

Die Strukturen der Kupfer-Vanadiumbronzen $\text{Cu}_x\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ mit $x = 1,2, 1,5$ und $1,9$

VON KATSUO KATO, EIJI TAKAYAMA-MUROMACHI UND YASUSHI KANKE

Mukizaishitsu Kenkyusho, 1-1 Namiki, Tsukuba-shi, Ibaraki-ken 305, Japan*

(Eingegangen am 28. November 1988; angenommen am 27. Februar 1989)

Abstract. $x = 1.2$: $M_r = 1151.5$, monoclinic, $C2/m$, $a = 28.0140$ (3), $b = 3.6166$ (2), $c = 10.1446$ (1) Å, $\beta = 99.985$ (1)°, $V = 1012.22$ (5) Å³, $Z = 2$, $D_x = 3.778$ Mg m⁻³, $\mu = 6.47$ mm⁻¹, $F(000) = 1085.6$, final $R = 0.041$ for 1782 unique observed reflections.
 $x = 1.5$: $M_r = 1170.6$, monoclinic, $C2/m$, $a = 28.0143$ (4), $b = 3.6192$ (1), $c = 10.1420$ (2) Å, $\beta = 99.722$ (1)°, $V = 1013.52$ (4) Å³, $Z = 2$, $D_x = 3.836$ Mg m⁻³, $\mu = 6.77$ mm⁻¹, $F(000) = 1103.0$, final $R = 0.034$ for 4028 unique observed reflections.
 $x = 1.9$: $M_r = 1196.0$, monoclinic, $C2/m$, $a = 28.0068$ (3), $b = 3.6230$ (1), $c = 10.1374$ (1) Å, $\beta = 99.513$ (1)°, $V = 1014.48$ (3) Å³, $Z = 2$, $D_x = 3.915$ Mg m⁻³, $\mu = 7.18$ mm⁻¹, $F(000) = 1126.2$, final $R = 0.048$ for 1833 unique observed reflections.
 Common to all: $T = 296$ K, $\lambda(\text{Cu } K\alpha_{1,2}) = 1.540562$, 1.544390 Å for lattice parameters, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71073$ 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 layer is connected on one side through a common VO_6 corner to its neighbour, and on the other through two common corners. The Cu ions are accommodated in two kinds of tunnels between the layers, and are surrounded by five or six O atoms.

Einleitung. Nach unseren Untersuchungen über die Phasengleichgewichte im Dreistoffsystem CuV_2O_5 – V_2O_4 – V_2O_5 (Kanke, Takayama-Muromachi & Kato, 1989) existieren neben der bereits bekannten Vanadiumbronze $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (Hagenmüller, Galy, Pouchard & Casalot, 1966; Galy, Lavaud, Casalot & Hagenmüller, 1970) auch noch zwei neue Vanadiumbronzen $\text{Cu}_x\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ und $\text{Cu}_x\text{V}_9\text{O}_{22}$, die zu einer strukturell homologen Reihe der Kupfer-Vanadiumbronzen $\text{Cu}_x\text{V}_{6n}\text{O}_{15n-m}$ ($m \leq n$) gehören. Während bei den entsprechenden Lithium-Vanadiumbronzen immer zwei Phasen β und β' mit unterschiedlichem Li-Gehalt für jede Kombination von n und m auftreten (Takayama-Muromachi & Kato, 1987), gibt es im kupferhaltigen System jeweils nur eine einzige Phase, die in bezug auf den Cu-Gehalt einen relativ weiten Homogenitätsbereich

aufweist. Über die Strukturen und Bauprinzipien von $\text{Li}_x\text{V}_{6n}\text{O}_{15n-m}$ haben wir bereits mehrmals berichtet (Kato & Takayama-Muromachi, 1986, 1987a,b). Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte die Struktur des $\text{Cu}_x\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ eingehend untersucht werden, wobei der Schwerpunkt auf das Verhalten der Cu-Ionen gelegt wird.

