

this issue we require more data, especially in the form of precisely measured bond lengths.

The structure described above is far from being typically ionic; but it is held together by forces which in their nature and stereochemistry seem to be fully typical of the elements present.

We are indebted to Professor D. W. J. Cruickshank for discussion of the results and to Dr J. A. S. Smith for helping to initiate the enquiry. One of us (T.A.B.) received financial support from the Department of Scientific and Industrial Research.

#### References

ATOJI, M. & RUNDLE, R. E. (1958). *J. Chem. Phys.* **29**, 1306.  
BERGHUIS, J., HAANAPPEL, IJ. M., POTTERS, M., LOOPSTRA, B. O., MACGILLAVRY, C. H. & VEENENDAAL, A. L. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 478.

CARPENTER, G. B. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 132.  
CRUICKSHANK, D. W. J. (1961a). *Acta Cryst.* **14**, 896.  
CRUICKSHANK, D. W. J. (1961b). *J. Chem. Soc.* p. 5486.  
CRUICKSHANK, D. W. J., PILLING, D. E., BUJOSA, A., LOVELL, F. M. & TRUTER, M. R. 1961. *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*.  
NAKAMOTO, K., MARGOSHES, M. & RUNDLE, R. E. (1955). *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 6480.  
PHILLIPS, D. C. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 746.  
PIMENTEL, G. C. & SEDERHOLM, C. H. (1956). *J. Chem. Phys.* **24**, 639.  
ROLLETT, J. S. & SPARKS, R. A. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 273.  
SASS, R. L. & SCHEUERMAN, R. F. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 77.  
TAYLOR, P. G. & BEEVERS, C. A. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 341.  
TOMIE, Y. & STAM, C. H. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 126.  
ZACHARIASEN, W. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1139.

*Acta Cryst.* (1954). **19**, 432

## Structure Cristalline du Bronze de Vanadium-Lithium $\text{LiV}_2\text{O}_5$

PAR JEAN GALY ET ANTOINE HARDY

*Service de Chimie Minérale (Paul Hagenmuller), Faculté des Sciences de Bordeaux, France*

(Reçu le 26 janvier 1965)

$\text{LiV}_2\text{O}_5$  crystallizes in the orthorhombic system. The space group is  $Pna2_1$  ( $C_{2v}^9$ ), and the parameters are:  $a = 9.702$ ,  $b = 3.607$ ,  $c = 10.664$  Å. The structure has been determined by Patterson projections and refined by diagonal approximation. The atoms of oxygen are at the corners of distorted trigonal bipyramids surrounding vanadium atoms. These bipyramids associated in pairs with a common edge form chains parallel to the  $Oy$  axis. The lithium atoms, surrounded by oxygen atoms at the corners of octahedra, effect the cohesion between these chains.

$\text{LiV}_2\text{O}_5$  est la composition limite de la série des bronzes  $\text{Li}_x\text{V}_x^{4+}\text{V}_{2-x}^{5+}\text{O}_5$  étudiée par Hagenmuller & Lesaichner (1963). Pour  $x$  variant entre 0 et 1, trois phases apparaissent:  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5\alpha$  solution solide de lithium dans la maille de  $\text{V}_2\text{O}_5$  orthorhombique,  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5\beta$  monoclinique dont la structure a été décrite précédemment (Galy & Hardy, 1964) et  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5\gamma$  orthorhombique dont  $\text{LiV}_2\text{O}_5$  est la formule limite.

Les cristaux de  $\text{LiV}_2\text{O}_5$  sont obtenus par fusion sous courant d'argon à 750 °C dans une nacelle de platine, puis refroidissement lent. Ils se présentent sous la forme d'aiguilles prismatiques à base rectangulaire; leur couleur est bleu foncé à reflets métalliques.

L'étude radiocristallographique sur monocristal a été effectuée à l'aide du rayonnement  $\text{Cu K}\alpha$ .

Les données cristallographiques sont rassemblées dans le Tableau 1.

