

In sauren Pufferlösungen gibt Glykolaldehyd wie Acetaldehyd weder eine Welle noch ein Maximum. Der Endstromanstieg wird aber um so mehr nach positiveren Potentialen verschoben, je grösser die Glykolaldehydkonzentration ist.

b) Temperatureffekt.

In gepufferter Grundlösung vom  $p_H$  6,6 hat die Wellenhöhe einen Temperaturkoeffizienten von 6%/Grad zwischen 20 und 30° C.

c)  $CaCl_2$ -Effekt.

Wie die Wellen von Formaldehyd und Acetaldehyd, liegt auch die Glykolaldehyd-  
welle in  $CaCl_2$ -Lösungen bei positiveren Potentialen als in Alkalichloridlösungen. Wie beim Acetaldehyd ist sie — im Gegensatz zum Formaldehyd — in gesättigter  $CaCl_2$ -Lösung beträchtlich erniedrigt und stark nach positiveren Potentialen verschoben. Dies zeigt Fig. 2.

Aus den bisherigen Versuchen geht hervor, dass Glykolaldehyd und Formaldehyd polarographisch nebeneinander nicht ohne weiteres bestimmbar sind. Besonders in alkalischen Lösungen fallen die Halbwellenpotentiale fast zusammen, während sie in neutraler Lösung etwas weiter voneinander entfernt sind. Es ist anzunehmen, dass der  $p_H$ - und der Temperatur-Effekt mit weitgehender Hydratation der in den untersuchten Lösungen wohl ganz in monomerer Form vorliegenden Glykolaldehydmolekel erklärt werden können.

### Zusammenfassung.

Das polarographische Verhalten des Propionaldehyds wurde in saurer, ungepufferter Lösung geprüft und ganz ähnlich demjenigen des Acetaldehyds gefunden.

Das polarographische Verhalten des Glykolaldehyds wurde geprüft bezügl. des  $p_H$ -, Temperatur- und  $CaCl_2$ -Einflusses. Die polarographischen Eigenschaften des Glykolaldehyds liegen zwischen denjenigen des Formaldehyds und des Acetaldehyds.

Zürich, Physikalisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Techn. Hochschule.

## 3. Phasenuntersuchungen im System Vanadin-Sauerstoff und die Krystallstruktur von $V_{12}O_{26}$

von Franz Aebi.

(5. XI. 47.)

### I. Einleitung.

Die Eigenschaften und Krystallstrukturen der Vanadinoxyde einfacher Zusammensetzung sind schon längere Zeit bekannt. So besitzt  $V_2O_3$  Korundstruktur,  $VO_2$  Rutilstruktur und  $V_2O_5$  eine rhombische Struktur mit kettenförmigen Bauelementen<sup>1</sup>). Dagegen sind die Verhältnisse in den Zwischengebieten des Systems Vanadin-Sauerstoff

<sup>1</sup>) V. M. Goldschmidt und Mitarbeiter, Geochemische Verteilungsgesetze (Oslo 1925) V (1925); VI (1926); Strukturberichte 1913—26, 211; 264. F. Machatschki, Naturwiss. 24, 742 (1936); Strukturberichte 1936, 136.

noch nicht überall abgeklärt und ziemlich verwickelt. Sie wurden zuletzt von *Klemm* und Mitarbeitern<sup>1)</sup> röntgenographisch und magnetochemisch untersucht. Die linienreichen Pulveraufnahmen lassen vermuten, dass zwischen  $V_2O_3$  und  $VO_2$ , sowie zwischen  $VO_2$  und  $V_2O_5$  noch weitere definierte Oxyde mit besonderen Strukturen auftreten dürften. Eine nähere Untersuchung des Systems war deshalb wünschenswert, um so mehr, als Grund zur Annahme bestand, dass sich Analogien zwischen den unbekannten Vanadinoxiden und den von *A. Magnéli* in diesem Institute untersuchten Molybdän- und Wolframoxiden<sup>2)</sup> finden würden.

