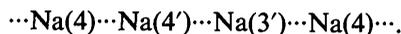


α with $\mathbf{a} - \mathbf{b}$ as general direction



β with $\mathbf{a} + \mathbf{b}$ as general direction



These paths form a two-dimensional network. They have the Na(4) \cdots Na(4') sequence in common and skirt round the As(2)O₄ tetrahedron which is an obstacle in the diffusion plane.

(ii) The Na(3') \cdots Na(3) \cdots Na(3') sequence ensures the connection between the π_1 and π_2 path networks.

(iii) The Na(1) and Na(4) sites are connected by a wide window ($R = 2.20 \text{ \AA}$). By contrast, two neighbouring Na(1) positions located on each side of the B-layer median plane are separated by a narrow window ($R = 2.00 \text{ \AA}$) whose O atoms display low temperature factors. Thus, the diffusion of the Na ions through the B layer seems to be rather difficult. The low temperature factor of the Na(1) ion is another indication in favour of this conclusion.

Acta Cryst. (1990). C46, 1587–1590

Die Struktur der eindimensional fehlgeordneten Blei-Vanadiumbronze, $\beta\text{-Pb}_{0,333}\text{V}_2\text{O}_5$

VON KATSUO KATO UND KOSUKE KOSUDA

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

UND TETSUYA KOGA UND HIROSHI NAGASAWA ‡

Institute of Physics, University of Tsukuba, Tsukuba-shi, Ibaraki-ken 305, Japan

(Eingegangen am 16. Juli 1989; angenommen am 8. Januar 1990)

Abstract. β -Lead divanadate, $M_r = 250.88$, monoclinic, $C2/m$, $a = 15.463 (14)$, $b = 3.6477 (5)$, $c = 10.116 (9) \text{ \AA}$, $\beta = 109.20 (4)^\circ$, $V = 538.9 (7) \text{ \AA}^3$, $Z = 6$, $D_x = 4.639 \text{ Mg m}^{-3}$, $\lambda(\text{Mo } K\alpha_{1,2}) = 0.709300$, 0.713590 \AA , $\mu = 20.6 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 679.8$, $T = 296 \text{ K}$, final $R = 0.054$ for 1926 unique observed reflections. The structure is isotypic with that of $\beta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ [Darriet, Von der Mühl & Galy (1969). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Crystallogr.* 92, 17–24; Wadsley (1955). *Acta Cryst.* 8, 695–701]. On account of the one-dimensional disorder of the staggered chains of Pb ions running along [010], superlattice reflections appearing at $h/2$, $k + 1/2$, l are tied by lines of diffuse scattering parallel to \mathbf{a}^* . The disorder can be characterized by four probability parameters.

* Staatliches Institut für Anorganische Materialforschung.

‡ Gast-Mitarbeiter des obigen Instituts.

References

- B. A. FRENZ & ASSOCIATES, INC. (1982). *SDP Structure Determination Package*. College Station, Texas, USA.
- COPPENS, P., LEISEROWITZ, L. & RABINOVICH, D. (1965). *Acta Cryst.* 18, 1035–1038.
- GABELICA-ROBERT, M., GOREAUD, M., LABBÉ, PH. & RAVEAU, B. (1982). *J. Solid State Chem.* 45, 389–395.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
- JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEP*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- LEUNG, K. Y. & CALVO, C. (1973). *Can. J. Chem.* 51, 2082–2088.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1982). *MULTAN11/82. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.
- RIOU, D., LABBÉ, PH. & GOREAUD, M. (1988). *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 25, 215–229.
- ROCHÈRE, M. DE LA, KAHN, A., D'YVOIRE, F. & BRETEY, E. (1985). *Mater. Res. Bull.* 20, 27–34.
- YVOIRE, F. D', BRETEY, E. & COLLIN, G. (1988). *Solid State Ionics*, 28–30, 1259–1264.
- YVOIRE, F. D', MASQUELIER, C., BRETEY, E., PEYTOUR, C. & BERTHET, P. (1990). In preparation.

