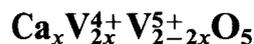


## Kristallstruktur der Calcium-Vanadium-Bronze



A. Kutoglu

Institut für Mineralogie, Petrologie und Kristallographie der Universität,  
Lahnberge, D-3550 Marburg 1, Bundesrepublik Deutschland

Eingegangen am 10. Mai 1982

*Crystal structure / Crystal chemistry*

**Abstract.**  $\text{Ca}_x\text{V}_2\text{O}_5$  which is synthesized under hydrothermal conditions (1 kb, 400°C) crystallizes in the monoclinic space group  $C2/m$  with lattice constants  $a = 11.805 \pm 0.002 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.709 \pm 0.001 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.270 \pm 0.002 \text{ \AA}$  and  $\beta = 101.87 \pm 0.03^\circ$ . The crystal structure was determined from X-ray single crystal data ( $x = 0.6$ ,  $R = 0.030$  for 1122 unique observed reflections).

The structure consists of double layers which are built up of distorted  $\text{VO}_6$  octahedra sharing edges. The layers have the composition  $\text{V}_2\text{O}_5$  and are held together by means of  $\text{Ca}^{2+}$  cations which are statistically distributed on two crystallographically independent positions.

### Einleitung

Ungleich den Wolfram- und Molybdänbronzen, die sich durch nur wenige einfache Strukturtypen beschreiben lassen, ist eine große Vielfalt sowohl im strukturellen Aufbau als auch in der chemischen Zusammensetzung charakteristisch für die Bronzeverbindungen des Vanadiums. Die beobachtete Quasimischwertigkeit zwischen  $\text{V}^{5+}$  und  $\text{V}^{4+}$  steht in ursächlichem Zusammenhang mit der Kristallstruktur einer Vanadium-Bronze. Neben regulären und/oder deformierten Tetraedern und Oktaedern treten vor allem trigonale Bipyramiden sowie Pyramiden mit Rechteckbasis bevorzugt auf. Diese Polyeder bauen beispielsweise in den Verbindungen des Typs  $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ein kovalent gebundenes Gitter auf; in den entstehenden Sauerstoffkanälen werden passende  $\text{M}^{n+}$ -Kationen eingelagert. Innerhalb der unmittelbar benachbarten Polyeder besteht Elektronenaustausch, in erster Linie bei den  $d$ -Elektronen des zentralen Vanadiums, welcher mit einem Hopping-Mechanismus beschrieben werden kann. Die Natur der beteiligten Atomorbitale ist maßgebend für die Geometrie der realisierten Sauerstoffpolyeder (Hagemüller, 1971). Die Vielfalt der chemischen Zusammensetzung und der

aufgebauten Kristallstruktur der Vanadium-Bronzen ist verknüpft mit außergewöhnlichen elektrischen und magnetischen Eigenschaften (z.B. Bayard et al., 1974).

Strukturarbeiten über Ca–V-Bronzen basieren, soweit publiziert, ausschließlich auf Pulververfahren. Beschrieben wurden bisher zwei definierte Phasen des Typs  $\text{Ca}_x\text{V}_2\text{O}_5$ . Die  $\alpha$ -Phase mit  $x = 1,0$  kristallisiert rhombisch in der Raumgruppe  $Pm\bar{m}n$  oder  $Pmm2_1$  (Galy, 1969). In der monoklinen  $\beta$ -Struktur ( $A2/m$ ) wird eine variable Ca-Besetzung  $0,17 \leq x \leq 0,33$  als wahrscheinlich angenommen (Hagenmuller, 1971).

Ein vom Autor synthetisiertes Produkt stimmt nicht mit den oben angegebenen Verbindungen überein. Eine genaue Strukturanalyse soll den Sachverhalt klären und über die Einordnung der neuen Struktur in die Reihe der Vanadin-Bronzen entscheiden.

### Experimentelles

Unter Hydrothermalbedingungen ( $400 - 500^\circ\text{C}$ , 1000 bar) reagieren die Ausgangssubstanzen  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$ , eingeschlossen in Silberröhrchen, zu einem nahezu schwarz gefärbten Kristallitgemisch. Mikroskopische Durchsicht des Materials führte zu zwei sicher unterscheidbaren Kristallarten mit latten- bzw. plättchenförmigem Habitus. Eine anschließende Untersuchung mit der Elektronenmikrosonde bestätigte eindeutig den unterschiedlichen Chemismus dieser Kristalle. Mit Hilfe der Primärstrahlung ausgewählter Wellenlängen konnten neben Vanadium auch die Atome Ag und Ca durch Röntgenfluoreszenz nachgewiesen werden.