Schon 1885 erhielt *Ditte*<sup>3)</sup> aus einer Schmelze von  $V_2O_3$  und  $V_2O_5$  ein kristallines Oxyd, dem er die Zusammensetzung  $V_4O_9$  zuschrieb. Ebenso stellte er grobkristalline Produkte durch Reduktion von  $V_2O_5$  mit  $SO_2$  dar.

In der hier vorgelegten Arbeit wurden nun einerseits die von *Ditte* beschriebenen Kristalle einer röntgenographischen Prüfung unterzogen und andererseits die phasenanalytischen Versuche von *Hoschek* und *Klemm*<sup>4)</sup> wiederholt. Auf diesem Wege konnten die Phasenverhältnisse zwischen  $VO_2$  und  $V_2O_5$  aufgeklärt und die Struktur einer neu aufgefundenen Zwischenphase bestimmt werden.

## II. Methodik der Phasenuntersuchungen.

### a) Darstellung der Präparate.

Als Ausgangsmaterial diente bei 200° getrocknetes Vanadinpentoxyd von *Schuchardt* „Reinst, ca. 100%“. Daraus wurde durch Reduktion im Wasserstoffstrom bei 800° ein ziemlich reines  $V_2O_3$  gewonnen. Nach einer Methode von *Furman*<sup>5)</sup> wurde der Vanadinhalt beider Oxyde durch potentiometrische Titration mit Cersulfatlösung bestimmt. Das  $V_2O_5$  enthielt 56,1% V und das  $V_2O_3$  67,6% V. Die theoretischen Werte betragen 56,0% und 68,0%.

Eingewogene Mengen beider Oxyde wurden nun so miteinander gemischt, dass berechnete Verhältnisse V : O entstanden. Die Gemische wurden in kleine evakuierte Quarzrohre eingeschmolzen und im elektrischen Ofen getempert. Die Reaktionstemperatur betrug 600°, die Reaktionszeit ca. 48 Stunden. Bei einzelnen Versuchen wurden auch Temperaturen von 750° und 900° angewandt. Die Öfen waren mit elektrischen Thermostaten versehen. Die Abkühlung geschah stets langsam innerhalb 6 bis 8 Stunden. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt der Röhren mikroskopisch und röntgenographisch untersucht.

### b) Herstellung der Röntgenaufnahmen.

Die Vanadinoxide wurden mit der ungefilterten Cr—K-Strahlung einer Ionenröhre aufgenommen. Dabei wurde nicht die übliche *Debye-Scherrer*-Kamera verwendet, sondern ein Satz Fokussierungskammern nach *Seemann-Bohlin-Phragmén*<sup>6)</sup>. Mit diesen Kammern wird auf einfache Weise das für Phasenuntersuchungen wichtige hohe Auflösungsvermögen und eine hohe Präzision erzielt. Fehler, beruhend auf Präparatendicke, Filmschrumpfung u. dgl., können sehr leicht eliminiert werden. Die zu untersuchenden Präparate werden mit einem Klebemittel als dünne Schicht auf ein Papier aufgetragen und an der Peripherie der Kamera befestigt. Papier und Klebemittel dürfen keine Röntgenreflexe geben.

<sup>1)</sup> *W. Klemm* und Mitarb., Z. anorg. Ch. **226**, 359 (1936); **242**, 63 (1939); **250**, 42 (1942).

<sup>2)</sup> Eine allgemeine Übersicht über diese Arbeiten findet sich bei *G. Hägg* u. *A. Magnéli*, Ark. Kem. **19** A, Nr. 2 (1944) und die Strukturbestimmung der Dioxyde bei *A. Magnéli*, Ark. Kem. **24** A, Nr. 2 (1946). Andere vollendete Strukturbestimmungen sind noch unveröffentlicht.

<sup>3)</sup> *Ditte*, C. r. **101**, 1487 (1885).

<sup>4)</sup> *E. Hoschek* und *W. Klemm*, Z. anorg. Ch. **242**, 63 (1939).

