben wir die Strukturen der beiden Li_xV₁₂O₂₉-Phasen verfeinert. Über die Strukturen der Li_xV₉O₂₂-Phasen soll anderswo berichtet werden (Kato & Takayama-Muromachi, 1987).

Experimentelles. Die Einkristalle wurden bei 948 K aus der Dampfphase in einer Quarzampulle gezüchtet, als Transportmittel diente HCl von ca 0,1 MPa Druck. Das Ausgangsmaterial war das Pulver der betreffenden Substanz, das vorher bei 923 K aus V₂O₄, V₂O₅ und LiV₂O₅ in einer evakuierten Quarzampulle hergestellt worden war. Die Präparate für die röntgenographischen Untersuchungen wurden von langen, parallel [010] nadelförmig gewachsenen Kristallen geschnitten. Im weiteren betreffen die in eckigen Klammern eingeschlossenen Angaben die β' -Phase.

Abmessungen des Kristalls für Intensitätsmessung $0,050 \times 0,350 \times 0,140 \text{ mm}$ [$0,023 \times 0,375 \times 0,045 \text{ mm}$]. Gitterparameter aus 2θ -Werten ($2\theta > 90^\circ$) von 92 [55] $h0l$ - und 29 [17] $hk0$ -Reflexen gemessen auf den Rückstrahl-Weissenberg-Aufnahmen mit Filmradius 57,3 mm. Intensitäten von 6993 [5215] Reflexen mit $-51 \leq h \leq 51$ [$-45 \leq h \leq 45$], $0 \leq k \leq 6$ [$0 \leq k \leq 5$], $-18 \leq l \leq 18$ [$-16 \leq l \leq 16$] und bis zu $(\sin\theta)/\lambda = 0,904 \text{ \AA}^{-1}$ [$0,807 \text{ \AA}^{-1}$] 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 $1,2^\circ + 0,5^\circ \tan\theta$ [$1,7^\circ + 0,5^\circ \tan\theta$] bzw. 2° min^{-1} für ω -Kreis. Drei [vier] Standardreflexe gemessen 145 mal [108 mal] während der Intensitätsmessung, Standardabweichungen ihrer F -Werte 0,59–1,31% [0,46–0,52%]. 5860 [3332] Reflexe mit $I > \sigma(I)$ beobachtet, 3072 [1777] symmetrisch unabhängige Reflexe, R_{int} bezüglich F 0,019 [0,026] nach Anwendung rechnerischer Absorptionskorrektur, Korrekturfaktor für F 1,138–1,466 [1,060–1,132]. Strukturvorschlag abgeleitet aufgrund des Bauprinzips, Li-Ionen lokalisiert durch Differenz-Fouriersynthese. Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate bezüglich F gewichtet nach $\sigma(F)$. Atomformfaktoren nach Cromer & Mann (1968), Dispersionskorrekturen nach Cromer & Liberman (1970), anisotrope Temperaturfaktoren* für V- und O-Atome. Extinktionskorrektur für die β -Phase [keine Extinktionskorrektur für die β' -Phase] nach Zachariasen (1967, 1968) unter Verwendung einer vereinfachten Formel

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

der Glanzwinkel des Graphit-Monochromators $2\theta_M = 12,17^\circ$, Skalierungsfaktor $s = 2,599$ (3), freier Koeffizient $g = 7,97$ (11) $\times 10^{-5} \text{ mm}^{-1}$, mit der Absorption gewichteter mittlerer Strahlengang im Kristall $\bar{T} = 0,050\text{--}0,140 \text{ mm}$; Korrekturfaktor $\geq 0,608$. Max. Δ/σ im letzten Zyklus 0,0006 [0,008], $R = 0,027$ [0,040], $wR = 0,026$ [0,027], $w = 1/\sigma^2(F)$, $S = 3,90$ [1,89], $\Delta\rho = -1,7\text{--}1,4 \text{ e \AA}^{-3}$ [$-1,3\text{--}1,2 \text{ e \AA}^{-3}$].