Experimentelles. Die Einkristalle wurden bei 923 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 V_2O_4 , V_2O_5 und CuV_2O_5 in einer evakuierten Quarzampulle hergestellt worden war. Die Präparate für die röntgenographischen Untersuchungen wurden aus langen, parallel [010] nadelförmig gewachsenen Kristallen geschnitten. Im weiteren gelten die hintereinander aufgeführten drei Angaben für $\text{Cu}_x\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ mit $x = 1,2, 1,5$ bzw. $1,9$. Abmessungen des Kristalls für Intensitätsmessung $0,005 \times 0,040 \times 0,363, 0,068 \times 0,165 \times 0,420$ bzw. $0,015 \times 0,033 \times 0,308$ mm. Gitterparameter aus 2θ -Werten ($2\theta > 90^\circ$) von 99, 91 bzw. 100 $h0l$ - und 21, 44 bzw. 41 $hk0$ -Reflexen gemessen auf den Rückstrahl-Weissenberg-Aufnahmen von 57,3 mm Filmradius. Intensitäten von 5033, 9061 bzw. 5041 Reflexen mit $-45 \leq h \leq 45, -55 \leq h \leq 55$ bzw. $-45 \leq h \leq 45, 0 \leq k \leq 5, 0 \leq k \leq 7$ bzw. $0 \leq k \leq 5, -16 \leq l \leq 16, -20 \leq l \leq 20$ bzw. $-16 \leq l \leq 16$ und bis zu $(\sin\theta)/\lambda = 0,807, 0,995$ bzw. $0,807$ Å⁻¹ gemessen auf Einkristalldiffraktometer AFC-3 der Fa. Rigaku, ω -Scan für $2\theta < 30^\circ$, $\omega/2\theta$ -Scan für $2\theta \geq 30^\circ$, Scan-Breite $\Delta\omega = 1,2^\circ + 0,5^\circ \tan\theta, 1,4^\circ + 0,5^\circ \tan\theta$ bzw. $1,2^\circ + 0,5^\circ \tan\theta$, Scan-Geschwindigkeit 2° min^{-1} . Drei Standardreflexe 124, 186 bzw. 116 mal gemessen mit Standardabweichungen von 0,36 bis 0,46, 0,65 bis 0,71 bzw. 0,43 bis 0,52%. 3214, 7732 bzw. 3331 Reflexe mit $I > \sigma(I)$ als beobachtet betrachtet. 1819, 1329 bzw. 1710 Reflexe unbeobachtet, 1782, 4028 bzw. 1833 symmetrisch unabhängige Reflexe, R_{int} bezüglich F 0,025, 0,013 bzw. 0,023 nach Anwendung rechnerischer Absorptionskorrektur, Korrekturfaktor für F 1,017 bis 1,137, 1,261 bis 1,786 bzw. 1,056 bis 1,132. Ausgangskordinaten von V und O aus der Struktur des β - $\text{Li}_{2,1}\text{V}_{12}\text{O}_{29}$, Cu-Ionen lokalisiert durch Differenz-

* Staatliches Institut für Anorganische Materialforschung.

Fouriersynthese, Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate bezüglich F gewichtet nach $\sigma(F)$. Atomformfaktoren für neutrale Atome und Dispersionskorrekturen aus *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Extinktionskorrektur in Anlehnung an Zachariasen (1967, 1968) und Becker & Coppens (1974, 1975) unter Verwendung einer vereinfachten Formel

