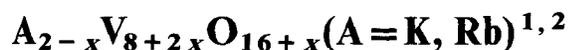


Hochdrucksynthese modifizierter Vanadin-Hollandite



W. Abriel

Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover,
Callinstraße 9, D-3000 Hannover 1, Bundesrepublik Deutschland

C. Garbe, F. Rau und K.-J. Range*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg,
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg, Bundesrepublik Deutschland

Eingegangen: 9. Mai 1986

Modified hollandites | High pressure synthesis | Crystal structure

Abstract. Modified vanadium hollandites $A_{2-x}V_{8+2x}O_{16+x}$ ($A = K, Rb$; $x \approx 1$) were synthesized by high pressure/high temperature treatment of KVO_3 and $RbVO_3$ in a modified belt-type apparatus. The compounds crystallize monoclinic, space group $I2/m$. In contrast to the hollandite type structure, oxygen alternates randomly with large cations in the central tunnel site, creating additional oxygen octahedra. These are occupied by extra vanadium atoms. The modified hollandites may be viewed as structural intermediates between the tetragonal hollandite structure of $A_2V_8O_{16}$ compounds and the corundum-type structure of V_2O_3 .

Einleitung

Die Hochdruck-Hochtemperatur-Reaktionen von Alkalimetavanadaten AVO_3 ($A = K, Rb; Tl$) sind sehr vielfältig. Wir berichteten bereits über die Darstellung und röntgenographische Charakterisierung der Verbindungen $A_{2-x}V_8O_{16}$ ($A = K, Tl$) mit Hollanditstruktur (Abriel et al., 1979) und

¹ Hochdruckreaktionen von Oxometallaten, IV. (III. Mitt.: K.-J. Range und W. Abriel, Mat. Res. Bull. **18**, 33 (1983)

² Vorläufige Mitteilung: K.-J. Range, W. Abriel und C. Garbe, Acta Crystallogr. **A37** (Suppl.), C-166 (1981)

$K_3V(VO_4)_2$ mit Glaseritstruktur (Abriel et al., 1980). Im Rahmen einer umfangreichen Untersuchung über den Einfluß von Druck, Temperatur und Tiegelmateriale auf die Abbaureaktionen der Alkalimetavanadate fanden wir nun alkaliärmere Phasen mit einer bisher unbekannt Variante der Hollanditstruktur. Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der strukturellen Charakterisierung dieser „modifizierten Hollandite“, während über den Einfluß der verschiedenen Parameter auf die chemische Reaktionsfolge an anderer Stelle berichtet wird (Range und Abriel, 1983).

Experimentelles

KVO_3 und $RbVO_3$ wurden durch Zusammenschmelzen stöchiometrischer Mengen der entsprechenden Alkalicarbonate mit V_2O_5 (Pt-Tiegel, $600^\circ C$) dargestellt. Guinier-Pulverdiagramme der phasenreinen Reaktionsprodukte konnten mit den publizierten Gitterkonstanten (Calvo und Hawthorne, 1977) vollständig indiziert werden. Für die Hochdruckexperimente stand eine modifizierte Belt-Apparatur zur Verfügung, deren Aufbau und Wirkungsweise bereits an anderer Stelle beschrieben wurde (Range und Leeb, 1975).

Nach Reaktion bei den gewünschten p, T -Bedingungen wurden die Proben auf Raumtemperatur abgeschreckt, danach erfolgte die Druckentlastung. Die Reaktionsbehälter aus Kupfer oder Graphit enthielten dann blauschwarze, dünne, bis zu 1 mm lange Nadeln, die in einer mikrokristallinen hygroskopischen Matrix eingebettet waren. Wegen der geringen Substanzmengen konnte die Zusammensetzung der Nadeln nicht chemisch-analytisch bestimmt werden. Sie wurde durch vollständige Röntgenstrukturanalysen an Einkristallen ermittelt.

Tabelle 1 zeigt die experimentellen Bedingungen für die Darstellung der drei Reaktionsprodukte, aus denen die Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse isoliert wurden. Gandolfi-Aufnahmen weiterer Nadeln ergaben Einheitlichkeit jeweils innerhalb eines Ansatzes.