Benutzte Rechenprogramme: *RSLC3* des UNICSII-Systems (Sakurai, 1967) zur Bestimmung der Gitterparameter, *ORFFE* (Busing, Martin & Levy, 1964) für die Berechnung der Abstände, *ORTEPII* (Johnson, 1976) zur Anfertigung der Strukturbilder, und eigene unveröffentlichte Programme.

* Die Liste der Strukturamplituden und die Tabelle der anisotropen Temperaturfaktoren sind bei der British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 43871: 51 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Diskussion. Die verfeinerten Lageparameter sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Fig. 1 zeigt die Projektion der β -Li_{1,5}V₁₂O₂₉-Struktur parallel [010]. Die Atomabstände sind in Tabelle 2 aufgeführt. Verzerrte VO₆-Oktaeder und VO₅-Pyramiden, die sich bei Einbeziehung je eines weiteren O-Atoms als stark verzerrte Oktaeder betrachten lassen, sind durch gemeinsame Kanten miteinander verbunden. Sie bilden Schichten parallel (100), die die Baueinheit der Li_xV_{6n}O_{15n-m}-Strukturen darstellen. Jede Schicht, die für sich die Zusammensetzung von V₃O₈ besitzt, ist auf einer Seite über eine gemeinsame Oktaederecke mit der Nachbarschicht verknüpft (Einfachverknüpfung). Auf der anderen Seite dagegen fügen zwei gemeinsame O-Atome die benachbarten Schichten zusammen (Doppel-

verknüpfung). Durch verschiedene Permutationen der beiden Verknüpfungsarten lassen sich unzählige, verschiedene Gefüge aufbauen, die die Gerüste denkbarer Strukturen der vorliegenden homologen Reihe bilden. In der ebengenannten allgemeinen Formel stellt n die Anzahl der Baueinheiten in einer Periode und m die der dort auftretenden Doppelverknüpfungen dar.

Die Li-Ionen sind in den Kanälen untergebracht, die die O-Atome der freien V—O-Bindungen umgrenzen. Fig. 2 zeigt die Koordination um die Li-Lagen des

Tabelle 1. Lageparameter für β -Li_{1,5}V₁₂O₂₉ und β' -Li_{2,1}V₁₂O₂₉ mit Standardabweichungen in Klammern

O(1) besetzt die spezielle Punktlage 2(a) 0,0,0 usw., alle anderen Atome liegen in 4(t) x, 0, z usw. der Raumgruppe C2/m.