Die hier zur Diskussion gestellte Verbindung  $\text{Ca}_x\text{V}_2\text{O}_5$  kristallisiert in Form von schmalen Latten, deren Nadelrichtung parallel  $[010]$  ist. Die größere Lattenfläche entspricht der morphologischen  $(001)$ -Fläche.

Aus dem inhomogenen Kristallitgemisch wurde ein geeignetes Individuum mit den Abmessungen ca.  $0,8 \times 0,3 \times 0,1 \text{ mm}^3$  für die weiteren Untersuchungen ausgewählt. Die Röntgenmessungen (MoK $\alpha$ -Strahlung, planer Graphit-Monochromator) wurden an einem Vierkreisdiffraktometer (Philips PW1100) vorgenommen. Die nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme über 20 ausgewählte Reflexe verfeinerten Gitterkonstanten sind:

$$\begin{aligned} a &= 11,805 \pm 0,002 \text{ \AA}, & c &= 9,270 \pm 0,002 \text{ \AA}, \\ b &= 3,709 \pm 0,001 \text{ \AA}, & \beta &= 101,87 \pm 0,02^\circ. \end{aligned}$$

Die beobachteten systematischen Auslösungen ( $hkl$  wenn  $h + k$  ungerade) sind charakteristisch für eine C-zentrierte Bravais-Zelle. Dies ist vereinbar mit den monoklinen Raumgruppen  $C2$ ,  $Cm$  und  $C2/m$ . Statistische Tests der gemessenen Intensitäten zeigten eindeutig die Existenz eines Symmetriezentrums in der Kristallstruktur. Alle folgenden Rechnungen wurden daher in der Raumgruppe  $C2/m$  durchgeführt.

Mehrfachmessungen innerhalb der Ausbreitungskugel im Bereich  $1 \leq \vartheta \leq 40^\circ$  ( $\sin \vartheta/\lambda \leq 0,9 \text{ \AA}^{-1}$ ) mit der  $\omega/2 \vartheta$ -scan Technik führten zu einem Datensatz von 6749 Reflexen. Integriert wurde einheitlich für alle Reflexe eine Profilausdehnung von  $1,8^\circ$ , wobei diese mit einer Fahrgeschwindigkeit von  $0,03^\circ/\text{s}$  durchfahren wurde. Als relativer Untergrund wurden die Zählraten von 5 s Dauer an beiden Enden der Reflexprofile registriert. Außerdem wurden stündlich Intensitäten von drei Referenzreflexen vermessen um zeitliche Schwankungen als Folge experimenteller Gegebenheiten zu erfassen. Die aufgetretenen Diskrepanzen überschritten zu keinem Zeitpunkt den Rahmen der zählstatistischen Fehler.

Durch Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexintensitäten (Punktgruppe  $2/m$ ) erhielten wir 1377 unabhängige Reflexe. [255 unbeobachtet nach dem Kriterium  $I < 2\sigma(I)$ .] Die interne Übereinstimmung aller beobachteten Reflexe betrug

$$R_I = 0,026 \left[ R_I = \sum_{hkl} \sum_i \frac{\bar{I}_{hkl} - I_i}{I_i} \right].$$

### Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

Ein erstes Strukturmodell wurde aus der Interpretation einer dreidimensionalen Pattersonsynthese abgeleitet. Die Verfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme unter Verwendung der vollständigen Normal-Matrix. Verfeinert wurde die Standardgröße