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

mit $2\theta_M = 12,17^\circ$ als Glanzwinkel des Graphit-Monochromators. Mit normalen anisotropen Temperaturfaktoren wurde erreicht: $R = 0,045, 0,042$ bzw. $0,057, \text{AIC}$ (s. unten) = $8966, 29298$ bzw. 10664 . Um die Cu-Lagen herum wurden kleine Maxima und Minima der Elektronendichte-Differenz beobachtet [Fig. 3(a)], $\Delta\rho = -2,7$ bis $2,9, -6,3$ bis $5,8$ bzw. $-4,4$ bis $4,1 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$. Annahme einer anharmonischen thermischen Schwingung* für Cu-Atome führte zu den Ergebnissen: Angleichungsfaktor = $0,7500$ (9), $3,097$ (3) bzw. $0,8070$ (14), freier Parameter für Extinktionskorrektur $g = 3,17$ (12) $\times 10^{-5}$, $1,85$ (5) $\times 10^{-5}$ bzw. $1,60$ (9) $\times 10^{-5} \text{ mm}^{-1}$, mit der Absorption gewichteter mittlerer Strahlengang im Kristall $\bar{T} = 0,005$ bis $0,040, 0,068$ bis $0,162$ bzw. $0,015$ bis $0,034 \text{ mm}$; Korrekturfaktor $\geq 0,916, 0,763$ bzw. $0,915$. Max. Δ/σ im letzten Zyklus $0,05, 0,03$ bzw. $0,06$ bei Temperaturfaktorkoeffizienten für Cu(2). $R = 0,041, 0,034$ bzw. $0,048, wR = 0,023, 0,030$ bzw. $0,030, S = 1,85, 5,11$ bzw. $2,61, \text{AIC} = 8603, 27539$ bzw. $10245, \Delta\rho = -1,2$ bis $1,2, -4,3$ bis $3,3$ bzw. $-1,8$ bis $1,7 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ [Fig. 3(c)].

Das AIC (Akaike, 1973) ist wie folgt

$$\text{AIC} = -2 \times (\text{Maximum der logarithmischen Likelihood Funktion eines Modells})$$

$$+ 2 \times (\text{Anzahl der freien Parameter des Modells})$$

definiert und dient zur Gütebeurteilung verschiedener Modelle für einen Satz von beobachteten Daten, wobei ein Modell mit kleinerem AIC einem anderen mit größerem AIC vorgezogen wird. Sinnvoll ist allerdings nur die Differenz des AIC, nicht aber das AIC selbst (Sakamoto, Ishiguro & Kitagawa, 1983). In unserem Fall sind die AIC-Differenzen bei allen drei Kristallen groß genug, um dem Modell mit anharmonischen Temperaturfaktoren den Vorzug vor dem anderen zu geben.

* Die Listen der Strukturamplituden und die Tabellen der anisotropen bzw. anharmonischen Temperaturfaktoren sind bei der British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 52040: 46 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 1. Lageparameter für Cu_xV₁₂O₂₉ mit Standardabweichungen in Klammern; $y = 0$ für alle Atome