Strukturanalyse

Weissenberg- und Precession-Aufnahmen zeigten für alle drei Kristalle monokline Symmetrie (Laue-Klasse $2/m$) sowie eine zusätzliche Zentrierung. Um einen direkten Vergleich mit den früher untersuchten tetragonalen Vanadin-Hollanditen (Abriel et al., 1979) zu ermöglichen, wurde eine I -zentrierte Aufstellung der Elementarzellen gewählt.

Die Gitterkonstanten (Tab. 2) wurden aus Guinier-Pulveraufnahmen (Huber Guinier-System 600; Ge-Standard) oder aus Ge-kalibrierten Weissenbergaufnahmen bestimmt. Im letzteren Falle wurde die Länge der Drehachsen aus den am Zweikreisdiffraktometer optimierten Inklinationswinkeln berechnet.

Tabelle 1. Experimentelle Bedingungen für die Hochdrucksynthese von Phasen mit modifizierter Hollanditstruktur

Edukt	Druck [kbar]	Temperatur [°C]	Zeit [min]	Tiegelmaterial	Nr. des Einkristalls
KVO ₃	25	1000	30	Reduzierend (Graphit)	I
KVO ₃	25	900	30	Inert (Kupfer)	II
RbVO ₃	25	750	30	Reduzierend (Graphit)	III

Tabelle 2. Zellparameter und Daten zur Strukturbestimmung der Verbindungen A_{2-x}V_{8+2x}O_{16+x}

Kristall Nr. Zusammensetzung	I A=K, x = 1.22	II A=K, x = 1.08	III A=Rb, x = 1.1
Raumgruppe	<i>I112/m</i>	<i>I112/m</i>	<i>I112/m</i>
Gitterkonstanten (Å, °)	<i>a</i> = 10.979(5) <i>b</i> = 9.383(5) <i>c</i> = 2.922(3) <i>γ</i> = 92.26(4) <i>Z</i> = 1	10.979(6) 9.383(6) 2.902(7) 92.26(5) 1	10.895(5) 9.385(4) 2.909(2) 92.25(3) 1
Anzahl der gemessenen Reflexe in den Schichten	1146 <i>hk0-hk3</i>	403 <i>hk0-hk2</i>	1479 <i>hk0-hk2</i>
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 <i>σ(I)</i>	608	220	757
<i>R</i>	0.068	0.074	0.061

Intensitätsmessungen wurden an einem automatischen Zweikreisdiffraktometer (Huber RHD-402) durchgeführt (MoK α -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\theta/2\theta$ -Scan mit $\theta_{\max} = 45^\circ$). Nach jedem 15. Reflex wurde ein für jede Schicht konstant gewählter Referenzreflex angefahren, um die Kontinuität der Aufnahmebedingungen zu überprüfen. Die Abweichungen der Referenzreflexe gingen zusammen mit dem LPG-Faktor in die Korrektur der Intensitäten ein, auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet. Weitere Daten zur Strukturbestimmung sind Tabelle 2 zu entnehmen.

Die Strukturrechnungen (Programm SHELX-76; Sheldrick, 1978) wurden mit den Daten aus Kristall I begonnen. Da die Metrik der Elementarzelle und die Abfolge starker Reflexe eine Hollandit-ähnliche Struktur nahelegten, wurde die Raumgruppe *I112/m*, eine maximale Untergruppe