$$\sum_w (|F_o| - k \cdot |F_c|)^2,$$

wobei  $F_o$  und  $F_c$  experimentelle bzw. berechnete Strukturamplituden sind. Die Wichtungsfunktion war  $W = 1/\sigma^2$ , wenn mit  $\sigma^2$  die experimentelle Varianz einer Beobachtung bezeichnet wird. Die verwendeten Atomfaktoren wurden den Internationalen Tables for X-ray Crystallography, Bd. IV (1974) entnommen (RHF für neutrale Atome und HF für Ionen). Verfeinert wurde ein Skalenfaktor  $k$ , Ortskoordinaten sowie anisotrope Temperaturfaktoren der Atome in der asymmetrischen Einheit. Im späteren Verfeinerungsstadium wurde ein isotroper Extinktionsparameter (Coppens and Hamilton, 1970) eingeführt und angepaßt. Die Strukturverfeinerung konvergierte bei einem konventionellem Zuverlässigkeitsindex von  $R = 0,030$  ( $R = \sum \Delta / \sum |F_o|$ ) bzw.  $R_w = 0,036$  ( $R_w = [\sum_w \Delta^2 / \sum_w |F^2|]^{1/2}$ ) für die 1122 beobachteten Reflexe.

In Anbetracht der Synthesemethode und der eingesetzten Ausgangssubstanzen war es denkbar, daß außer dem Ca-Kationen sowohl OH- als auch  $\text{H}_2\text{O}$ -Einheiten in der Kristallstruktur eingebaut sein könnten. In Frage kommt hierfür in erster Linie die Position  $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$  (Ca1). Mit Hilfe der Verfeinerung konnte dieser Umstand nicht eindeutig geklärt werden, da die

erwartete Ladungsdichte an diesem Ort auch durch eine partielle Ca-Besetzung zu interpretieren war. Wir haben uns daher für eine IR-spektroskopische Überprüfung entschlossen.

Das beobachtete Spektrum (Einkristalltechnik) enthielt im charakteristischen Frequenzbereich keine OH-Signale. Die Kristallstruktur enthält demnach weder OH- noch  $\text{H}_2\text{O}$ -Baueinheiten im Gitter. Die notwendige Ladungskompensation geschieht ausschließlich über eingelagerte Ca-Kationen.

Die endgültigen Parameter, die Winkel und Abstände sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. Diese beruhen auf Verfeinerungen mit Formfaktoren für neutrale Atome. Unter Berücksichtigung der angepaßten Besetzungsparameter und der geforderten Ladungsneutralität für die Gesamtstruktur berechnet sich der Inhalt einer Elementarzelle der durchschnittlichen Struktur zu vier Formeleinheiten  $\text{Ca}_{0,6}\text{V}_{0,8}^{5+}\text{V}_{1,2}^{4+}\text{O}_5$ . Weitere Verfeinerungsmodelle, die unterschiedliche Mischungsverhältnisse der V-Oxydationsstufen  $5^+$  und  $4^+$  beinhalten, führten stets zu signifikant höheren  $R$ -Werten. Für die Vergleichsbeispiele  $\text{Ca}_{0,5}\text{V}_{1,0}^{5+}\text{V}_{1,0}^{4+}\text{O}_5$  und  $\text{Ca}_{0,75}\text{V}_{0,5}^{5+}\text{V}_{1,5}^{4+}\text{O}_5$ , in denen die Ladungsmenge 1,0 bzw. 1,5 Elektronen zu kompensieren gilt, endeten die Verfeinerungen bei  $R = 0,349$  bzw.  $R = 0,422$ .

Eine Liste der beobachteten und berechneten Strukturverfahren wurde beim Verlag hinterlegt.

### Diskussion der Struktur

Die wichtigsten Elemente der Kristallstruktur stellen die koordinativen Baugruppen stark deformierter Sauerstoffoktaeder um die Vanadiumatome dar (Abb. 1 und 2). Durch Verknüpfung über vier gemeinsame Oktaederkanten entstehen Doppelschichten parallel (001). In einer Zick-Zack-Anordnung verlaufen zwei der gemeinsamen Kanten [O(2)–O(3') und O(3')–O(4)] in Richtung der kristallographischen  $a$ -Achse und liegen in der (010)-Ebene. Die Verknüpfung in Richtung [010] erfolgt über die Polyederkanten O(3)–O(3') und O(3)–O(4). Das aus diesen polaren Doppelschichten aufgebaute Valenzgitter wird zusammengehalten durch die zwischengelagerten Ca-Ionen, die auf zwei kristallographisch unabhängige Punktlagen, Ca(1) und Ca(2), statistisch verteilt sind (Abb. 2 und 3b).