<sup>5)</sup> *Furman*, Am. Soc. **50**, 755 (1928).

<sup>6)</sup> Vgl. z. B. *A. Westgren*, Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. Metals Div. **93**, 13 (1931).

## c) Dichtemessungen.

Ca. 0,2 g Substanz wurden in eine offene Ampulle gebracht und erst in Luft, dann in Benzol gewogen. Zur Austreibung von Luftresten aus der Substanz wurde ein besonderer Vakuumapparat benützt.

## III. Auswertung der Versuche.

Die wichtigsten Eigenschaften der durch Tempern erhaltenen Oxyde sind in Tabelle I zusammengestellt. Die von *Hoschek* und *Klemm*<sup>1)</sup> gemachten Beobachtungen wurden bestätigt. Das Hauptinteresse galt den röntgenographischen Pulveraufnahmen. In Fig. 1 sind aus den wichtigsten Aufnahmen Strichdiagramme des Intervalls  $\sin^2 \theta$  0,10—0,40 wiedergegeben. Übereinstimmend mit *Hoschek* und *Klemm* zeigt  $\text{VO}_{2,00}$  ein dem Rutiltyp entsprechendes Diagramm und  $\text{VO}_{1,96}$  ein Diagramm, das durch Aufspaltung der Linien vom Rutiltyp abweicht. In unseren Diagrammen erscheint bei  $\text{VO}_{2,02}$  eine neue Phase, die bei ca.  $\text{VO}_{2,17}$  in reiner Form vorliegt. Bei  $\text{VO}_{2,23}$  erscheinen die ersten Linien des Pentooxyds. Diese Deutung der Diagramme wird durch folgende Beobachtungen gestützt:

a) Farbe und mikroskopische Prüfung. (Vgl. Tab. I).

Tabelle I.

Eigenschaften der getemperten Vanadinoxyde.

Formel	Reaktions- temperatur	Dichte	Farbe*)	Aussehen
VO <sub>1,96</sub>	900°	—	blauschwarz	lockeres Pulver
VO <sub>2,00</sub>	600°	4,3	„	schwach gesintert, glänzend
VO <sub>2,02</sub>	600°	—	„	
VO <sub>2,06</sub>	600°	—	„	
VO <sub>2,09</sub>	600°	4,2	„	mikrokristallin
VO <sub>2,14</sub>	600°	—	„	
VO <sub>2,17</sub>	600°	3,9	„	glänzende Nadelchen, homogen
VO <sub>2,23</sub>	600°	3,8	braunschwarz	Nadelchen + braunes Pulver, deutlich zweiphasig
VO <sub>2,25</sub>	600°	3,6	oliv, dunkel	grosse Krystalle in braunem Pulver
VO <sub>2,28</sub>	750°	—	oliv	
VO <sub>2,38</sub>	750°	3,7	oliv, hell	lockeres Pulver
VO <sub>2,50</sub>	—	3,3	ockerfarbig	
*) Die Farbe wurde nach den dünnen Schichten der Röntgenpräparate beurteilt.				

<sup>1)</sup> loc. cit. S. 9.

Tabelle II.

Chrom- $K_{\alpha}$ -Linien von  $\text{VO}_{2,17}$  (Fokussierungskamera).