Tableau 1. *Données cristallographiques relatives à  $\text{LiV}_2\text{O}_5$*

Dimensions de la maille	$a = 9,702 \pm 0,005$ Å $b = 3,607 \pm 0,003$ $c = 10,664 \pm 0,009$
Groupe spatial	$Pna2_1$ ( $C_{2v}^9$ )
$D_{\text{obs}}$	$3,35 \pm 0,05$
$D_{\text{calc}}$	3,38
Nombre de motifs par maille	$Z = 4$

Les paramètres ont été précisés par la méthode du cristal oscillant. Le groupe d'espace a été déterminé à l'aide du rétigraphe Rimsky pour les plans  $h0l$ ,  $h1l$ ,  $h2l$ ,  $h3l$ . Il a été confirmé par l'étude des plans réticulaires suivant les deux autres directions sur le goniomètre de précession de Buerger.

La mesure de l'intensité des taches sur les rétigrammes relatifs aux plans  $h0l$ ,  $h1l$ ,  $h2l$ ,  $h3l$  a été faite avec le microdensitomètre Vassy MD3.

La correction d'absorption n'a pas été faite.

Les facteurs de diffusion des divers ions sont tirés ou interpolés à partir des valeurs données par les *International Tables for X-Ray Crystallography* (1962).

A partir de la fonction de Patterson, projetée sur le plan  $xOz$ , la méthode de superposition de Clastre & Gay (1950) a permis de situer les atomes de vanadium. La place des atomes d'oxygène a été déterminée grâce à l'analogie de la chaîne de vanadium qui suit l'axe  $Ox$  dans la phase  $\beta$ ; cette hypothèse est confirmée par une synthèse de Fourier effectuée avec les différences des facteurs de structures observés et ceux calculés pour le vanadium seul.

Les atomes de lithium ont été placés après affinement des positions du vanadium et de l'oxygène (Fig. 2).

Le facteur d'agitation thermique est  $B=2,50 \text{ \AA}^2$  pour tous les atomes; le facteur de reliabilité pour les 78 taches visibles dans le plan  $h0l$  atteint 0,14.

Les coordonnées réduites des atomes sont rassemblées dans le Tableau 2, ainsi que les distances interatomiques.

La coordonnée réduite  $y=0,000$ , mise en évidence pour tous les atomes de la maille élémentaire, se justifie par la faible valeur du facteur de reliabilité  $R=0,18$  obtenue pour les 224 taches observées dans les plans  $h0l$ ,  $h1l$ ,  $h2l$  et  $h3l$ . Le Tableau 3 rassemble les valeurs des facteurs de structures observés et calculés pour les différents plans.

Les atomes de vanadium V(1) et V(2) se trouvent au centre de bipyramides triangulaires. Les bipyramides équivalentes sont groupées deux par deux avec une arête commune [O(4)-O(4') ou O(5')-O(5'')]. Le groupe relatif à V(1) est représenté par la Fig. 1(a).

Les chaînes formées par ces bipyramides s'allongent suivant l'axe  $Oy$  par l'intermédiaire des sommets O(4') et O(5''). Les groupes de bipyramides relatives à V(1) et V(2) sont reliés entre eux par un sommet commun O(1) [Fig. 1(b)]. Ils constituent des plans parallèles à  $xOy$ .

On peut remarquer que la bipyramide entourant V(1) est plus volumineuse que celle relative à V(2).

La faiblesse du facteur de diffusion du lithium et la marge d'erreur inhérente aux mesures des intensités

Tableau 2

Coordonnées réduites des atomes dans  $\text{LiV}_2\text{O}_5$

Atomes	$x$	$y$	$z$	Nombre d'équivalents et position
V(1)	0,3778	0,000	0,4980	4(a)
V(2)	0,0658	0,000	0,5977	4(a)
O(1)	0,235	0,000	0,635	4(a)
O(2)	0,462	0,000	0,782	4(a)
O(3)	0,292	0,000	0,365	4(a)
O(4)	0,573	0,000	0,431	4(a)
O(5)	0,430	0,000	0,012	4(a)
Li	0,183	0,000	0,217	4(a)

Distances interatomiques dans  $\text{LiV}_2\text{O}_5$  en  $\text{\AA}$   
(Erreur maximum:  $\pm 0,05 \text{ \AA}$ )