Einleitung. Um PbVO₃ herzustellen, erhitzte man ein Gemisch von PbO und VO₂ in einer evakuierten Quarzglasampulle. Dabei wurde die Ampulle stark von dem Gemisch geätzt und barst schließlich.

In der zum Teil oxydierten Reaktionsmasse wurden die Kristalle von $\beta\text{-Pb}_x\text{V}_2\text{O}_5$ gefunden, welche diffuse Überstrukturreflexe aufwiesen. Aus drei Analysen mit der Elektronenmikrosonde EMX-SM7 der Firma Shimadzu ergaben sich die Werte: V 39,1 bis 40,7, Pb 27,6 bis 28,6 Gew.-%. Die Kristalle wurden somit als $\text{Pb}_{0,333}\text{V}_2\text{O}_5$ (V 40,6, Pb 27,5 Gew.-%) betrachtet.

$\beta\text{-Pb}_x\text{V}_2\text{O}_5$, isotyp mit $\beta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (Wadsley, 1955), ist bereits von Darriet, Von der Mühl & Galy (1969) eingehend untersucht worden. Verzerrte VO₆-Oktaeder und VO₅-Pyramiden sind über gemeinsame Kanten miteinander verknüpft und bilden Schichten parallel (100). Die Schichten sind durch

gemeinsame Oktaederecken zu einem Vanadat-Gerüst zusammengefügt. Die M -Ionen ($M = \text{Na}, \text{Pb}$) sind in den Kanälen untergebracht, welche parallel [010] verlaufen und von den O-Atomen der freien V—O-Bindungen umgrenzt sind. Jede M -Lage ist trigonal-prismatisch von sechs O-Atomen und noch von einem weiteren O-Atom umgeben, das über einer Prismenfläche sitzt.

Falls von den beiden, mit kurzem Abstand benachbarten M -Lagen jeweils nur eine wirklich besetzt wird, so entsteht erwartungsgemäß eine geknickte Kette von MO_7 -Polyedern parallel [010], was zu einer Verdoppelung der b -Achse führt. Im vorliegenden $\text{Pb}_{0,333}\text{V}_2\text{O}_5$ -Kristall sind die Ketten zwar für sich vollkommen periodisch, ihre Relativlagen sind jedoch fehlgeordnet, so daß diffuse statt scharfe Überstrukturreflexe auftreten. Sowohl Wadsley (1955) als auch Darriet, Von der Mühl & Galy (1969) haben die Möglichkeit einer derartigen Überstruktur erwähnt, es fehlte ihnen jedoch am experimentellen Nachweis.

Experimentelles. Abmessungen des röntgenographisch untersuchten Kristalls $0,020 \times 0,036 \times 0,160$ mm. Gitterparameter aus 2θ -Werten ($27 < 2\theta < 51^\circ$) von 24 Reflexen gemessen auf einem Einkristalldiffraktometer CAD-4 der Firma Enraf-Nonius, Delft. Intensitäten von 4893 scharfen Reflexen mit $-30 \leq h \leq 30$, $0 \leq k \leq 7$, $-20 \leq l \leq 20$ bis zu $(\sin\theta)/\lambda = 0,995 \text{ \AA}^{-1}$ gemessen, ω -Scan, Scan-Breite $(1,2 + 0,35 \tan\theta)^\circ$, Scan-Geschwindigkeit maximal $4,12^\circ \text{ min}^{-1}$. Drei Standardreflexe gemessen alle 60 min, Intensitätsabnahme 0,6%. 3466 Reflexe mit $I > \sigma(I)$ als beobachtet, 1427 Reflexe als unbeobachtet betrachtet; 1926 symmetrisch unabhängige Reflexe, R_{int} bezüglich F 0,023. Rechnerische Absorptionskorrektur, Korrekturfaktor für F 1,21 bis 1,57. Strukturverfeinerung 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), anisotrope Temperaturfaktoren.* Extinktionskorrektur in Anlehnung an Zachariasen (1967, 1968) und Becker & Coppens (1974, 1975) unter Verwendung einer vereinfachten Formel