$$B_{\text{äq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	x	z	B/B _{äq} (Å ²)
β -Li _{1,5} V ₁₂ O ₂₉			
V(1)	0,062101 (17)	0,08702 (4)	0,646 (6)
V(2)	0,178545 (15)	0,02421 (4)	0,432 (6)
V(3)	0,305117 (16)	0,21526 (4)	0,525 (6)
V(4)	0,414864 (15)	0,14202 (4)	0,498 (6)
V(5)	0,148094 (16)	0,34132 (4)	0,574 (6)
V(6)	0,392533 (16)	0,46777 (4)	0,558 (6)
O(1)	0	0	0,97 (4)
O(2)	0,05803 (7)	0,24321 (18)	0,97 (3)
O(3)	0,13978 (7)	0,16103 (17)	0,65 (2)
O(4)	0,09862 (8)	0,89976 (19)	1,08 (3)
O(5)	0,23337 (6)	0,11870 (17)	0,79 (3)
O(6)	0,19391 (7)	0,83861 (17)	0,63 (2)
O(7)	0,33388 (7)	0,02009 (18)	0,76 (3)
O(8)	0,29679 (7)	0,36591 (19)	1,16 (3)
O(9)	0,37707 (6)	0,28205 (16)	0,56 (2)
O(10)	0,46690 (8)	0,23719 (21)	2,68 (6)
O(11)	0,42933 (7)	0,95839 (17)	0,62 (2)
O(12)	0,12412 (8)	0,51506 (18)	0,92 (3)
O(13)	0,20516 (8)	0,38902 (20)	1,55 (4)
O(14)	0,36894 (7)	0,63791 (18)	0,77 (3)
O(15)	0,44979 (8)	0,50496 (21)	1,99 (5)
Li(1)*	0,0090 (6)	0,3535 (15)	3,0 (3)
Li(2)*	0,2588 (11)	0,533 (3)	2,7 (5)
β' -Li _{2,1} V ₁₂ O ₂₉			
V(1)	0,06070 (4)	0,09554 (10)	0,635 (15)
V(2)	0,17818 (3)	0,02935 (10)	0,408 (14)
V(3)	0,30371 (4)	0,20977 (9)	0,465 (14)
V(4)	0,41282 (3)	0,12740 (9)	0,456 (14)
V(5)	0,14707 (4)	0,34837 (10)	0,576 (15)
V(6)	0,39182 (3)	0,45462 (10)	0,578 (15)
O(1)	0	0	0,77 (9)
O(2)	0,05311 (16)	0,2498 (4)	1,06 (7)
O(3)	0,13855 (15)	0,1691 (4)	0,65 (6)
O(4)	0,09972 (14)	0,9137 (4)	0,57 (6)
O(5)	0,23289 (14)	0,1201 (4)	0,72 (6)
O(6)	0,19470 (14)	0,8434 (4)	0,64 (6)
O(7)	0,33340 (15)	0,0125 (4)	0,74 (6)
O(8)	0,29570 (16)	0,3632 (4)	1,23 (8)
O(9)	0,37579 (14)	0,2705 (4)	0,47 (6)
O(10)	0,46501 (15)	0,2194 (4)	1,19 (8)
O(11)	0,42969 (14)	0,9462 (4)	0,54 (6)
O(12)	0,12394 (17)	0,5250 (4)	0,85 (7)
O(13)	0,20433 (16)	0,3912 (4)	1,66 (9)
O(14)	0,37040 (15)	0,6301 (4)	0,84 (7)
O(15)	0,44971 (15)	0,4822 (4)	1,66 (9)
Li(2)†	0,252 (3)	0,547 (7)	4,6 (16)

* Besetzungswahrscheinlichkeiten: Li(1) 0,50; Li(2) 0,25.

† Besetzungswahrscheinlichkeit: Li(2), 0,25.

Tabelle 2. Interatomare Abstände (Å) mit Standardabweichungen in Klammern

Symmetrieoperationen:

(i) $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, 1-z$

(iii) $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, -z$

(v) $x, y, -1+z$

(vii) $-\frac{1}{2}+x, -\frac{1}{2}+y, z$

(ii) $\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}-y, 1-z$

(iv) $\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}-y, -z$

(vi) $-\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, z$

(viii) $-x, -y, 1-z$

	β -Li _{1,5} - V ₁₂ O ₂₉	β' -Li _{2,1} - V ₁₂ O ₂₉	β -Li _{1,5} - V ₁₂ O ₂₉	β' -Li _{2,1} - V ₁₂ O ₂₉
V(1)—O(2)	1,609 (2)	1,614 (4)	V(4)—C(10)	1,579 (2)
O(1)	1,7889 (5)	1,8049 (11)	O(4)	1,8748 (6)
O(11 ^a)	1,8908 (5)	1,8890 (11)	O(4 ^b)	1,8748 (6)
O(11 ^b)	1,8908 (5)	1,8890 (11)	O(9)	1,944 (2)
O(3)	2,163 (2)	2,180 (4)	O(11 ^c)	1,984 (2)
O(4 ^a)	2,339 (2)	2,301 (4)	O(7)	2,359 (2)
V(2)—O(5)	1,640 (2)	1,645 (4)	V(5)—O(13)	1,581 (2)
O(7 ^{ab})	1,8754 (5)	1,8745 (11)	O(3)	1,790 (2)
O(7 ^{bc})	1,8754 (5)	1,8745 (11)	O(14 ^d)	1,8912 (6)
O(3)	1,936 (2)	1,947 (4)	O(14 ^{ab})	1,8912 (6)
O(6 ^a)	2,014 (2)	2,017 (4)	O(12)	2,012 (2)
O(4 ^a)	2,342 (2)	2,305 (4)	V(6)—O(15)	1,580 (2)
V(3)—O(8)	1,591 (2)	1,609 (4)	O(9)	1,838 (2)
O(6 ^b)	1,8876 (5)	1,8914 (12)	O(12)	1,8826 (6)
O(6 ^c)	1,8876 (5)	1,8914 (12)	O(12 ^b)	1,8826 (6)
O(9)	2,001 (2)	2,007 (4)	O(14)	1,972 (2)
O(5)	2,056 (2)	2,034 (4)		
O(7)	2,287 (2)	2,295 (4)		
Li(1)—O(2)	1,952 (15)		Li(2)—O(13)	1,87 (3)
O(10 ^a)	2,338 (10)		O(13 ^c)	2,141 (15)
O(10 ^b)	2,338 (10)		O(13 ^b)	2,141 (15)
O(15 ^a)	2,443 (10)		O(8)	2,18 (3)
O(15 ^b)	2,443 (10)		O(8 ^b)	2,73 (2)
O(15 ^c)	3,077 (12)		O(8 ^{ab})	2,73 (2)
O(15 ^{ab})	3,077 (12)			

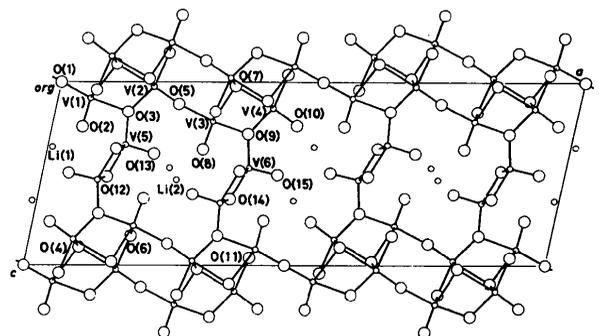


Fig. 1. Projektion der β -Li_{1,5}V₁₂O₂₉-Struktur parallel [010].

β -Li_{1,5}V₁₂O₂₉. Während das Na-Ion im Na_xV₂O₅ (Wadsley, 1955) innerhalb des dreiseitigen Prismas sechs benachbarter O-Atome sitzt und unter Einbeziehung eines weiteren O-Atoms über einer Prismenfläche eine [7]-Koordinierung aufweist, ist das Li(1)-Ion in Richtung auf dieses O-Atom verschoben und somit nicht mehr in dem Prisma eingeschlossen [Fig. 2(a), Tabelle 2]. Die Koordinationszahl des Li(1)-Ions wird hierdurch auf fünf vermindert. Die Li(2)-Lage liegt zwischen den doppelt verknüpften Schichten und kommt daher in den Li_xV₂O₅-Strukturen nicht vor. Sie ist trigonal-prismatisch von sechs O-Atomen umgeben (Fig. 2c). Der mittlere Li(2)-O-Abstand 2,298 (22) Å ist zwar relativ lang, stimmt jedoch innerhalb der Fehlergrenze mit dem Wert 2,285 (4) Å überein, den Shannon & Calvo (1973) für eines der zwei oktaederähnlich koordinierten Li-Ionen im LiVO₃ fanden. Dagegen ist der mittlere Li(1)-O-Abstand 2,303 (11) Å offenbar zu lang für ein [5]-koordiniertes Li-Ion, bei dem ein Abstand zwischen $R(\text{IVLi}^+) + R(\text{IO}^{2-}) = 0,59 + 1,35 = 1,94$ Å und $R(\text{VILi}^+) + R(\text{IO}^{2-}) = 0,76 + 1,35 = 2,11$ Å zu erwarten wäre (Shannon, 1976). Die realen Li(1)-O-Abstände sind jedoch vermutlich kürzer als die in Tabelle 2 aufgeführten, berechneten Abstände. Die scheinbar großen, anisotropen thermischen Schwingungen der O(10)- und O(15)-Atome (Fig. 2a) deuten darauf hin, daß diese Atome nicht genau in der Spiegelebene der Raumgruppe C2/m sitzen, sondern in Wirklichkeit näher an das Li-Ion rücken. Die Li(1)- und Li(1^{viii})-Lagen mit einem Abstand von 3,11 (3) Å einerseits sowie die Li(2)- und Li(2^{vii})-Lagen mit 1,95 (2) Å andererseits liegen dicht nebeneinander, so daß jeweils nur eine davon besetzt werden kann; ihre statistischen Besetzungswahrscheinlichkeiten betragen daher höchstens 0,5. Wird eine Li(1)-Lage in x, y, z besetzt, so wird es weniger wahrscheinlich, daß diejenigen in x, y ± 1, z ebenfalls besetzt werden, weil die Koordination der letzteren wegen der ebengenannten