Die Sauerstoffumgebung der Ca-Kationen ist unterschiedlich. Das Koordinationspolyeder um Ca(1) ist ein leicht deformiertes und in [100]-Richtung gestauchtes tetragonales (rhombisches) Prisma mit den Kanten O(1)–O(5) = 3,003 Å ( $4 \times$ ) und O(1)–O(5) = 3,456 Å ( $4 \times$ ), sowie die Identitätsperiode  $b = 3,709$  Å ( $4 \times$ ). Die Deformation ist in erster Linie bedingt durch die oben aufgeführte Längendifferenzierung; die gebildeten unabhängigen Winkel an den Ecksauerstoffen betragen  $90,0^\circ$ ,  $90,4^\circ$  und  $90,0^\circ$ . Die Ca–O-Abstände (2,940 und 2,954 Å) sind im Vergleich zur Radiensumme der Ionen ( $0,99 + 1,40 = 2,39$  Å) deutlich verlängert. Die

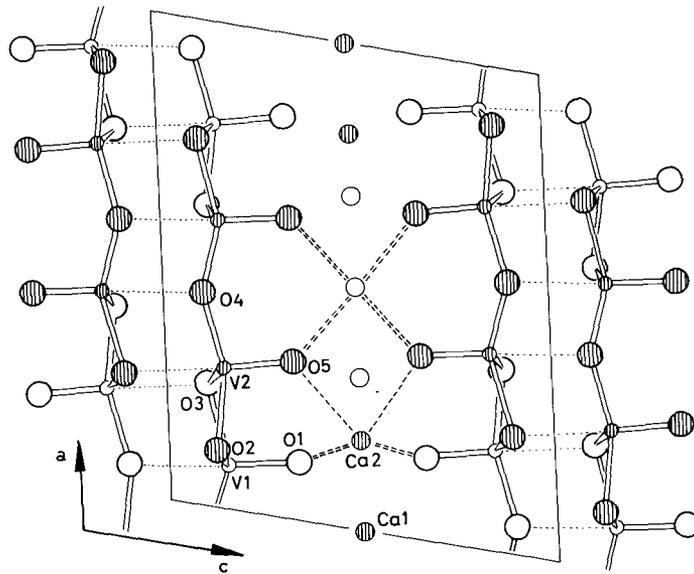
**Tabelle 1.** Punktlagen, Besetzungsparameter, Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturfaktoren ( $\times 10^4$ ). Angaben in Klammern sind berechnete Standardabweichungen der jeweiligen Größen.  $B_{\text{eq}}$  ( $\text{\AA}^2$ ) = isotropes Äquivalent des anisotropen  $U_{ij}$ . Der Temperaturfaktor ist definiert als:  $T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c)]$

Atom	Punkt- lage	Besetzung	$B_{\text{eq}}$ $\text{\AA}^2$	$x$	$y$	$z$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ca(1)	2d	0,4 (0,4179)	3,39	0,0	0,5	0,0	429(20)	402(19)	474(21)	0	129(15)	0
Ca(2)	4i	0,4 (0,3993)	1,03	0,18647(12)	0,5	0,49853(14)	148(5)	137(5)	101(5)	0	17(3)	0
V(1)	4i	0,9739 (0,9709)	0,53	0,09160(3)	0,0	0,15567(4)	76(1)	60(1)	70(1)	0	19(1)	0
V(2)	4i	0,9739 (0,9716)	0,54	0,29031(3)	0,5	0,15258(4)	79(1)	47(1)	73(1)	0	4(1)	0
O(1)	4i	1,0	1,26	0,1203(2)	0,0	0,3363(2)	210(8)	167(8)	98(7)	0	24(6)	0
O(2)	4i	1,0	0,89	0,1198(2)	0,5	0,1269(2)	103(6)	74(6)	163(7)	0	31(5)	0
O(3)	4i	1,0	0,86	0,2540(2)	0,0	0,1062(2)	118(6)	74(6)	136(7)	0	29(5)	0
O(4)	4i	1,0	0,95	0,4385(2)	0,5	0,1039(2)	87(6)	161(7)	112(7)	0	22(5)	0
O(5)	4i	1,0	1,34	0,3269(2)	0,5	0,3526(2)	191(8)	198(9)	107(7)	0	-2(6)	0