$$U_{\text{äq}} = \frac{1}{6\pi^2} \sum_i \sum_j \beta_i \beta_j a_i a_j$$

Besetzungs- wahrscheinlichkeit	x	z	$U_{\text{äq}}$ ($\text{\AA}^2 \times 10^2$)
Cu_{1,2}V₁₂O₂₉			
V(1)	0,06039 (3)	0,09685 (9)	0,73 (2)
V(2)	0,17797 (3)	0,03086 (8)	0,49 (2)
V(3)	0,30391 (3)	0,20914 (8)	0,58 (2)
V(4)	0,41286 (3)	0,12586 (8)	0,59 (2)
V(5)	0,14735 (3)	0,34924 (9)	0,81 (2)
V(6)	0,39130 (3)	0,45284 (9)	0,81 (2)
O(1)	0,0	0,0	1,00 (11)
O(2)	0,05300 (14)	0,2503 (4)	1,40 (9)
O(3)	0,13808 (13)	0,1693 (3)	0,78 (8)
O(4)	0,10029 (14)	0,9152 (4)	0,86 (8)
O(5)	0,23245 (13)	0,1213 (4)	0,84 (7)
O(6)	0,19488 (13)	0,8451 (3)	0,75 (7)
O(7)	0,33374 (13)	0,0108 (4)	0,80 (7)
O(8)	0,29650 (14)	0,3615 (4)	1,51 (9)
O(9)	0,37557 (13)	0,2689 (3)	0,63 (7)
O(10)	0,46537 (10)	0,2154 (3)	1,23 (8)
O(11)	0,42944 (13)	0,9442 (3)	0,71 (7)
O(12)	0,1244 (2)	0,5263 (3)	0,99 (8)
O(13)	0,20403 (15)	0,3895 (4)	2,54 (12)
O(14)	0,3702 (2)	0,6287 (4)	1,25 (8)
O(15)	0,44858 (14)	0,4790 (4)	2,06 (10)
Cu(1)	0,392 (4)	0,4853 (2)	10,8 (3)
Cu(2)	0,208	0,2532 (4)	8,7 (5)
Cu_{1,5}V₁₂O₂₉			
V(1)	0,06010 (2)	0,09803 (4)	0,790 (7)
V(2)	0,177996 (14)	0,03135 (3)	0,504 (6)
V(3)	0,303602 (14)	0,20830 (4)	0,601 (6)
V(4)	0,412426 (14)	0,12367 (4)	0,618 (6)
V(5)	0,14721 (2)	0,34975 (4)	0,816 (7)
V(6)	0,39096 (2)	0,45095 (4)	0,795 (7)
O(1)	0,0	0,0	1,06 (4)
O(2)	0,05240 (7)	0,2527 (2)	1,55 (4)
O(3)	0,13786 (6)	0,1712 (2)	0,83 (3)
O(4)	0,10048 (6)	0,9170 (2)	0,86 (3)
O(5)	0,23238 (6)	0,1214 (2)	0,94 (3)
O(6)	0,19498 (6)	0,8459 (2)	0,76 (3)
O(7)	0,33347 (6)	0,0103 (2)	0,90 (3)
O(8)	0,29645 (7)	0,3613 (2)	1,59 (4)
O(9)	0,37540 (6)	0,26765 (15)	0,72 (3)
O(10)	0,46491 (7)	0,2130 (2)	1,36 (3)
O(11)	0,42958 (6)	0,9423 (2)	0,76 (3)
O(12)	0,12501 (7)	0,5278 (2)	1,17 (3)
O(13)	0,20432 (8)	0,3897 (2)	2,91 (6)
O(14)	0,37033 (8)	0,6274 (2)	1,35 (3)
O(15)	0,44890 (7)	0,4776 (2)	2,03 (5)
Cu(1)	0,514 (2)	0,48593 (7)	8,67 (12)
Cu(2)	0,236	0,2525 (2)	6,7 (2)
Cu_{1,9}V₁₂O₂₉			
V(1)	0,06013 (5)	0,09848 (12)	0,77 (2)
V(2)	0,17800 (4)	0,03153 (11)	0,48 (2)
V(3)	0,30354 (4)	0,20740 (11)	0,56 (2)
V(4)	0,41188 (4)	0,12178 (11)	0,53 (2)
V(5)	0,14717 (4)	0,35050 (12)	0,77 (2)
V(6)	0,39067 (4)	0,44978 (12)	0,74 (2)
O(1)	0,0	0,0	0,95 (14)
O(2)	0,0519 (2)	0,2530 (5)	1,42 (12)
O(3)	0,1381 (2)	0,1724 (5)	0,76 (10)
O(4)	0,1005 (2)	0,9196 (5)	0,86 (10)
O(5)	0,2326 (2)	0,1212 (5)	0,85 (10)
O(6)	0,1948 (2)	0,8464 (5)	0,59 (9)
O(7)	0,3337 (2)	0,0093 (5)	0,83 (10)
O(8)	0,2964 (2)	0,3617 (5)	1,52 (12)
O(9)	0,3756 (2)	0,2663 (4)	0,64 (9)
O(10)	0,4649 (2)	0,2118 (5)	1,18 (11)
O(11)	0,4294 (2)	0,9410 (4)	0,62 (9)
O(12)	0,1249 (2)	0,5283 (5)	0,95 (10)
O(13)	0,2045 (2)	0,3895 (5)	2,9 (2)
O(14)	0,3702 (2)	0,6262 (5)	1,20 (11)
O(15)	0,4493 (2)	0,4754 (5)	2,16 (14)
Cu(1)	0,660 (5)	0,48538 (13)	8,8 (2)
Cu(2)	0,290	0,2521 (3)	9,1 (5)

Benutzte Rechenprogramme: *RSLC3* des *UNICSII*-Systems (Sakurai, 1967) zur Bestimmung der Gitterparameter, *ORFFE* (Busing, Martin &