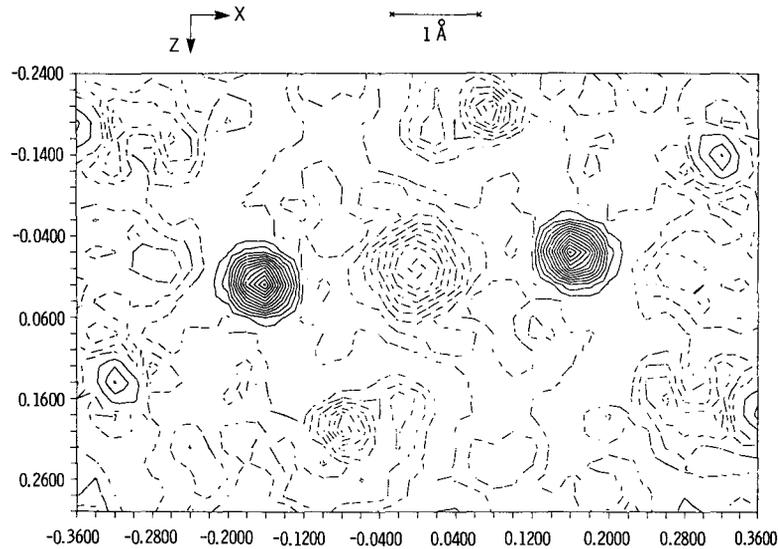


Abb. 1. Differenzfourierkarte beim Stande von $R = 0.25$ (siehe Text). Negative Elektronendichte ist durch gestrichelte Höhengichtlinien dargestellt; Isolinien im Abstand $1 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Für diese Zeichnung wurde aus rechentechnischen Gründen die Aufstellung $1/2/m/1$ gewählt, dargestellt ist ein Schnitt in $y = 0$. In $0,0,0$ befindet sich das vorgegebene Kaliumion (negative Elektronendichte). Benachbart treten die starken Maxima der neuen Vanadinpunktlagen auf

der Hollandit-Raumgruppe $I4/m$, ausgewählt. Eine dreidimensionale Pattersonsynthese bestätigte in vielen Teilen die angenommene Strukturverwandtschaft. Die Punktlagen der Atome in der Hollandit-Struktur wurden daher entsprechend der monoklinen Symmetrie übertragen und als Startwerte für eine Parameterverfeinerung benutzt. Das so gewonnene Modell konnte jedoch nur bis zu einem R -Wert von etwa $0,25$ verfeinert werden. Eine bei diesem Stand gerechnete Differenzfouriersynthese ließ vier zusätzliche starke Maxima erkennen, an den Tunnelpositionen der Kaliumionen wurden negative Elektronendichten gefunden (Abb. 1). Die Abstände der neuen Maxima zu den benachbarten Sauerstoffionen machten wahrscheinlich, daß es sich um zusätzliche Vanadinatome (V3) handelt. Der Besetzungsfaktor und der Besetzungsfaktor für Kalium wurden freigegeben und bis zu einem R -Wert (isotrop) von $0,14$ verfeinert. Eine anschließende anisotrope Verfeinerung konvergierte nach acht Zyklen ohne Korrelationen bei $R = 0.068$. In diesem Stadium ergab eine Differenzfourieranalyse $-2.52 \leq \Delta \leq 2.47 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ (Maximum in $0,0,0$; Minimum in $0,0,\frac{1}{2}$).

Eine gleichzeitige Anwesenheit der neuen Vanadinatome (V3) neben den Kaliumionen im Tunnelzentrum (Punktlage 2a) ist wegen des kurzen

Abstandes von 1.82 Å nicht möglich. Andererseits ist die Kalium-Punktage aber nicht so stark unterbesetzt, daß genügend Lücken in der Nachbarschaft der V3-Atome vorhanden sein könnten. Eine befriedigende Deutung des herabgesetzten Besetzungsfaktors für Kalium ergibt sich unter der Annahme, daß ein Teil des Kaliums auf der Punktage 2a durch Sauerstoff ersetzt ist. Die Tunnelpositionen wären dann also durch Kationen und Anionen besetzt. Ein Sauerstoffatom im Tunnelzentrum bildet das Brückenatom für zwei eckenverknüpfte, durch V3 zentrierte Oktaeder. V3-Atome können also nur vorhanden sein, wenn sich in der benachbarten Tunnelposition kein Kalium- sondern ein Sauerstoffatom befindet. Der erniedrigte Besetzungsfaktor für V3 (0.3045 gegenüber 0.5 bei voller Besetzung mit vier Atomen pro Elementarzelle) bestätigt diese Überlegung. Es ergeben sich sinnvolle Koordinationspolyeder mit normalen interatomaren Abständen (Abb. 2b, Tab. 4).

Ausgehend von der Zusammensetzung der Hollandite ($A_2V_8O_{16}$, Abb. 2a) kann der zusätzliche Gehalt an Vanadin und Sauerstoff in den monoklinen Varianten wie folgt berechnet werden:

Der aus der Verfeinerung erhaltene Besetzungsfaktor für V3 wird mit der Zähligkeit der allgemeinen Punktage (8j) multipliziert. Es befinden sich also $0.3045 \cdot 8 = 2.44$ Vanadinatome V3 in der Elementarzelle (= EZ). Mit den acht Vanadinatomen aus der vom Hollandit her bekannten Oktaedermatrix ergeben sich insgesamt 10.44 V-Atome pro EZ.