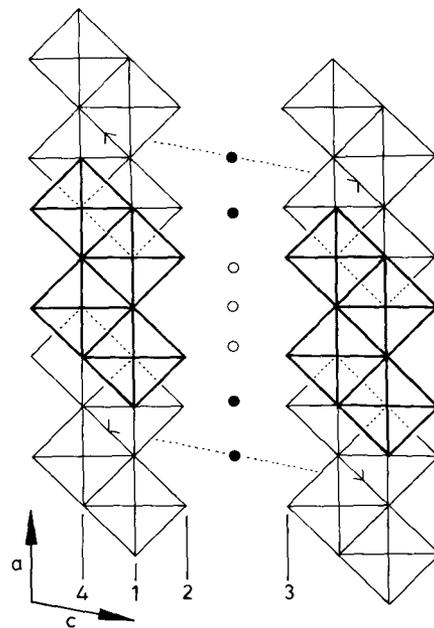
Linearer Skalenfaktor  $k = 1,2735$ ; Isotroper Extinktionsfaktor (Coppens und Hamilton, 1970)  $g = 0,1088 \cdot 10^{-4}$

**Tabelle 2.** Interatomare Abstände (für das Riding-Modell korrigierte in Klammern) innerhalb der Koordinationspolyeder, einige ausgewählte Kation-Kation-Kontaktabstände (Å) und wichtigste Polyederwinkel (Grad). Äquivalente Punktlagen: (') =  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \bar{z}$ ; (") =  $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z$ ; (''') =  $\bar{x}, y, \bar{z}$ 

Oktaeder um V(1)										
V(1)–O(1)	1,639(1,646)		O(1)–O(2)	2,684(2,686)	2 ×	O(1)–V(1)–O(2)	99,7	2 ×		
–O(2)	1,912(1,915)	2 ×	–O(3)	2,903(2,905)		O(1)–V(1)–O(3)	102,8			
–O(3)	2,061(2,063)		–O(4')	2,710(2,712)		O(1)–V(1)–O(4')	105,2			
–O(4')	1,772(1,776)		O(2)–O(3)	2,472(2,473)	2 ×	O(2)–V(1)–O(3)	76,9	2 ×		
–O(4'')	2,359(2,366)		–O(4'')	2,806(2,806)	2 ×	O(2)–V(1)–O(4'')	81,5	2 ×		
			–O(4)	2,808(2,809)	2 ×	O(2)–V(1)–O(4')	99,2	2 ×		
			O(4')–O(3)	2,692(2,692)		O(3)–V(1)–O(4')	74,0			
			–O(4'')	2,640(2,640)		O(4')–V(1)–O(4'')	78,0			
Oktaeder um V(2)										
V(2)–O(5)	1,636(1,644)		O(3)–O(2)	2,472(2,473)	2 ×	O(2)–V(2)–O(5)	99,9			
–O(3)	1,932(1,934)	2 ×	–O(4)	2,865(2,865)	2 ×	O(2)–V(2)–O(3)	78,4	2 ×		
–O(2)	1,978(1,981)		–O(5)	2,801(2,803)	2 ×	O(2)–V(2)–O(3')	82,5			
–O(4)	1,895(1,899)		–O(3')	2,692(2,692)	2 ×	O(3)–V(2)–O(4)	96,9	2 ×		
–O(3')	2,347(2,348)		O(2)–O(3')	2,866(2,866)		O(3)–V(2)–O(5)	103,1	2 ×		
			–O(5)	2,775(2,778)		O(3)–V(2)–O(3')	77,3	2 ×		
			O(4)–O(3')	2,671(2,672)		O(4)–V(2)–O(5)	100,3			
			–O(5)	2,716(2,718)		O(4)–V(2)–O(3')	77,2			
Vanadium-Kontakte		Polyeder um Ca(1)				Kationkontakte				
V(1)–V(1''')	3,231	Ca(1)–O(1)	2,940(2,950)	4 ×	O(1)–O(5')	3,003	(4 ×)	Ca(1)–V(1)	3,692	
V(1)–V(2)	2,995	–O(5')	2,952(2,961)	4 ×	O(1)–O(5'')	3,456	(4 ×)	–Ca(2)	2,204	
V(1)–V(2')	3,427				entlang der <i>b</i> -Achse	3,709	(4 ×)	Ca(2)–V(1)	3,847	
V(2)–V(2')	3,353							–V(2)	3,664	
Atomradius V = 1,34		Polyeder um Ca(2)				–Ca(2')				2,382
		Ca(2)–O(1)	2,414(2,415)	2 ×	O(1)–O(5)	3,070	(4 ×)	Atomradius Ca = 1,97		
		–O(5)	2,483(2,484)		O(1)–O(5')	3,003	(3 ×)			
		–O(1')	2,471(2,473)		entlang der <i>b</i> -Achse	3,709	(2 ×)			
		–O(5')	2,453(2,454)	2 ×						