Tabelle 2. Ausgewählte interatomare Abstände (Å) mit Standardabweichungen in Klammern

	$\text{Cu}_{1,2}\text{V}_{12}\text{O}_{29}$	$\text{Cu}_{1,5}\text{V}_{12}\text{O}_{29}$	$\text{Cu}_{1,9}\text{V}_{12}\text{O}_{29}$
V(1)—O(2)	1,606 (4)	1,619 (2)	1,621 (5)
O(1)	1,803 (1)	1,8049 (4)	1,810 (1)
O(11')	1,888 (1)	1,8882 (5)	1,889 (1)
O(11'')	1,888 (1)	1,8882 (5)	1,889 (1)
O(3)	2,173 (4)	2,180 (2)	2,189 (5)
O(4')	2,315 (4)	2,313 (2)	2,289 (5)
V(2)—O(5)	1,639 (4)	1,639 (2)	1,645 (5)
O(7''')	1,873 (1)	1,8737 (4)	1,875 (1)
O(7'')	1,873 (1)	1,8737 (4)	1,875 (1)
O(3)	1,940 (4)	1,953 (2)	1,953 (5)
O(6')	2,021 (4)	2,016 (2)	2,009 (5)
O(4')	2,286 (4)	2,283 (2)	2,278 (5)
V(3)—O(8)	1,595 (4)	1,598 (2)	1,609 (5)
O(6')	1,892 (1)	1,8936 (5)	1,895 (1)
O(6'')	1,892 (1)	1,8936 (5)	1,895 (1)
O(9)	1,994 (4)	2,000 (2)	2,007 (5)
O(5)	2,045 (4)	2,040 (2)	2,034 (5)
O(7)	2,309 (4)	2,302 (2)	2,304 (5)
V(4)—O(10)	1,589 (4)	1,592 (2)	1,610 (5)
O(4')	1,878 (1)	1,8776 (5)	1,879 (1)
O(4'')	1,878 (1)	1,8776 (5)	1,879 (1)
O(9)	1,930 (4)	1,929 (2)	1,917 (5)
O(11')	1,977 (4)	1,979 (2)	1,974 (5)
O(7)	2,319 (4)	2,314 (2)	2,296 (5)
V(5)—O(13)	1,570 (4)	1,583 (2)	1,589 (5)
O(3)	1,799 (4)	1,785 (2)	1,781 (5)
O(14')	1,898 (1)	1,8995 (6)	1,901 (2)
O(14'')	1,898 (1)	1,8995 (6)	1,901 (2)
O(12)	2,010 (4)	2,007 (2)	2,001 (5)
V(6)—O(15)	1,580 (4)	1,600 (2)	1,619 (5)
O(9)	1,841 (3)	1,836 (2)	1,839 (5)
O(12')	1,882 (1)	1,8851 (5)	1,885 (1)
O(12'')	1,882 (1)	1,8851 (5)	1,885 (1)
O(14)	1,973 (4)	1,971 (2)	1,966 (5)
Cu(1)—O(10''')	1,780 (5)	1,803 (2)	1,811 (6)
O(15)	1,839 (5)	1,851 (2)	1,879 (6)
O(15''')	2,431 (7)	2,390 (3)	2,388 (7)
O(2)	2,424 (5)	2,415 (2)	2,387 (4)
O(2'')	2,424 (5)	2,415 (2)	2,387 (4)
Cu(2)—O(13)	1,909 (9)	1,874 (4)	1,899 (10)
O(13')	2,206 (6)	2,221 (2)	2,218 (6)
O(13'')	2,206 (6)	2,221 (2)	2,218 (6)
O(8)	2,396 (13)	2,377 (6)	2,411 (13)
O(8')	2,560 (9)	2,561 (4)	2,534 (9)
O(8'')	2,560 (9)	2,561 (4)	2,534 (9)