V(1)-O(1)	2,02	V(2)-V(1)	3,30	Li(1)-O(3)	1,90	O(6'')-O(8)	2,92
V(1)-O(4)	2,02	V(2)-O(1)	1,69	Li(1)-O(6'')	1,90		
V(1)-O(3)	1,65	V(2)-O(2')	1,63	Li(1)-O(7)	2,16		
V(1)-O(4')	2,01	V(2)-O(5')	1,76	Li(1)-O(8)	2,38		
V(1)-V(1')	2,98	V(2)-O(5'')	2,04	O(7)-O(8)	2,70		
O(1)-O(3)	2,94	O(1)-O(2')	2,79	O(3)-O(7)	3,05		
O(3)-O(4)	2,81	O(2')-O(5')	2,47	O(3)-O(8)	3,18		
O(4)-O(1)	3,94	O(5')-O(1)	3,31	O(6'')-O(7)	2,69		

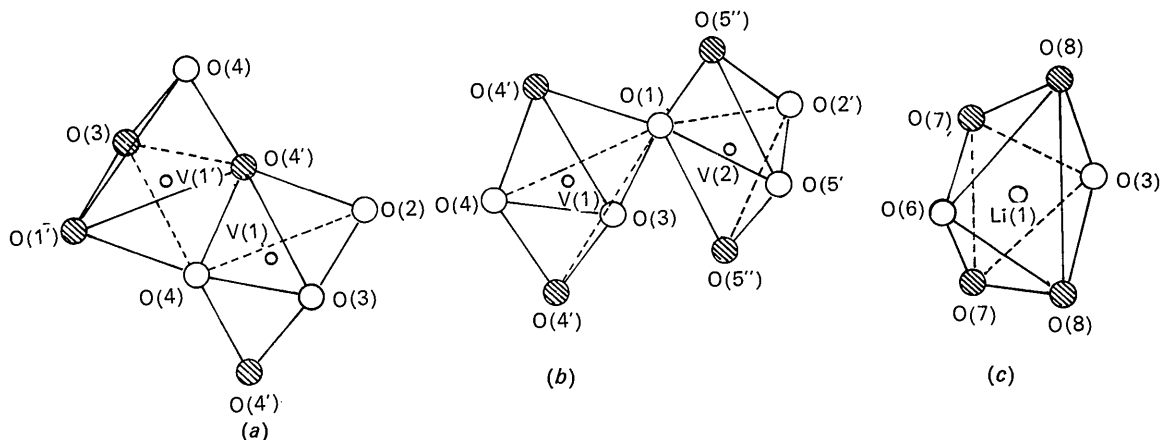


Fig. 1. Environnement oxygéné des atomes de vanadium et de lithium.

observées ne permettent pas d'effectuer un choix dans le plan  $h0l$  entre deux positions possibles, le facteur de reliabilité donné par le calcul étant du même ordre

Tableau 3

Facteurs de structure observés et calculés

hkl	Fo	Fc	hkl	Fo	Fc	hkl	Fo	Fc
2 0 0	53	54	1 0 5	54	45	3 0 10	14	12
4 0 0	20	27	2 0 5	25	18	4 0 10	23	24
6 0 0	64	64	3 0 5	22	32	5 0 10		4
10 0 0	13	11	4 0 5		7	6 0 10	18	13
1 0 1		8	5 0 5	48	39	1 0 11		3
2 0 1	18	16	6 0 5	18	19	2 0 11	12	12
3 0 1	68	73	7 0 5		2	3 0 11	13	12
4 0 1	15	6	8 0 5		6	4 0 11	10	12
5 0 1	19	14	9 0 5		6	0 0 12	17	19
6 0 1	17	12	0 0 6	14	12	1 0 12		3
7 0 1	46	48	1 0 6		6	2 0 12		9
8 0 1	16	17	2 0 6	35	35	2 1 0	25	30
9 0 1	34	37	3 0 6	23	19	4 1 0	43	35
10 0 1	8	4	4 0 6	35	30	6 1 0	46	46
0 0 2	100	100	5 0 6	31	23	8 1 0		6
1 0 2	31	37	6 0 6	16	13	10 1 0	46	36
2 0 2	22	35	7 0 6		1	0 1 1	44	43
3 0 2	60	58	8 0 6	33	39	1 1 1	68	74
4 0 2	74	73	9 0 6		8	2 1 1	32	39
5 0 2	54	52	1 0 7	42	34	3 1 1	25	21
6 0 2	40	35	2 0 7	27	21	4 1 1	19	16
7 0 2		4	3 0 7	16	16	5 1 1		9
8 0 2	12	12	4 0 7	28	23	6 1 1	15	22
9 0 2	11	11	5 0 7	19	15	7 1 1	30	25
10 0 2		7	6 0 7	16	17	8 1 1		6
1 0 3	46	52	7 0 7		13	9 1 1	37	10
2 0 3	44	52	8 0 7		7	10 1 1	13	14
3 0 3	21	17	0 0 8	48	55	1 1 2	59	87
4 0 3	35	30	1 0 8	15	16	2 1 2	35	42
5 0 3	40	40	2 0 8	13	8	3 1 2		2
6 0 3	37	38	3 0 8	24	25	4 1 2	29	23
7 0 3	19	20	4 0 8	15	19	5 1 2	11	4
8 0 3		6	5 0 8	12	10	6 1 2	47	49
9 0 3	15	16	6 0 8		9	7 1 2	39	46
10 0 3		7	7 0 8		3	8 1 2		6
0 0 4	5	7	8 0 8	22	14	9 1 2	14	13
1 0 4	17	24	1 0 9		14	10 1 2	23	17
2 0 4	25	31	2 0 9		1	0 1 3	10	15
3 0 4	54	60	3 0 9	32	33	1 1 3		7
4 0 4	52	59	4 0 9	18	16	2 1 3		3