**Abb. 1.** Projektion der Kristallstruktur von  $\text{Ca}_{0,6}\text{V}_2\text{O}_5$  auf (010). Leere und schraffierte Kreise entsprechen den Höhenlagen  $y = 0,0$  und  $y = 0,5$



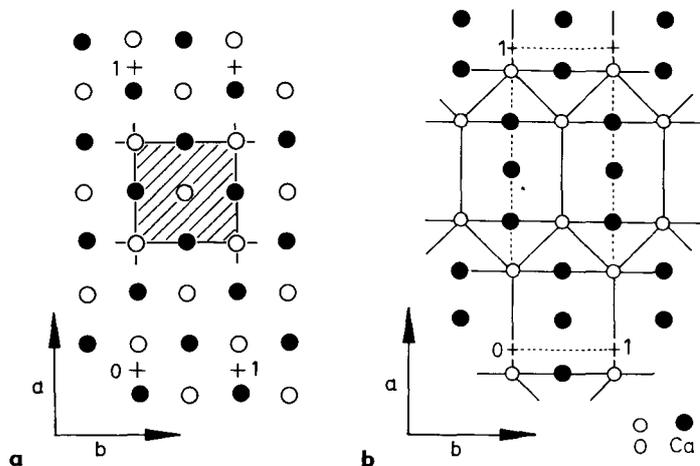
**Abb. 2.** Verknüpfung idealisierter  $\text{VO}_6$ -Oktaeder und Ca-Positionen in der  $\text{Ca}_{0,6}\text{V}_2\text{O}_5$ -Struktur projiziert auf (010)

offensichtliche Bindungslockerung findet ebenfalls ihren Ausdruck in der erhöhten Temperaturschwingung ( $B_{\text{eq}} = 3,39 \text{ \AA}^2$ ) der Calciumatome. Die Sauerstoffkoordination des Ca(2) entspricht einer Hausdachkonstruktion mit den Basisatomen O(1) und O(5'), sowie den Dachspitzen O(1') und O(5). Die Längen der Polyederkanten sind mit einer Ausnahme denen des oben besprochenen Prismas gleich. Der Abstand O(1)–O(5) = 3,070 Å ist kürzer als die vergleichbare Prismenkante. In der vorliegenden Konfiguration ist der Freiraum des Ca(2) erheblich eingengt. Als Kation-Anion-Abstände finden wir Ca(2)–O(1) = 2,414 Å ( $2 \times$ ) bzw. Ca(2)–O(5') = 2,453 Å ( $2 \times$ ) zu den Basissauerstoffen, sowie Ca(2)–O(5) = 2,483 Å und Ca(2)–O(1') = 2,471 Å zu den Dachsaurestoffen. Gegenüber der reinen Ionenbindung (2,39 Å) sind alle sechs Strecken nur unwesentlich verlängert. Erreicht wird die beschriebene Koordination durch das Verrücken des Zentralatoms Ca(2) von der Basisfläche um 1,43 Å ins Polyederinnere.

Einen weiteren bemerkenswerten strukturellen Aspekt stellt die Ca-Einlagerung in der Position des Ca(2) dar. Aufgrund der ermittelten Ca–Ca-Abstände (2,384 Å) ist eine gleichzeitige Besetzung der beiden Kalziumlagen nicht möglich (Atomradius = 1,97 Å); entsprechendes gilt ebenfalls für die Positionen des Ca(2) untereinander (2,204 Å). Die sich aufdrängende Frage nach einer möglichen individuellen Dynamik der Ca-Atome läßt sich aus der gefundenen statistischen Struktur nicht beantworten. Gezielte Experimente zur Bestimmung der Ionenleitfähigkeit ist ein geeigneter Weg um die hier aufgeworfene Fragen zu beantworten.