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

* Die Liste der Strukturformfaktoren und der Intensitäten der diffusen Reflexe sowie die Tabelle der anisotropen Temperaturfaktoren sind bei dem British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 52936: 15 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 1. Lageparameter für $\beta\text{-Pb}_{0,333}\text{V}_2\text{O}_5$ mit Standardabweichungen in Klammern, $y = 0$ für alle Atome

$$U_{\text{äq}} = (1/6\pi^2) \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

Atom	Besetzungswahrscheinlichkeit	x	z	$U_{\text{äq}} (\text{Å}^2 \times 100)$
Pb	0,500	0,00441 (3)	0,39393 (5)	1,578 (10)
V(1)		0,33523 (5)	0,09809 (8)	0,551 (12)
V(2)		0,11725 (6)	0,11544 (9)	0,847 (14)
V(3)		0,28438 (6)	0,40822 (8)	0,632 (13)
O(1)		0	0	0,109 (9)
O(2)		0,8136 (2)	0,0503 (4)	0,84 (6)
O(3)		0,6339 (2)	0,0778 (3)	0,76 (6)
O(4)		0,4351 (3)	0,2161 (4)	1,41 (7)
O(5)		0,2636 (2)	0,2217 (3)	0,81 (6)
O(6)		0,1096 (3)	0,2706 (4)	1,31 (7)
O(7)		0,2432 (3)	0,5743 (4)	0,97 (6)
O(8)		0,3938 (3)	0,4708 (4)	1,44 (7)

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

V(1)—O(4)	1,612 (4)	V(2)—O(6)	1,612 (4)
—O(5)	1,925 (4)	—O(3 ^b)	1,898 (1)
—O(2 ^b)	1,888 (1)	—O(1)	1,805 (2)
—O(3 ^b)	1,988 (4)	—O(5)	2,162 (4)
—O(2 ^b)	1,888 (1)	—O(3 ^b)	1,898 (1)
—O(2 ^b)	2,297 (4)	—O(2 ^b)	2,266 (4)
V(3)—O(8)	1,600 (4)	Pb—O(6)	2,353 (4)
—O(7 ^c)	1,894 (1)	—O(4)	2,538 (3)
—O(5)	1,807 (4)	—O(8 ^b)	2,780 (3)
—O(7)	1,984 (4)	—O(8 ^b)	2,502 (3)
—O(7 ^c)	1,894 (1)	—O(4 ^b)	2,538 (3)
		—O(8 ^b)	2,502 (3)
		—O(8)	2,780 (3)

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

mit $2\theta_M = 12,17^\circ$ als Glanzwinkel des Graphit-Monochromators. Angleichungsfaktor $s = 0,6813$ (13), freier Koeffizient $g = 1,6$ (2) $\times 10^{-5} \text{ mm}^{-1}$, mit Absorption gewichteter mittlerer Strahlengang im Kristall $\overline{T} = 0,018$ bis $0,041$ mm; Korrekturfaktor $\geq 0,954$. Max. Δ/σ im letzten Zyklus 0,0004, $R = 0,054$, $wR = 0,041$, $S = 2,30$, $\Delta\rho = -3,7$ bis $3,9 \text{ e \AA}^{-3}$.

Die Überstrukturreflexe traten bei $h/2, k + 1/2, l$ auf und waren durch diffuse Stäbe parallel \mathbf{a}^* miteinander verbunden. Intensitätsmessung erfolgte in den Punkten $h/20, 1/2, l$ mit $-155 \leq h \leq 155$ und $1 \leq l \leq 8$ durch *peak-top*-Messung, indem der abgebeugte Röntgenstrahl bei stehendem Kristall mit stehendem Zählrohr 100 s gezählt wurde. Den Meßwerten wurden nach Abzug der Untergrund-Intensitäten eine Polarisationskorrektur sowie eine Absorptionskorrektur angebracht; die Lorentz-korrektur wurde unterlassen.†

Benutzte Rechenprogramme: *ORFFE* (Busing, Martin & Levy, 1964) für die Berechnung der Abstände, *ORTEPII* (Johnson, 1976) zur

† Siehe vorgehende fusnote.