Verschiebung der O-Atome auf die erstgenannte Li-Lage hin viel zu locker für ein Li-Ion wird. Diese Tendenz sollte das Entstehen einer Zickzackkette wie in Fig. 2(b) bewirken, die eine Translationsperiode von 2b besitzt. Die untersuchten Kristalle wiesen jedoch keine Überperiode auf, weil zwischen den verschiedenen Ketten keine Phasenkorrelation besteht. Auch diffuse Reflexe, die die Existenz derartiger Kette experimentell belegen würden, ließen sich nicht beobachten. Die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Li(1)- und der Li(2)-Lage ergaben sich aus einem Verfeinerungsversuch, in dem man ihre Summe auf 0,75 festhielt, jeweils zu 0,555 (14) und 0,195. Die Li(1)-Lage ist also nahezu vollständig, die Li(2)-Lage dagegen nur etwa zur Hälfte besetzt. In den abschließenden Verfeinerungszyklen wurden die Besetzungsfaktoren auf 0,5 und 0,25 festgehalten.

Beim β' -Li_{2,1}V₁₂O₂₉ ließ sich durch eine Differenz-Fouriersynthese zunächst nur das Li(2)-Ion lokalisieren. Ein Verfeinerungsversuch ergab eine Besetzungswahrscheinlichkeit von 0,274 (44) und einen isotropen Temperaturfaktorkoeffizienten von 5,6 (23) Å² für diese Li-Lage. Sie ist also etwa zur Hälfte besetzt, wie die entsprechende Li-Lage in der β -Phase. Ihre Besetzungswahrscheinlichkeit wurde daher in den weiteren Verfeinerungszyklen auf 0,25 festgehalten. Es gelang uns allerdings nicht, durch weitere Verfeinerung und Differenz-Fouriersynthese die restlichen 3,2 Li-Ionen pro Elementarzelle zu lokalisieren. Dies könnte bedeuten, daß diese Li-Ionen keine definierten Positionen einnehmen, sondern vielmehr innerhalb des Kanals fehlgeordnet sind. Im Gegensatz zur β -Phase weisen die O(10)- und O(15)-Atome keine besonders große Wärmeschwingung auf, was vielleicht die unterschiedlichen Bindungssituationen der Li-Ionen widerspiegelt. Galy, Darriet, Casalot & Goodenough (1970) sowie Darriet (1971) berichteten, daß die Li-Ionen des β' -Li_xV₂O₅ in den tetraederähnlich koordinierten Lagen nahe an den Kanalwänden säßen. Beim β' -Li_{2,1}V₁₂O₂₉ haben wir zwar in den entsprechenden Stellen kleine Maxima der Elektronendichte gefunden, diese aber nicht als Li-Atome betrachtet, denn ein Verfeinerungsversuch ergab eine Besetzungswahrscheinlichkeit von 0,099 (31) und einen isotropen Temperaturfaktorkoeffizienten von -1,0 (12) Å², was kein sinnvolles Ergebnis war. Die Menge der dort eventuell befindlichen Li-Ionen wäre jedenfalls viel geringer als sie sein sollte.