Die Verrückung des Vanadiums aus dem Oktaederzentrum geschieht infolge zweier kooperativ wirkender Effekte, nämlich der reinen elektrostatischen Kation-Kation-Abstoßung einerseits, und der Kation-Anion-Anziehung andererseits. Diese Effekte stehen in einem unmittelbaren funktionalen Zusammenhang mit dem  $\pi$ -Bindungsanteil der Vanadium-Sauerstoff-Kovalenz. Während die  $\pi$ -Bindung für eine weitere Stabilisierung der Sauerstoff- $p$ -Orbitale beiträgt, destabilisiert sie im selben Maße die  $d$ -Orbitale des Vanadiums (Hagenmüller, 1974).

Zur Charakterisierung der Bindungsverhältnisse in den V-Bronzen gibt Goodenough (1970) folgende Abstandskriterien an: bis 1,65 Å, 1,65–1,85 Å und größer 1,85 Å sind als Dreifach-, Doppel- und Einfachbindungen zu interpretieren. Nach den Zahlenwerten der Tabelle 2 entsprechen die kurzen Abstände V(1)–O(1) = 1,639 Å, sowie V(2)–O(5) = 1,636 Å demnach Dreifachbindungen. In Richtung der hierzu diametralen Sauerstoffe befinden sich die gedehnten Abstände V(1)–O(4') = 2,359 Å und V(2)–O(3') = 2,348 Å, die als schwache Einfachbindungen zu klassifizieren sind. Innerhalb der verbleibenden V–O-Abstände (1,772 bis 2,061 Å) wird hingegen ein breites Intervall von Einfach-Doppelbindungstypus ersichtlich. Wir beobachten eine deutliche Differenzierung innerhalb dieser Abstandsgruppe, was zugleich Ausdruck der unterschiedlichen Deformation in beiden Oktaedern ist. Betroffen hiervon sind hauptsächlich die Abstände in Richtung



**Abb. 3.** Sauerstoffpackung (schematisch) und Kationenverteilung in der Kristallstruktur von  $\text{Ca}_{0,6}\text{V}_2\text{O}_5$ . Pseudo *F*-Zelle als dichteste Ebenenpackung (a) projiziert auf (110). Koordination von Ca-Atomen und Netzmotiv der umgebenden Sauerstoffe (b)

[100]. Der kurze Abstand  $\text{V}(1) - \text{O}(4'') = 1,772 \text{ \AA}$  besitzt entsprechend der oben angeführten Definition einwandfrei einen Doppelbindungscharakter, wogegen sein Abstandsäquivalent  $\text{V}(2) - \text{O}(4) = 1,895 \text{ \AA}$  sicher eine Einfachbindung darstellt. Als Mittelwerte über die fünf kürzeren Abstände finden wir für das  $\text{V}(1)$ -Oktaeder  $1,859 \text{ \AA}$ , dagegen  $1,875 \text{ \AA}$  im  $\text{V}(2)$ -Oktaeder.

Eine Alternativbeschreibung der Kristallstruktur kann auch vom Gesichtspunkt der Kugelpackung erfolgen. Die Art der Oktaederverknüpfung und die Einlagerung von Ca-Kationen bestimmen gemeinsam den Packungscharakter der Sauerstoffe (Abb. 2 und 3). Dies führt zu zwei unterschiedlichen Sauerstoffdoppelschichten, deren idealisierte Projektionen auf die (110)-Ebene in Abbildung 3 dargestellt sind.

In der ersten Doppelschicht (1 und 4 der Abb. 2), in der auch die V-Atome eingelagert sind, entspricht die Sauerstoffverteilung einer dichtesten Kugelpackung in der Ebene. Die Variation der O–O-Abstände im Bereich  $2,474 - 2,866 \text{ \AA}$  (Tabelle 2) zeigt den Rahmen der Abweichung von der idealen Kugelpackung.