Da für zwei Vanadinatome V3 ein Sauerstoffatom in einer benachbarten Tunnelposition zu rechnen ist, ergibt sich die Zahl der zusätzlichen Sauerstoffatome durch Halbierung der V3-Anzahl. Insgesamt sind also $16 + 1.22 = 17.22$ in der EZ enthalten. Für die Tunnelposition 2a bleiben nach Abzug der 1.22 Sauerstoffatome noch 0.78 freie Plätze übrig. Diese könnten ganz oder nur zum Teil mit Kaliumionen aufgefüllt werden. Es kann gezeigt werden (Abriel, 1980), daß das Modell mit vollständiger (oder zumindest nahezu vollständiger) Besetzung der restlichen Lücken durch Kaliumionen zutrifft.

Die Zusammensetzung von Kristall I ergab sich zu $K_{0.78}V_{10.44}O_{17.22}$. Analog wurden die entsprechenden Werte für die Kristalle II ($K_{0.92}V_{10.16}O_{17.08}$) und III ($Rb_{0.9}V_{10.2}O_{17.1}$) bestimmt. Beschreibt man die Zusammensetzung der modifizierten Hollandite durch die allgemeine Formel $A_{2-x}V_{8+2x}O_{16+x}$ (siehe Diskussion), so nimmt x die Werte 1.22 (Kristall I; A = K), 1.08 (Kristall II; A = K) bzw. 1.1 (Kristall III; A = Rb) an. Die Strukturparameter der drei Verbindungen sowie die interatomaren Abstände sind den Tabellen 3 und 4 zu entnehmen¹.

¹ Weitere Einzelheiten zu dieser Arbeit können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52036, der Namen der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden

Tabelle 3. Lageparameter ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (\AA^2)

		$K_{0.78}V_{10.44}O_{17.22}$	$K_{0.92}V_{10.16}O_{17.08}$	$Rb_{0.9}V_{10.2}O_{17.1}$
K, Rb/O in 2a (0,0,0) <i>B</i>		= 2.08	1.84	1.42
Besetzungsfaktor	S.O.F. = 0.201(3) $\cong 80.4\%$		0.199(8) $\cong 79.6\%$	0.171(1) $\cong 68.4\%$
V(1) in 4i (<i>x,y,0</i>)	<i>x</i> = 1348(2) <i>y</i> = 6792(2) <i>B</i> = 0.78	1354(5) 6789(6) 0.63		1351(1) 6784(1) 0.44
V(2) in 4i	<i>x</i> = 6535(2) <i>y</i> = 8341(2) <i>B</i> = 1.23	6537(7) 8346(7) 1.03		6538(1) 8349(2) 0.65
V(3) in 4i	<i>x</i> = 1641(3) <i>y</i> = 9821(4) <i>B</i> = 2.05 S.O.F. = 0.305(4) $\cong 61.0\%$	1650(10) 9810(10) 1.95	0.270(9) $\cong 54.0\%$	1644(2) 9819(3) 0.97 0.272(3) $\cong 54.4\%$
O(1) in 4i	<i>x</i> = 328(6) <i>y</i> = 3040(8) <i>B</i> = 0.76	320(20) 3030(20) 0.57		329(5) 3057(6) 0.45
O(2) in 4i	<i>x</i> = 7127(6) <i>y</i> = 6356(7) <i>B</i> = 0.95	7140(20) 6360(20) 0.82		7127(5) 6374(6) 0.50
O(3) in 4i	<i>x</i> = 3300(6) <i>y</i> = 6755(8) <i>B</i> = 0.92	3280(20) 6780(20) 0.45		3302(5) 6773(6) 0.48
O(4) in 4i	<i>x</i> = 3551(6) <i>y</i> = 9595(7) <i>B</i> = 0.79	3580(20) 9610(20) 0.32		3542(5) 9594(6) 0.45

Diskussion

Abbildung 2 zeigt die nahe strukturelle Verwandtschaft zwischen den Hollanditen $A_2V_8O_{16}$ (a) und den modifizierten Hollanditen $A_{2-x}V_{8+2x}O_{16+x}$ (b). Die wesentlichen strukturellen Besonderheiten der modifizierten Hollandite sind:

(1) Die zentrale Tunnelposition wird statistisch von zwei verschiedenen Atomsorten besetzt (Alkali und Sauerstoff).