Im Li_xV₂O₅ sind genau so viele vierwertige V-Atome enthalten, wie sie dem Li-Gehalt x entsprechen; im Li_xV₁₂O₂₉ sind dagegen 2 + x V-Atome im vierwertigen Zustand. Die mittleren V-O-Abstände sind bei allen V-Lagen fast gleich; es erscheint daher ausgeschlossen, aus ihnen auf die Wertigkeit der betreffenden V-Atome zu schließen. Die Anwendung der Paulingschen elektrostatischen Valenzregel (Pauling, 1960) zeigt jedoch, daß die V(2)-Lage eine für die

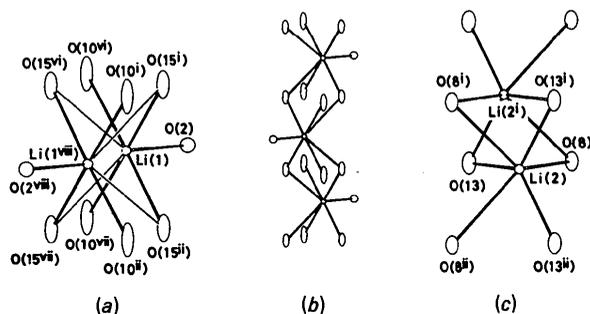


Fig. 2. Koordination der Li-Lagen im β -Li_{1,5}V₁₂O₂₉. Die Kugeln in den Li-Lagen stellen Atome mit $B = 0,5$ Å² dar. Von den beiden Li-Lagen in (a) bzw. (c) kann jeweils nur eine besetzt werden (s. Text).

Besetzung durch V^{4+} geeignete Umgebung besitzt. Darriet, Galy & Hagenmuller (1971) stellten fest, daß im $M_xV_{2-x}Mo_xO_5$ das V-Atom in einer bestimmten Atomlage nicht durch Mo^{6+} ersetzt wird; Galy, Darriet, Casalot & Goodenough (1970) sowie Darriet (1971) folgerten hieraus, daß die betreffende V-Lage, die etwa unserer V(4)-Lage entspricht, von V^{4+} bevorzugt wird. Goodenough (1970) zog mit Hilfe einer feinen bindungstheoretischen Überlegung den gleichen Schluß aus den von Wadsley (1955) angegebenen V—O-Abständen des $Na_xV_2O_5$. Diese V—O-Abstände lassen sich nach Goodenough (1970) in drei Klassen unterteilen und gelten als sichere Merkmale der Bindungsmultiplizitäten: $V=O \leq 1,58$, $V=O \approx 1,80$ und $V-O \geq 1,89$ Å. So läßt sich anhand der V—O-Abstände feststellen, an wieviel π -Bindungen das betreffende V-Atom beteiligt ist. Ein V-Atom mit zwei π -Bindungen kann noch ein Elektron in seinem $3d$ -Orbital unterbringen und ist somit vierwertig, während diejenigen V-Atome, die jeweils an drei π -Bindungen beteiligt sind, leere $3d$ -Orbitale besitzen und daher fünfwertig sein müssen. Analysiert man in Anlehnung an Goodenough (1970) die in Tabelle 2 aufgeführten Abstände, so kann man schließen, daß die weiteren vierwertigen V-Atome die V(3)- und/oder die V(4)-Lage bevorzugt werden.

Wir danken Herrn Y. Uchida für wertvolle Diskussionen.