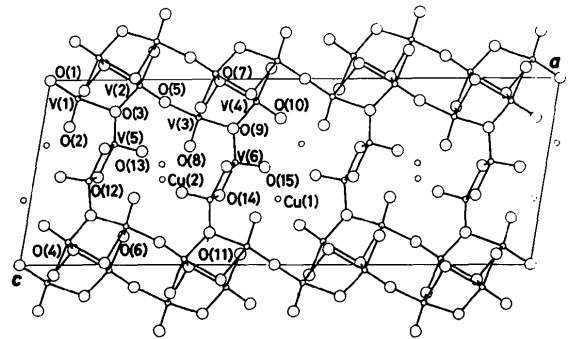
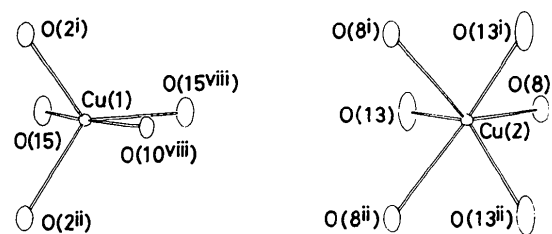
Symmetrieeoperationen: (i) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$; (ii) $\frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} - y, 1 - z$; (iii) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, -z$; (iv) $\frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} - y, -z$; (v) $x, y, -1 + z$; (vi) $-\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z$; (vii) $-\frac{1}{2} + x,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

Levy, 1964) für die Berechnung der Abstände, ORTEPII (Johnson, 1976) zur Anfertigung der Strukturbilder, und eigene unveröffentlichte Programme.

Diskussion. Die verfeinerten Lageparameter sowie die interatomaren Abstände sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. Fig. 1 zeigt die Projektion der $\text{Cu}_{1,5}\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ -Struktur parallel [010]. Das Vanadat-Gerüst des $\text{Cu}_x\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ ist isotyp mit demjenigen des β - bzw. β' - $\text{Li}_x\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ (Kato & Takayama-Muromachi, 1987a). Verzerrte VO_6 -Oktaeder und VO_5 -Pyramiden, die sich bei Einbeziehung je eines weiteren O-Atoms als stark verzerrte Oktaeder betrachten lassen, sind durch gemeinsame Kanten miteinander verbunden und bilden Schichten parallel (100). Jede Schicht, die für sich eine Zusammensetzung von V_3O_8 besitzt, ist auf einer Seite über eine gemeinsame Oktaederecke mit der

Nachbarschicht verknüpft. Auf der anderen Seite dagegen fügen zwei gemeinsame O-Atome die benachbarten Schichten zusammen. Die Cu-Ionen sind in den Kanälen untergebracht, welche die O-Atome der freien V—O-Bindungen umgrenzen. Die Koordinationsverhältnisse um die Cu-Ionen sind in Fig. 2 dargestellt. Das Cu(1)-Ion weist eine trigonal-dipyramidale [5]-Koordinationsverhältnisse auf, in der zwei O-Atome an den Pyramidenspitzen dem Zentralatom merklich näher liegen als die anderen (Tabelle 2). Das Cu(2)-Ion ist trigonal-prismatisch von sechs O-Atomen umgeben. Während die Cu(2)-Lage der Li(2)-Lage des β - bzw. β' - $\text{Li}_x\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ entspricht, sitzt das Cu(1)-Ion in derjenigen Atomlage, die etwa um $b/2$ von der Li(1)-Lage des β - $\text{Li}_x\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ höher bzw. tiefer liegt. Die der Li(1)-Lage entsprechende Atomlage in $\text{Cu}_x\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ ist nicht besetzt. $\text{Cu}_x\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ ist wahrscheinlich mit dem β' - $\text{Li}_x\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ enger verwandt als mit der β -Phase.