(2) Ein Sauerstoffatom im Tunnelzentrum komplettiert zwei neue Oktaederlücken, die es als gemeinsame Ecke verknüpft. Die neuen Oktaederlücken sind mit zusätzlichen Vanadinatomen (V3) besetzt.

(3) Die durch V3 zentrierten Sauerstoffoktaeder sind jeweils mit einem Nachbaroktaeder flächenverknüpft.

(4) Die Verzerrung der VO_6 -Oktaeder ist stärker als in den „normalen“ Hollanditphasen. Dies gilt besonders für die $V(3)O_6$ -Oktaeder.

Tabelle 4. Interatomare Abstände (Å)

		$K_{0.78}V_{10.44}O_{17.22}$	$K_{0.92}V_{10.16}O_{17.08}$	$Rb_{0.9}V_{10.2}O_{17.1}$
K,Rb/O	–2 V(3)	1.816(3)	1.82(1)	1.806(2)
	2 O(1)	2.861(8)	2.85(2)	2.877(6)
	2 K,Rb/O	2.922(3)	2.902(7)	2.909(2)
	4 O(3)	2.928(6)	2.95(2)	2.924(5)
	4 O(2)	2.995(6)	3.00(2)	2.986(5)
	2 V(1)	3.406(2)	3.412(6)	3.409(1)
V(1)	–1 O(1)	1.853(7)	1.85(2)	1.842(5)
	2 O(4)	1.963(5)	1.96(1)	1.953(4)
	2 O(3)	2.025(5)	2.01(2)	2.013(4)
	1 O(3)	2.145(7)	2.11(2)	2.126(5)
	1 V(3)	2.848(4)	2.84(1)	2.854(3)
	2 V(1)	2.922(3)	2.902(7)	2.909(2)
	2 V(3)	3.093(4)	3.07(1)	3.067(2)
	2 V(1)	3.168(3)	3.155(7)	3.151(1)
V(2)	–1 O(4)	1.943(7)	1.93(2)	1.936(6)
	2 O(1)	1.985(5)	1.99(2)	1.974(4)
	1 O(2)	1.997(7)	2.01(2)	1.985(6)
	2 O(2)	2.083(5)	2.06(2)	2.066(4)
	1 V(3)	2.591(4)	2.59(1)	2.571(3)
	2 V(2)	2.992(3)	2.902(7)	2.909(2)
	2 V(2)	3.063(3)	3.060(9)	3.051(2)
V(3)	–2 O(3)	2.082(6)	2.08(2)	2.088(5)
	2 O(2)	2.105(5)	2.11(2)	2.112(5)
	1 O(4)	2.116(7)	2.14(2)	2.087(6)
	2 V(3)	2.992(3)	2.902(7)	2.909(2)
O(1)	–1 O(2)	2.829(9)	2.83(3)	2.802(7)
	2 O(4)	2.880(8)	2.86(2)	2.865(7)
	2 O(3)	2.887(8)	2.88(3)	2.870(7)
	2 O(4)	2.891(8)	2.88(2)	2.877(7)
	2 O(1)	2.992(3)	2.902(7)	2.909(2)
	2 O(2)	2.963(8)	2.97(3)	2.948(7)
O(2)	–2 O(2)	2.697(8)	2.68(3)	2.666(7)
	2 O(4)	2.741(8)	2.74(2)	2.736(7)
	2 O(2)	2.992(3)	2.902(7)	2.909(2)
	1 O(3)	2.94(1)	2.96(3)	2.972(8)
O(3)	–1 O(4)	2.67(1)	2.66(3)	2.650(8)
	2 O(3)	2.715(8)	2.66(2)	2.687(6)
	2 O(4)	2.769(8)	2.78(2)	2.756(6)
	2 O(3)	2.992(3)	2.902(7)	2.909(2)
O(4)	–2 O(4)	2.992(3)	2.902(7)	2.909(2)
	1 O(4)	3.242(9)	3.17(3)	3.238(7)

(5) Trotz der größeren Verzerrung der VO_6 -Oktaeder ist das Sauerstoff-Teilgitter der modifizierten Hollandite den Schichtanordnungen einer dichtesten Kugelpackung (Schichtfolge ABAC . . .) ähnlicher geworden.