Acta Cryst. (1987). C43, 1451–1454

Die Strukturen der Lithium-Vanadiumbronzen β - $Li_{1,2}V_9O_{22}$ (I) und β' - $Li_{1,7}V_9O_{22}$ (II)

VON KATSUO KATO UND EIJI TAKAYAMA-MUROMACHI

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

(Eingegangen am 14. September 1986; angenommen am 13. März 1987)

Abstract. (I): $M_r = 818.8$, monoclinic, $P2_1/m$, $a = 21.8160$ (3), $b = 3.6055$ (1), $c = 10.1048$ (1) Å, $\beta = 105.246$ (1)°, $V = 766.86$ (4) Å³, $Z = 2$, $D_x = 3.546$ Mg m⁻³, $\mu = 5.12$ mm⁻¹, $F(000) = 773.2$, final $R = 0.036$ for 2224 unique observed reflections. (II): $M_r = 822.3$, monoclinic, $P2_1/m$, $a = 21.6061$ (4), $b = 3.6186$ (2), $c = 10.1201$ (2) Å, $\beta = 102.671$ (2)°, $V = 771.95$ (4) Å³, $Z = 2$, $D_x = 3.538$ Mg m⁻³, $\mu = 5.09$ mm⁻¹, $F(000) = 776.2$, final $R = 0.050$ for 2505 unique observed reflections. (I) + (II): $T = 298$ K, $Cu K\alpha_{1,2}$, $\lambda = 1.540562$, 1.544390 Å for lattice parameters, $Mo K\alpha$, $\lambda = 0.71073$ Å for intensity measurements. The VO_5 pyramids and the VO_6

octahedra are joined by edge sharing to form a layer parallel to (100) of composition V_3O_8 . The unit cell contains three layers of which two are connected through two common VO_6 corners and form a double layer. The single and the double layers alternate, being connected to each other through a common O atom. The Li ions are accommodated within two kinds of tunnels between the layers. Some Li ions in (II) probably have no fixed positions and are movable within the tunnel.

Einleitung. Von den strukturell homologen Vanadiumbronzen $Li_xV_{6n}O_{15n-m}$ ($m \leq n$) (Kato & Takayama-Muromachi, 1986; Takayama-Muromachi & Kato, 1987) sind bisher die Strukturen des β - und des

Literatur

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Bericht ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
- DARRIET, J. (1971). Dissertation, Univ. Bordeaux I.
- DARRIET, J., GALY, J. & HAGENMULLER, P. (1971). *J. Solid State Chem.* **3**, 596–613.
- GALY, J., DARRIET, J., CASALOT, A. & GOODENOUGH, J. B. (1970). *J. Solid State Chem.* **1**, 339–348.
- GOODENOUGH, J. B. (1970). *J. Solid State Chem.* **1**, 349–358.
- HARDY, A., GALY, J., CASALOT, A. & POUCHARD, M. (1965). *Bull. Soc. Chim. Fr.* S. 1056–1062.
- JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEPII*. Bericht ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA.
- KATO, K. & TAKAYAMA-MUROMACHI, E. (1986). *Naturwissenschaften*, **73**, 499–500.
- KATO, K. & TAKAYAMA-MUROMACHI, E. (1987). *Acta Cryst.* **C43**, 1451–1454.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals*, 3. Auflage. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- SAKURAI, T. (1967). Herausgeber. *UNICSII. Universal Crystallographic Computation Program System*. The Crystallographic Society of Japan, Tokyo, Japan.
- SHANNON, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751–767.
- SHANNON, R. D. & CALVO, C. (1973). *Can. J. Chem.* **51**, 265–273.
- TAKAYAMA-MUROMACHI, E. & KATO, K. (1987). *J. Solid State Chem.* Im Druck.
- WADSLEY, A. D. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 695–701.
- ZACHARIASEN, W. H. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 558–564.
- ZACHARIASEN, W. H. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 212–216.

* Staatliches Institut für Anorganische Materialforschung.