Fig. 3(a) stellt einen Schnitt aus der Differenz-Fouriersynthese für $\text{Cu}_{1,5}\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ dar, die nach abgeschlossener Strukturverfeinerung mit normalen anisotropen Temperaturfaktoren berechnet wurde. In der Mitte des abgebildeten Bereichs befindet sich die Cu(1)-Lage, und man sieht um sie herum drei Maxima und drei Minima. Ähnlich verteilt war auch die Elektronendichte-Differenz in der Umgebung der Cu(2)-Lage. Für die beiden Cu-Atome erschien es somit notwendig, anharmonischen Charakter der thermischen Schwingung zu berücksichtigen. Hierzu

Fig. 1. Projektion der $\text{Cu}_{1,5}\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ -Struktur parallel [010].Fig. 2. Koordination der Cu-Lagen im $\text{Cu}_{1,5}\text{V}_{12}\text{O}_{29}$. Die Kugeln in den Cu-Lagen stellen Atome mit $B = 0,5 \text{ \AA}^2$ dar.

wurden ihre Temperaturfaktoren wie folgt umformuliert (Johnson, 1969; *International Tables for X-ray Crystallography*, 1974) und die freien Koeffizienten zusammen mit anderen Parametern verfeinert:

$$\exp\left(-\sum_{p,q=1}^3 \beta^{pq} h_p h_q - i \sum_{p,q,r=1}^3 c^{pqr} h_p h_q h_r + \sum_{p,q,r,s=1}^3 d^{pqrs} h_p h_q h_r h_s\right).$$

Eine Differenz-Fouriersynthese nach dieser Verfeinerung [Fig. 3(c)] zeigte jedoch, daß der Ausgleich noch unvollständig war. Die Ursache ist in Fig. 3(b) ersichtlich, wo der entsprechende Schnitt aus der ($F_c - F_c'$)-Fouriersynthese dargestellt ist. F_c und F_c' repräsentieren die berechneten Strukturformfaktoren, die zu den Differenz-Fouriersynthesen für (a) bzw. (c) herangezogen wurden. Die Maxima bzw. Minima liegen in (b) etwas weiter voneinander entfernt als in (a). Die Cu-Atome schwingen, wie aus Fig. 3(a) ersehen, in denjenigen Richtungen mit großen Amplituden, in welchen es keine koordinierenden O-Atome gibt; in der Nähe der Punkte Q und R sitzen nämlich O(2ⁱⁱ) und O(2'). Der eben beschriebene Sachverhalt ist auch bei Cu_{1,2}V₁₂O₂₉ und Cu_{1,9}V₁₂O₂₉ gegeben. Verfeinerungsversuche eines Spaltatom-Modells hatten wegen der Konvergenz-Schwierigkeiten keinen Erfolg.

Während zwei benachbarte Cu(2)-Lagen wegen zu kurzen Cu(2)—Cu(2')-Abstands wahrscheinlich nicht gleichzeitig besetzt werden können und die Besetzungswahrscheinlichkeit dieser Lage infolgedessen 0,5 nicht übersteigen kann, ist dies bei Cu(1)-Lagen nicht der Fall. Die Cu-Ionen sind mit einem Verhältnis von etwa 2:1 auf die Cu(1)- und Cu(2)-Lagen aufgeteilt, und zwar mit der Tendenz, daß sich das

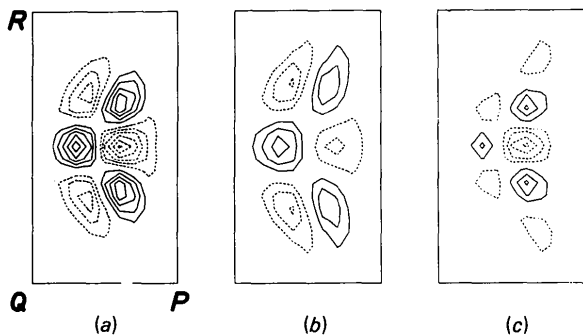


Fig. 3. Elektronendichte-Differenz um die Cu(1)-Lage im Cu_{1,5}V₁₂O₂₉. Höhenlinienabstand $1 \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$; ausgezogene Linie für positive, gestrichelte Linie für negative Niveaus; Höhenlinie des Null-Niveaus nicht gezeichnet. Koordinaten der Eckpunkte in Einheiten der Zellkonstanten: P (0,5087, $-\frac{1}{2}$, 0,5855), Q (0,4625, $-\frac{1}{2}$, 0,7104), R (0,4625, $\frac{1}{2}$, 0,7104). Die Cu(1)-Lage ist etwa in der Mitte jeder Teilfigur. (a) Nach der Verfeinerung mit einem anisotropen Temperaturfaktor. (b) S. Text. (c) Nach der Verfeinerung mit einem anharmonischen Temperaturfaktor.