Der teilweise Ersatz von Alkali- durch Sauerstoffionen in den Tunnelpositionen erscheint auf den ersten Blick überraschend. Er wird jedoch verständlich, wenn man an die sehr ähnlichen Radien von K^+ , Rb^+ und O^{2-} denkt. Damit liegt auch in den Hollanditen und modifizierten Hollanditen ein strukturelles Prinzip vor, das von den Perowskiten her wohlbekannt ist: Sauerstoffionen und Kationen ähnlicher Größe bilden gemeinsam eine dichteste Kugelpackung. In dieser können nur solche Oktaederlücken von kleineren, höhergeladenen Kationen besetzt werden, die ausschließlich von Sauerstoffionen umgeben sind. Darüber hinaus stellen die hier vorgestellten modifizierten Hollandite nicht die ersten Beispiele für eine Auffüllung von Hollandit-Kanälen durch Anionen dar. Im Akaganéit, einem Korrosionsprodukt des Eisens in feuchter, alkalichloridhaltiger Atmosphäre, liegt eine Matrix aus $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$ -Oktaedern wie in den Hollanditen vor, deren Kanäle von Chlorid- und Hydroxidionen besetzt sind (Childs et al., 1980).

Entspricht die Zusammensetzung $\text{A}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ der Hollandite einem unteren Grenzwert $x = 0$ in der allgemeinen Formel $\text{A}_{2-x}\text{V}_{8+2x}\text{O}_{16+x}$, so erhält man mit dem oberen Grenzwert $x = 2$ eine Zusammensetzung $\text{V}_{12}\text{O}_{18}$, entsprechend sechs Formeleinheiten V_2O_3 . In dieser hypothetischen, monoklinen V_2O_3 -Modifikation wären alle zentralen Tunnelpositionen (Punktlage 2a) mit Sauerstoff belegt, die Punktlage 4i vollständig durch Vanadinatome besetzt. Die modifizierten Hollandite ($x \approx 1$) stellen also einen strukturellen Übergang von der Hollanditstruktur ($x = 0$) zur Struktur des hypothetischen, monoklinen V_2O_3 ($x = 2$) dar. Die entsprechenden Veränderungen, vor allem in den Kanälen innerhalb der Oktaedermatrix, sind in den Abbildungen 2 und 3 dargestellt.

Eine enge strukturelle Beziehung besteht auch zwischen „monoklinem V_2O_3 “ und der stabilen V_2O_3 -Modifikation mit Korundstruktur. Abbildung 4 zeigt eine Projektion der Korundstruktur parallel zu den Schichten des hexagonal dichtestgepackten Anionenteilgitters. Die Elementarzelle ist gestrichelt eingezeichnet. Zusätzlich mit dem Symbol „Punkt-Strich“ ist die Metrik der a – b-Ebene des „monoklinen V_2O_3 “ eingetragen. Ein Vergleich mit Abbildung 2 zeigt die überraschende Verwandtschaft. Aufgrund der hexagonalen Stapelfolge ABAB . . . der Anionenschichten im Korund ist die Identität mit dem „monoklinen V_2O_3 “ (Stapelfolge ABAC . . .) allerdings nur in einer Hälfte der formalen Zelle gegeben. Die beiden Strukturen können aber durch eine Scherungsoperation ineinander überführt werden. In diesem Zusammenhang ist interessant, daß V_2O_3 mit Korundstruktur bei hohen Drücken und Temperaturen als Endglied einer Abbaureihe $\text{KVO}_3 \rightarrow \text{K}_{2-x}\text{V}_8\text{O}_{16} \rightarrow \text{K}_{2-x}\text{V}_{8+2x}\text{O}_{16+x} \rightarrow \text{V}_2\text{O}_3$ auftritt (Range und Abriel, 1983). Bisher ist noch nicht bekannt, welche Mindestmenge an Alkalioxid zur Stabilisierung der monoklinen Struktur erforderlich ist.