Tableau 3 (suite)

hkl	Fo	Fc	hkl	Fo	Fc	hkl	Fo	Fc
1 1 8	27	38	5 2 3	27	28	1 3 1	29	31
2 1 8	27	38	6 2 3	23	25	2 3 1	12	16
3 1 8	17	18	7 2 3	12	13	3 3 1	19	20
4 1 8		5	8 2 3		1	4 3 1		5
5 1 8		11	0 2 4		7	5 3 1		11
6 1 8	20	17	1 2 4	9	13	6 3 1		3
7 1 8	13	18	2 2 4	8	10	1 3 2	28	34
0 1 9	17	20	3 2 4	31	36	2 3 2	18	20
1 1 9	35	24	4 2 4	32	38	3 3 2		3
2 1 9	16	13	5 2 4	25	28	4 3 2		10
						5 3 2		4
						6 3 2	23	24
						0 3 3	13	14
						1 3 3		4
						2 3 3		6
						3 3 3	16	14
						4 3 3		< 1
						5 3 3	31	25
						6 3 3	13	10
						1 3 4	14	14
						2 3 4	32	41
						3 3 4		5
						4 3 4	21	30
						5 3 4	12	13
						0 3 5		4
						1 3 5		2
						2 3 5		1
						3 3 5		4
						4 3 5		2
						5 3 5	38	33
						1 3 6		4
						2 3 6	34	39
						3 3 6		1
						4 3 6	17	21
						0 3 7	28	21
						1 3 7	23	20
						2 3 7	14	13
						1 3 8	23	19
						2 3 8	18	19

(position Li(1) et position marquée d'une croix dans la Fig. 2:  $x=0,009$ ;  $y=0,000$ ;  $z=0,243$ ).

La position finale choisie pour le lithium donnant le meilleur facteur de reliabilité pour l'ensemble des taches de l'espace observées [Li(1)] est un site octaédrique rappelant celui attribué par Wadsley (1957) dans une phase de composition  $\text{Li}_{1,5}\text{V}_3\text{O}_8$ . Cette position du lithium et la différence de volume constatée pour les bipyramides entourant V(1) et V(2) permettent de penser qu'un ion  $\text{V}^{4+}$  se trouve en V(1), la position V(2) étant celle d'un ion  $\text{V}^{5+}$ , le pouvoir polarisant de  $\text{V}^{5+}$  étant plus marqué que celui de  $\text{V}^{4+}$ . Les notations  $\text{V}^{5+}$  et  $\text{V}^{4+}$  ne doivent d'ailleurs pas être prises au pied de la lettre, la localisation électronique ne nous étant pas jusqu'ici exactement connue.

L'autre position possible du lithium ( $\times$  sur la Fig. 2) est moins satisfaisante tant pour les distances Li-O que pour le voisinage des atomes de vanadium et celui des atomes d'oxygène.