Die aus den Spitzensauerstoffen der  $\text{VO}_6$ -Oktaeder aufgebauten Schichten (Positionen 2 und 3 der Abb. 2) sind eindeutig dünner gepackt. Gegenüber der oben besprochenen Doppelschicht sind in diesem Fall nur  $\frac{2}{3}$  der vorhandenen Packungslagen durch Sauerstoffe besetzt. Infolgedessen treten als Schichtmotiv angenäherte Quadrate ( $4^2$ ) und gleichschenklige Dreiecke ( $3^3$ ) auf, die eine alternierende Abfolge parallel [100] bilden (Abb. 3b). Die Entstehung dieses Musters ist bedingt durch die Nichtbesetzung der Quadratmitten mit Sauerstoffatomen. Verursacht wird daher eine

ausgeprägte Abstandsanisotropie (3,005 – 3,456 Å) derart, daß die kürzeren O–O-Kontakte zu gewinkelten Ketten in Richtung [010] als Strukturelemente führen.

Für die Einlagerungsgeometrie der Ca-Kationen ergibt sich die ebenfalls in Abbildung 3b schematisierte Darstellung. Jeweils in Dreiersequenz besetzen Calciumatome alternierend mit  $y = 0$  und  $y = \frac{1}{2}$  die Sauerstofflücken. Die schon besprochene Achterkoordination des Ca(1) in Abbildung 1 erscheint hier als Mittelpunkt eines Quadrates aus den Netzsauerstoffen. Die äußeren Positionen der Dreiergruppen entsprechen den Ca(2)-Lagen der Struktur; die Koordinationsfigur ist ein asymmetrisches dreizähliges Prisma, dessen eines der Prismenflächen von dem Kation quasi zentriert wird.

Die hier diskutierte Kristallstruktur ist derjenigen der Verbindung  $\text{Ag}_{0,68}\text{V}_2\text{O}_5$  (Anderson, 1965) isotyp, soweit die Analogie ausschließlich das  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Valenzgitter betrifft. Die Verteilung der Ca- bzw. Ag-Kationen hingegen sind voneinander wesentlich verschieden. Ungewöhnlich kurze V–O-Abstände (kleiner 1,5 Å), wie auch ein vergleichsweise großer  $R$ -Wert in der Andersonschen Arbeit lassen eine neuerliche Überprüfung dieses Strukturmodells erforderlich erscheinen.

Alle Rechnungen wurden mit eigenen Programmen am IBM 370/145 Rechner in unserem Institut durchgeführt. Für die IR-Analysen sei Herrn Dr. Ahsbahs und Frau H. Sowa herzlich gedankt.

## Literatur

- Anderson, S.: The crystal structure of a new silver vanadium oxide bronze,  $\text{Ag}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_5$  ( $x$  approximately 0.32). *Acta Chem. Scand.* **19**, 1371–1375 (1965)
- Bayard, M., Grenier, J. C., Pouchard, M., Hagenmuller, P.: Propriétés magnetiques de l'oxyde de vanadium  $\text{V}_3\text{O}_7$ . *Mater. Res. Bull.* **9**, 1137–1142 (1974)
- Coppens, P., Hamilton, W. C.: Anisotropic extinction corrections in the Zachariasen approximation. *Acta Crystallogr.* **A26**, 71–83 (1970)
- Galy, J., Carpy, A.: Synthèse et structures cristalline de bronzes de vanadium oxyfluorés de formule  $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5\text{F}_x$  ( $x \leq 1$ ). *Comp. Rend. (Paris)* **268**, p. 2195–2198 (1969)
- Goodenough, J. B.: Interpretation of  $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ - $\beta$  and  $\text{M}_x\text{V}_{2-y}\text{T}_y\text{O}_5$ - $\beta$  phase. *J. Solid State Chem.* **1**, 349–358 (1970)
- Hagenmuller, P.: Les bronzes oxygénés. In: *Progress in solid state chemistry* (Ed. H. Reiss), p. 71–144. Oxford: Pergamon Press 1971
- Hagenmuller, P.: Structures and chemical bonding in vanadium bronzes. In: *Crystal structure and chemical bonding in inorganic chemistry* (Eds. C. J. M. Rooymans and A. Rabenau), p. 69–84. Amsterdam: North Holland Publishing Company 1974
- International Tables for X-Ray Crystallography*, Bd. IV, S. 99. Birmingham: Kynoch Press 1974