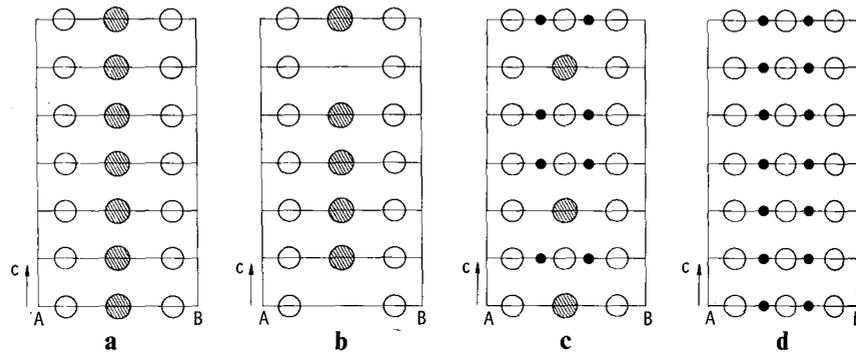


Abb. 3. Schnitte parallel [001] durch die Kanalbereiche der Hollandite $A_2V_8O_{16}$ (a) und $A_{2-x}V_8O_{16}$ (b), der modifizierten Hollandite $A_{2-x}V_{8+2x}O_{16+x}$ (c) und der hypothetischen monoklinen V_2O_3 -Modifikation (d). Die Lage der Schnittlinie A–B kann Abb. 2 entnommen werden

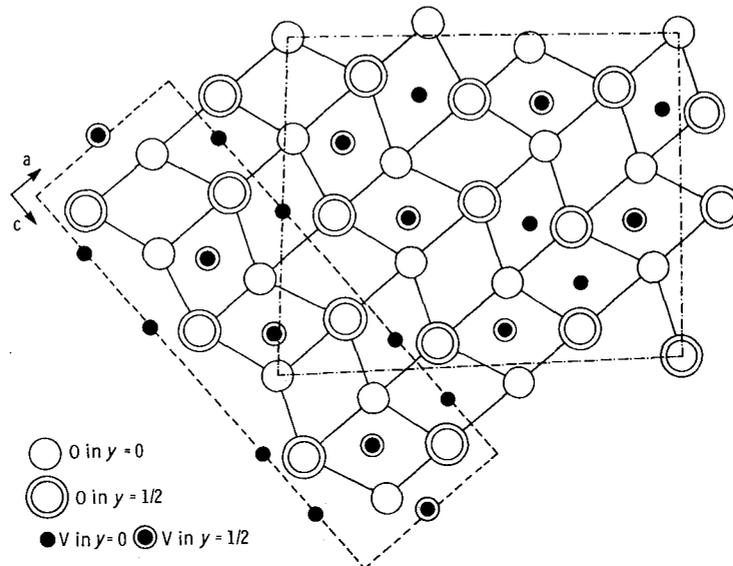


Abb. 4. Projektion der Korundstruktur parallel [210] der hexagonalen Aufstellung

Berechnungen des Madelung-Anteils der Gitterenergie (MAPLE; Hoppe, 1966) ergaben die Werte 17253 kJ/mol (V_2O_3 mit Korundstruktur) und 17010 kJ/mol („monoklines V_2O_3 “). Die geringe Differenz von 243 kJ/mol (= 1.4%) zeigt, daß die hypothetische monokline V_2O_3 -Modifikation

elektrostatisch kaum weniger ausgewogen ist als die V_2O_3 -Modifikation mit Korundstruktur.