Le lithium assure la cohésion entre les plans formés par les chaînes de bipyramides. Le lithium joue d'ail-

Tableau 3 (suite)

hkl	Fo	Fc	hkl	Fo	Fc	hkl	Fo	Fc
5 0 4	38	43	5 0 9		3	3 1 3	24	33
6 0 4	34	22	6 0 9		< 1	4 1 3	10	2
7 0 4	14	10	7 0 9	24	28	5 1 3	55	53
8 0 4	35	35	0 0 10	33	47	6 1 3	19	19
9 0 4	12	10	1 0 10		4	7 1 3	18	17
10 0 4	9	6	2 0 10	17	25	8 1 3	20	15
1 0 1 3	14	8	3 1 9	33	28	9 1 3	21	21
1 1 4	24	28	4 1 9		4	6 2 4	23	15
2 1 4	70	89	5 1 9		3	7 2 4		7
3 1 4		9	6 1 9		5	8 2 4	30	26
4 1 4	39	65	7 1 9	19	15	1 2 5	44	36
5 1 4	23	27	1 1 10		< 1	2 2 5		9
6 1 4	18	11	2 1 10		9	3 2 5	15	21
7 1 4	21	18	3 1 10		6	4 2 5		5
8 1 4		4	4 1 10	17	8	5 2 5	33	28
9 1 4	13	10	5 1 10		9	6 2 5		12
10 1 4	12	5	6 1 10	24	22	7 2 5		< 1
0 1 5	16	11	1 1 11	19	11	0 2 6		7
1 1 5	9	7	2 1 11		9	1 2 6		5
2 1 5		2	3 1 11	41	31	2 2 6	26	23
3 1 5		9	2 2 0	33	32	3 2 6		13
4 1 5		4	4 2 0	17	24	4 2 6	25	21
5 1 5	49	65	6 2 0	37	41	5 2 6	16	15
6 1 5		10	8 2 0	12	12	6 2 6	12	9
7 1 5	26	33	1 2 1		3	1 2 7	31	24
8 1 5		4	2 2 1	14	12	2 2 7	19	15
9 1 5	18	19	3 2 1	45	45	3 2 7	13	12
1 1 6	12	6	4 2 1	12	4	4 2 7	22	17
2 1 6	55	81	5 2 1	10	10	5 2 7	18	12
3 1 6		5	6 2 1	12	8	6 2 7	15	12
4 1 6	25	42	7 2 1	35	34	0 2 8	38	38
5 1 6		< 1	8 2 1		11	1 2 8		12
6 1 6		7	9 2 1	27	27	2 2 8	12	5
7 1 6	24	18	0 2 2	38	61	3 2 8	17	18
8 1 6		10	1 2 2	16	22	4 2 8	15	14
9 1 6		< 1	2 2 2	12	19	1 2 9		9
0 1 7	53	42	3 2 2	40	37	2 2 9		< 1
1 1 7	35	44	4 2 2	43	46	3 2 9	28	24
2 1 7	35	25	5 2 2	32	34	4 2 9	16	12
3 1 7		3	6 2 2	21	22	0 2 10	29	34
4 1 7		3	7 2 2		2	1 2 10		15
5 1 7	12	15	8 2 2		9	2 2 10		18
6 1 7	22	21	1 2 3	33	36	2 3 0	9	10
7 1 7	15	14	2 2 3	28	33	4 3 0	19	18
8 1 7	18	14	3 2 3	15	14	6 3 0	26	25
9 1 7	15	12	4 2 3	24	22	0 3 1	15	17

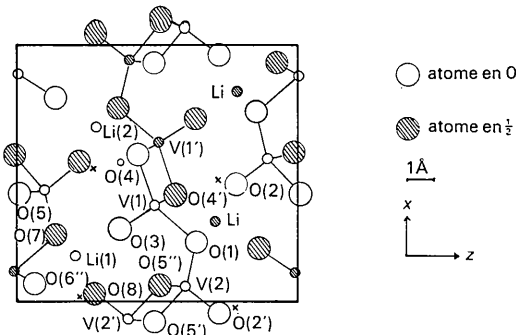


Fig. 2. Projection de la structure de  $\text{Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$  sur le plan (010).

leurs un rôle identique dans la structure de  $\text{Li}_{1.5}\text{V}_3\text{O}_8$ , dans laquelle les chaînes V–O s'allongent suivant un plan.

Dans cette structure de type nouveau, le vanadium a nettement la coordinence 5, coordinence qui se manifeste d'une façon plus ou moins marquée dans d'autres composés du vanadium:  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5\alpha$ ,  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5\beta$ ,  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8 \dots$ ; les polyèdres d'oxygène ont l'enchaînement rencontré habituellement dans les structures où le vanadium se trouve à des valences élevées.