Anfertigung des Strukturbildes, 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 Struktur parallel [010]. Innerhalb eines Kanals sitzen die Pb-Atome in (x, n, z) und $(-x, 1+n, 1-z)$, wobei n stets gerade oder stets ungerade sein muß, weil die benachbarten Lagen (x, n, z) und $(-x, n, 1-z)$ mit einem Abstand von 2,195 (2) Å nicht gleichzeitig besetzt werden können. Ob n gerade oder ungerade ist, ist für den einzelnen Kanal gleichgültig. Wenn jedoch die Pb-Atome in einem bestimmten Kanal gerades (oder ungerades) n haben, so muß n bei allen in Richtung [001] oder [00 $\bar{1}$] benachbarten Kanälen ebenfalls gerade (oder ungerade) sein. Wenn das nicht der Fall wäre, so hätte man, an Stelle der diffusen Stäbe parallel zu a^* , diffuse Scheiben parallel zur a^*c^* -Ebene beobachtet. Die Reihe der ebengenannten Kanäle verhält sich mithin als eine Schicht parallel (100), die die Perioden von $2b$ und c aufweist. Um die Schicht in Richtung [100] zu stapeln, stehen zwei Translationen *up* (1/2, 1/2, 0) und *down* (1/2, -1/2, 0) zur Verfügung, die zu verschiedenen Relativlagen der Schichten führen. Die Paare der benachbarten Schichten sind jedoch überall äquivalent, so daß die Axiome der OD-Struktur (Dornberger-Schiff, 1964) erfüllt sind. Welche der beiden Translationen auf eine bestimmte Schicht angewendet wird, hängt mit gewisser Wahrscheinlichkeit davon ab, durch welche Translationen ihr nächster und übernächster Vorgänger aufgestapelt worden sind.

Die Intensitätsrechnung der diffusen Reflexe erfolgte nach der Formel (29a) von Kakinoki & Komura (1965) unter Zugrundelegung folgender vier Wahrscheinlichkeitsparameter, die in der Matrix P [Formel (4)] eingebettet waren:

A für *down*-Translation nach *up-up*-Translationen,
 B für *down*-Translation nach *up-down*-Translationen,
 C für *up*-Translation nach *down-up*-Translationen,
 D für *up*-Translation nach *down-down*-Translationen.

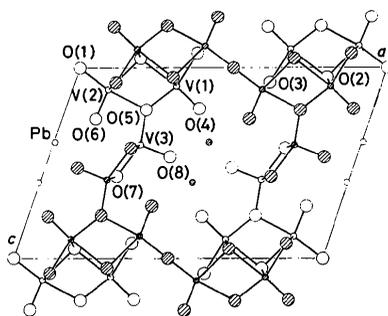


Fig. 1. Projektion der $\beta\text{-Pb}_{0,333}\text{V}_2\text{O}_5$ -Struktur parallel [010].

Ihre Werte wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt; es ergaben sich aus den Intensitätsdaten mit verschiedenen l -Indizes ($l=1$ bis 8) relativ gut übereinstimmend folgende Werte: $A = 1,006$ bis $1,065$ [Mittelwert 1,03 (2), sinngemäß $A = 1,00$], $B = 0,621$ bis $0,651$ [0,64 (1)], $C = 0,616$ bis $0,657$ [0,64 (2)] und $D = 0,837$ bis $0,937$ [0,90 (4)]. Es besteht also eine allgemeine Tendenz, daß gleiche Translationen zweimal hintereinander auftreten. Ein Tripel gleicher Translationen wird jedoch nur selten gebildet. Wenn alle vier Wahrscheinlichkeiten gleich eins wären, so läge eine vollgeordnete Struktur mit der Translationsfolge *up-up-down-down* vor. Es träten nur die scharfen Überstrukturreflexe an $h/2, k + 1/2, l$ jedoch keine diffusen Stäbe zwischen ihnen auf. Wären die Wahrscheinlichkeiten alle gleich 0,5, so wäre die Translationsfolge vollkommen