In den Hollanditen $A_{2-x}V_8O_{16}$ ist der Schwerpunktabstand der Alkalitionen durch die Länge der c -Achse festgelegt. Bereits in $K_{1.98(2)}V_8O_{16}$ ist diese aber um $\Delta = 0.12 \text{ \AA}$ kürzer als der doppelte Ionenradius des K^+ für KZ 8 (Shannon, 1976). Die anisotropen Temperaturfaktoren (Abriel et al., 1979) weisen auf ein Arrangement der Struktur zur Maximalisierung der K–K-Abstände hin: In $K_{1.8}V_8O_{16}$ mit Kationendefizit liegt die Hauptschwingungsrichtung der Kaliumionen in Richtung der Tunnelachse, in $K_{1.98(2)}V_8O_{16}$ mit vollbesetzten Tunnelpositionen spielen dagegen auch seitliche Auslenkungen eine größere Rolle. Bei zunehmendem Radius des A-Kations ist die als Temperaturbewegung feststellbare statistische Auslenkung von Atomen immer weniger geeignet, die koordinative Enge des Tunnelraumes zu kompensieren. Dies äußert sich auch in der mechanischen Stabilität der Kristalle: Mit $A = Tl$ ($\Delta = 0.28 \text{ \AA}$) konnten nur noch sehr kleine Kristalle gewonnen werden, die senkrecht zur c -Achse (= Nadelachse) aufgrund der Tl–Tl-Abstoßung schon recht brüchig waren. Mit $A = Rb$ ($\Delta = 0.29 \text{ \AA}$) nimmt die Brüchigkeit weiter zu, so daß bisher kein für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristall gefunden werden konnte (Gitterkonstanten: $a = 10.04$, $c = 2.93 \text{ \AA}$; Raumgruppe $I4/m$). Die Darstellung einer Verbindung $Cs_{2-x}V_8O_{16}$ gelang in Einklang mit diesen Überlegungen nicht, die erforderliche Länge der c -Achse von etwa 3.4 \AA ist mit den Dimensionen der V_8O_{16} -Oktaedermatrix nicht mehr vereinbar.

Ein partieller Einbau von Sauerstoff in die Kanäle, wie er in den Phasen $A_{2-x}V_{8+2x}O_{16+x}$ realisiert ist, vermindert die Kontakte zwischen den großen Kationen. Dementsprechend bilden sich Kristalle von $Rb_{0.9}V_{10.2}O_{17.1}$ leichter und sind mechanisch stabiler als der entsprechende Rb-Hollandit. Auch hier verbieten die Dimensionen der V_8O_{16} -Matrix jedoch den Einbau der wesentlich größeren Cäsiumionen.

Herrn Prof. Dr. R. Hoppe, Gießen, danken wir für die MAPLE-Rechnungen. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie unterstützten unsere Arbeiten mit Personal- und Sachmitteln. Dem Rechenzentrum der Universität Regensburg danken wir für die Bereitstellung von Rechenzeit.

Literatur

- Abriel, W., Dissertation Universität Regensburg (1980)
 Abriel, W., Rau, F., Range, K.-J.: New compounds $A_{2-x}V_8O_{16}$ ($A = K, Tl$) with Hollandite type structure. *Mater. Res. Bull.* **14**, 1463–1468 (1979)
 Abriel, W., Rau, F., Range, K.-J.: High pressure synthesis of $K_3V(VO_4)_2$, a new compound with glaserite type structure. *Mater. Res. Bull.* **15**, 1099–1104 (1980)
 Calvo, C., Hawthorne, F. C.: The crystal chemistry of the M^+VO_3 ($M^+ = Li, Na, K, NH_4, Tl, Rb$ and Cs) pyroxenes. *J. Solid State Chem.* **22**, 157–170 (1977)

- Childs, C. W., Goodman, B. A., Paterson, E., Woodhams, F. W. D.: The nature of iron in akaganéite (β -FeOOH). *Aust. J. Chem.* **33**, 15–26 (1980)
- Hoppe, R.: Über Madelungfaktoren. *Angew. Chem.* **78**, 52–63 (1966)
- Range, K.-J., Abriel, W.: Hochdruck-Hochtemperatur-Zersetzung von KVO_3 . *Mater. Res. Bull.* **18**, 33–38 (1983)
- Range, K.-J., Leeb, R.: Hochdruckmodifikationen der Lanthaniden(III)sulfide Ln_2S_3 ($\text{Ln} = \text{Lu} - \text{Ho}, \text{Y}$) mit U_2S_3 -Struktur. *Z. Naturforsch.* **30b**, 889–895 (1975)
- Shannon, R. D.: Revised effective ionic Radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr.* **A32**, 751–767 (1976)
- Sheldrick, G. M., in: *Computing in Crystallography*, Delft University Press, S34ff. (1978)