Le lithium, participant à la cohésion tridimensionnelle de la structure, permettrait d'expliquer un point

de fusion et une dureté plus élevés pour  $\text{LiV}_2\text{O}_5$  que pour  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

### Références

- CLASTRE, J. & GAY, R. (1950). *J. Phys. Radium*, **11**, 75.  
 GALY, J. & HARDY, A. (1964). *Bull. Soc. Chim. Fr.* **11**, 2808.  
 HAGENMULLER, P. & LESAICHERRE, A. (1963). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **256**, 170.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.  
 WADSLEY, A. D. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 261.

*Acta Cryst.* (1965). **19**, 435

## The Crystal Structure of Tartronic Acid

BY B. P. VAN EIJCK, J. A. KANTERS AND J. KROON

*Laboratorium voor Kristalchemie, Rijksuniversiteit, Utrecht, The Netherlands*

(Received 11 December 1964)

Tartronic acid (COOH–CHOH–COOH) crystallizes in space group  $P2_12_12_1$  with 4 molecules in the unit cell of dimensions  $a=4.485$ ,  $b=8.813$ ,  $c=10.895$  Å. The structure has been solved from two-dimensional photographic data and has been refined by least-squares with 534 three-dimensional diffractometer data. The structure consists of parallel infinite chains of molecules, each chain generated by a twofold screw axis and held together by hydrogen bonds between pairs of carboxyl groups. The molecules have no mirror symmetry.

### Introduction

The structure determination of  $\alpha$ -hydroxycarboxylic acids has revealed that in the crystalline state the atoms of the part of the molecule that may be designated as the hydroxyacetic acid group are coplanar in the undissociated acids and ions (Jeffrey & Parry, 1952). The same situation is met with in unsubstituted carboxylic acids as for the atoms of the propionic acid group; sometimes, however, the packing in the crystal seems to hamper this coplanarity (MacGillavry, Hoogschagen & Sixma, 1948). It is to be noted that in unsubstituted acids the carbonyl oxygen atom of the carboxyl group is situated at the side of the  $\alpha$ – $\beta$  carbon–carbon bond, whereas in  $\alpha$ -hydroxy acids this carbonyl group is found at the side of the carbon–oxygen bond.\*

In malonic acid each of the two carboxyl groups may in principle be coplanar with the  $\beta$ -carbon atom, but the structure analysis has revealed (Goedkoop & MacGillavry, 1957) that only one of the carboxyl groups is coplanar with the  $\beta$ -carbon atom, the other carboxyl group being rotated  $90^\circ$  with respect to the former; apparently steric hindrance excludes the simultaneous coplanarity.

It seemed of interest to investigate the structure of  $\alpha$ -hydroxymalonic acid (tartronic acid) in order to see to what degree the carboxyl groups in this molecule are coplanar with the hydroxyl oxygen atom.

### Experimental

Orthorhombic crystals of tartronic acid are readily obtained from a butanol solution at room temperature. The unit-cell dimensions deduced from measurements (Cu  $K\alpha$  radiation,  $\lambda(\alpha_1\alpha_2)=1.5418$  Å) on a General Electric single-crystal orienter equipped with a scintillation counter are  $a=4.485 \pm 0.001$ ,  $b=8.813 \pm 0.002$ ,  $c=10.895 \pm 0.003$  Å. From systematic absences the space group is uniquely determined as  $P2_12_12_1$ . With four molecules in the unit cell the calculated density ( $1.84 \text{ g.cm}^{-3}$ ) agrees with the density as determined by flotation ( $1.83 \text{ g.cm}^{-3}$ ). The crystals are elongated along the shorter crystallographic axis and can be easily cleaved along (100) and (010).

The structure analysis was started by taking integrated equi-inclination Weissenberg photographs around the  $a$  axis. Three-dimensional data were next collected with the General Electric diffractometer. Integrated intensities were measured with  $\theta$ – $2\theta$  scan over  $3^\circ$ ; the background was measured at  $1.5^\circ$  on either side of the peak with the crystal stationary. The spect-

\* Recently the opposite situation has been found in one of the modifications of mesotartaric acid (Bootsma, 1964).