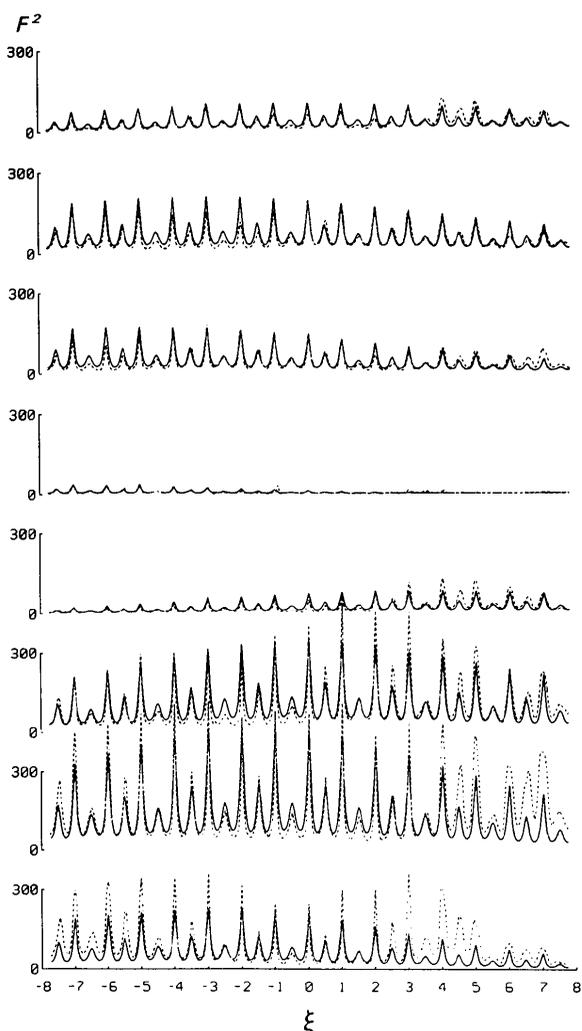


Fig. 2. Intensitätsverlauf entlang ξ^1/l -Stäbe. Ausgezogene und gestrichelte Kurven stellen die berechneten bzw. die beobachteten Intensitäten in willkürlichen Einheiten dar. Die Kurven sind von unten für $l = 1, 2, \dots, 8$.

ungeordnet. Es würden nur die diffusen Stäbe auftreten.

Fig. 2 stellt die beobachteten und die berechneten Profile der diffusen Reflexe dar. Daß die Reflexe ξ , 1/2, 5 auffallend schwach sind, rührt davon her, daß das Pb-Atom dicht neben dem Punkt (0, 0, 0,4) sitzt und der Strukturfaktor $F(\xi, 1/2, 5)$ infolgedessen beinahe verschwindet. Ferner ersieht man, daß die Maxima bei $\xi \equiv 0 \pmod{1}$ diejenigen bei $\xi \equiv 1/2 \pmod{1}$ überragen. Dies hängt damit zusammen, daß die Wahrscheinlichkeiten A und D größer als B und C sind. Wären B und C größer als A und D , so wäre das Intensitätsverhältnis umgekehrt. Daß die Maxima bei $\xi \equiv 1/2 \pmod{2}$ stärker sind als diejenigen bei $\xi \equiv -1/2 \pmod{2}$, ist auf die Tatsache $A > D$ zurückzuführen.