Verhältnis mit zunehmendem Cu-Gehalt zugunsten der Cu(1)-Lage verändert.

Sind die Cu-Ionen einwertig, so sind $2+x$ V-Atome von Cu_xV₁₂O₂₉ im vierwertigen Zustand. Auf die Frage, in welchen V-Lagen die vierwertigen V-Atome liegen würden, ist bereits bei der Li_xV₁₂O₂₉-Struktur eingegangen worden (Kato & Takayama-Muromachi, 1987a). Aus den eingehenden Betrachtungen der V—O-Abstände in Anlehnung an Goodenough (1970) zog man dort die Schlußfolgerung, daß die vierwertigen V-Atome die V(2)- sowie die V(3)- bzw. V(4)-Lage bevorzugen werden. Die elektrostatischen Potentiale an einzelnen V-Lagen können aber auch auf diese Frage eine mögliche Antwort geben. Unter der Annahme, daß jede V-Lage von einem V-Ion der durchschnittlichen Wertigkeit besetzt wird, errechnen sich die Potentiale der V(1)- bis V(6)-Lagen im Cu_{1,5}V₁₂O₂₉ zu $-3,425$, $-2,839$, $-3,143$, $-3,196$, $-3,597$ und $-3,696 \text{ e} \text{ \AA}^{-1}$. Mithin ist es energetisch günstig, die V(2)- und die V(3)- bzw. V(4)-Lage mit vierwertigem V-Atom zu besetzen; die elektrostatische Energie wird hierdurch von $-213,1$ bis auf $-214,6 \text{ MJ mol}^{-1}$ reduziert.

Literatur

- AKAIKE, H. (1973). *Second International Symposium on Information Theory*, herausgegeben von B. N. PETROV & F. CSAKI, S. 267–281. Budapest: Akademiai Kiado.
- BECKER, P. J. & COPPENS, P. (1974). *Acta Cryst.* A30, 129–147, 148–153.
- BECKER, P. J. & COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst.* A31, 417–425.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). ORFFE. Bericht ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, VStA.
- GALY, J., LAVAUD, D., CASALOT, A. & HAGENMULLER, P. (1970). *J. Solid State Chem.* 2, 531–543.
- GOODENOUGH, J. B. (1970). *J. Solid State Chem.* 1, 349–358.
- HAGENMULLER, P., GALY, J., POUCHARD, M. & CASALOT, A. (1966). *Mater. Res. Bull.* 1, 45–54.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Bd. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Gegenwärtiger Verteiler Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
- JOHNSON, C. K. (1969). *Acta Cryst.* A25, 187–194.
- JOHNSON, C. K. (1976). ORTEPII. Bericht ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, VStA.
- KANKE, Y., TAKAYAMA-MUROMACHI, E. & KATO, K. (1989). *J. Solid State Chem.* Im Druck.
- KATO, K. & TAKAYAMA-MUROMACHI, E. (1986). *Naturwissenschaften*, 73, 499–500.
- KATO, K. & TAKAYAMA-MUROMACHI, E. (1987a) *Acta Cryst.* C43, 1447–1451.
- KATO, K. & TAKAYAMA-MUROMACHI, E. (1987b) *Acta Cryst.* C43, 1451–1454.
- SAKAMOTO, Y., ISHIGURO, M. & KITAGAWA, G. (1983). *Jōhōryō Tōkeigaku* (Informationsstatistik), S. 42–64. Tokyo: Kyoritsu Shuppan.
- SAKURAI, T. (1967). Herausgeber. UNICSII. *Universal Crystallographic Computation Program System*. The Crystallographic Society of Japan, Tokyo, Japan.
- TAKAYAMA-MUROMACHI, E. & KATO, K. (1987). *J. Solid State Chem.* 71, 274–277.
- ZACHARIASEN, W. H. (1967). *Acta Cryst.* 23, 558–564.
- ZACHARIASEN, W. H. (1968). *Acta Cryst.* A24, 212–216.