Obwohl sich die wesentlichen Merkmale des Intensitätsverlaufs relativ gut durch die Berechnung reproduzieren lassen, gibt es in einigen Stellen sehr große Abweichungen. Sie sind wahrscheinlich eher auf die experimentellen Schwierigkeiten zurückzuführen als auf irgendwelche Mängel des Strukturmodells. Die ersteren bestehen hauptsächlich darin, daß die Messung mit einer Spaltöffnung erfolgen mußte, die viel größer als der Querschnitt der diffusen Stäbe war. Das Auflösungsvermögen sowie die beobachtete Intensität hängen deshalb von dem Winkel ab, der zwischen dem gebeugten Strahl und dem zu messenden reziproken Gitterstab gebildet wird. Die Auflösung ist am schlechtesten und die Intensität wird am schwersten verfälscht, falls dieser Winkel 90° beträgt. Problematisch ist auch die Frage, ob den

Meßwerten eine Lorentzkorrektur angebracht werden soll oder nicht. Müller (1979) schlug ein Meßverfahren vor, in dem eine ähnliche Korrektur berücksichtigt wird. Des weiteren könnte es eventuell zu einer geringen Unterschätzung der Wahrscheinlichkeiten geführt haben, daß den experimentell bedingten, zusätzlichen Verschmierungen des Reflexprofils keine Rechnung getragen wurde.

Einer der Verfasser (K. Kato) dankt Frau Dr M. Onoda für wertvolle Diskussionen und Herrn A. Sato für Hilfeleistung bei der Intensitätsmessung.

Literatur

- 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, Tennessee, VStA.
 DARRIET, J., VON DER MÜHLL, R. & GALY, J. (1969). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Crystallogr.* **92**, 17–24.
 DORNBERGER-SCHIFF, K. (1964). *Abh. Dtsch Akad. Wiss. Berlin Kl. Chem. Geol. Biol.* Nr. 3.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Bd. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Gegenwärtiger Verteiler Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
 JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEP*. Bericht ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, VStA.
 KAKINOKI, J. & KOMURA, Y. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 137–147.
 MÜLLER, U. (1979). *Acta Cryst.* **A35**, 957–961.
 WADSLAY, 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.

Acta Cryst. (1990). **C46**, 1590–1592

Structure of K_{0.5}V₂O₅

BY YASUSHI KANKE, KATSUO KATO, EIJI TAKAYAMA-MUROMACHI, MITSUMASA ISOBE AND KOUSUKE KOSUDA

National Institute for Research in Inorganic Materials, 1-1 Namiki, Tsukuba-shi, Ibaraki-ken 305, Japan

(Received 30 August 1989; accepted 20 December 1989)

Abstract. Potassium divanadate, K_{0.5}V₂O₅, $M_r = 201.43$, orthorhombic, *Cmcm*, $a = 3.6784$ (2), $b = 11.6120$ (7), $c = 18.6332$ (9) Å, $V = 795.88$ (8) Å³, $Z = 8$, $D_x = 3.362$ g cm⁻³, Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.71073$ Å, $\mu = 49.74$ cm⁻¹, $F(000) = 764$, room temperature, final $R = 0.041$ for 632 unique observed reflections. Distorted octahedra of VO₆ are linked together to form V₂O₅ layers parallel to (001). K ions are situated between the layers, surrounded by eight O atoms (CsCl-like coordination), and are in a mirror plane parallel to (001).

Introduction. In the course of a phase-equilibrium study on the KV₂O₅–V₂O₄–V₂O₅ system (Kanke, Takayama-Muromachi & Kato, 1990), we found a new phase (K_{0.5}V₂O₅, orthorhombic). This composition is close to those of the three phases whose structures are unknown, μ (K_{0.42–0.44}V₂O₅, crystal system unknown), ν (K_{0.51}V₂O₅, monoclinic) and ν' (K_{0.61–0.65}V₂O₅, monoclinic), reported previously (Pouchard & Hagenmuller, 1967).

As we successfully prepared single-crystal samples, we have determined the crystal structure.