$I_{\text{rel.}}$	R	$h \ k \ l$	$\sin^2 \Theta_{\text{beob.}}$	$\sin^2 \Theta_{\text{ber.}}$
sw	$\alpha$	1 1 0	0,1057	0,1065
ssw	$\alpha$	2 0 2	0,1079	0,1080
sst	$\alpha$	0 0 3	0,1187	0,1190
ssw	$\alpha$	2 0 $\bar{3}$	0,1310	0,1317
m	$\alpha$	4 0 $\bar{1}$	0,1487	0,1491
m	$\alpha$	4 0 0	0,1521	0,1528
sw	$\left\{ \begin{array}{l} \alpha \\ \alpha \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 3 \ 1 \ 0 \\ 3 \ 1 \ \bar{1} \end{array} \right\}$	0,1827	$\left\{ \begin{array}{l} 0,1829 \\ 0,1834 \end{array} \right.$
st	$\alpha$	0 0 4	0,2114	0,2115
sw	$\alpha$	4 0 2	0,2406	0,2396
sst +	$\left\{ \begin{array}{l} \alpha \\ \alpha \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \ 0 \ 5 \\ 6 \ 0 \ \bar{1} \end{array} \right\}$	0,3308	$\left\{ \begin{array}{l} 0,3305 \\ 0,3316 \end{array} \right.$
sw	$\alpha$	0 2 0	0,3873	0,3878
m	$\alpha$	2 0 5	0,4114	0,4111
ssw	$\alpha$	6 0 2	0,4480	0,4479
m	$\alpha$	6 0 4	0,4542	0,4539
m	$\alpha$	1 1 5	0,4583	0,4582
ssw	$\alpha$	2 0 $\bar{6}$	0,4641	0,4632
sw	$\alpha$	0 0 6	0,4757	0,4759
sw	$\alpha$	0 2 3	0,5073	0,5068
sw	$\alpha$	4 0 $\bar{6}$	0,5262	0,5264
ssw	$\alpha$	4 2 $\bar{1}$	0,5369	0,5362
sw	$\alpha$	1 1 $\bar{6}$	0,5561	0,5565
st	$\alpha$	4 0 5	0,5681	0,5676
m	$\alpha$	3 1 5	0,5764	0,5765
m	$\alpha$	3 1 $\bar{6}$	0,5818	0,5820
st	$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_1 \\ \alpha_1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 6 \ 0 \ 4 \\ 7 \ 1 \ \bar{4} \end{array} \right\}$	0,6577	$\left\{ \begin{array}{l} 0,6565 \\ 0,6568 \end{array} \right.$
m	$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_2 \\ \alpha_2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 6 \ 0 \ 4 \\ 7 \ 1 \ \bar{4} \end{array} \right\}$	0,6591	$\left\{ \begin{array}{l} 0,6587 \\ 0,6590 \end{array} \right.$
m	$\alpha_1$	6 0 $\bar{6}$	0,6671	0,6665
sw	$\alpha_2$	6 0 $\bar{6}$	0,6685	0,6687
st	$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_1 \\ \alpha_1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \ 2 \ 5 \\ 6 \ 2 \ \bar{1} \end{array} \right\}$	0,7176	$\left\{ \begin{array}{l} 0,7176 \\ 0,7187 \end{array} \right.$
m	$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_2 \\ \alpha_2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \ 2 \ 5 \\ 6 \ 2 \ \bar{1} \end{array} \right\}$	0,7199	$\left\{ \begin{array}{l} 0,7200 \\ 0,7211 \end{array} \right.$
st	$\alpha_1$	0 0 8	0,8453	0,8454
m	$\alpha_2$	0 0 8	0,8486	0,8482
m	$\alpha_1$	7 1 4	0,8950	0,8942
sw	$\alpha_2$	7 1 4	0,8980	0,8972
sw	$\alpha_1$	4 2 5	0,9549	0,9552
ssw	$\alpha_2$	4 2 5	0,9574	0,9584

b) Die magnetochemischen Messungen von *Hoschek* und *Klemm* liefern schwache Anzeichen für die Existenz einer besonderen Phase zwischen  $\text{VO}_{2,00}$  und  $\text{VO}_{2,20}$ . Das Maximum der Suszeptibilität scheint bei ca.  $\text{VO}_{2,17}$  zu liegen.

c) Nach den Resultaten der in Abschnitt IV zu besprechenden Einkristallaufnahmen, lässt sich das Pulverdiagramm von  $\text{VO}_{2,17}$  vollständig (monoklin) indizieren. In Tabelle II sind sämtliche beobachteten  $\text{Cr}-K_\alpha$ -Reflexe von  $\text{VO}_{2,17}$  zusammengestellt und auf Grund der Einkristallaufnahmen indiziert.

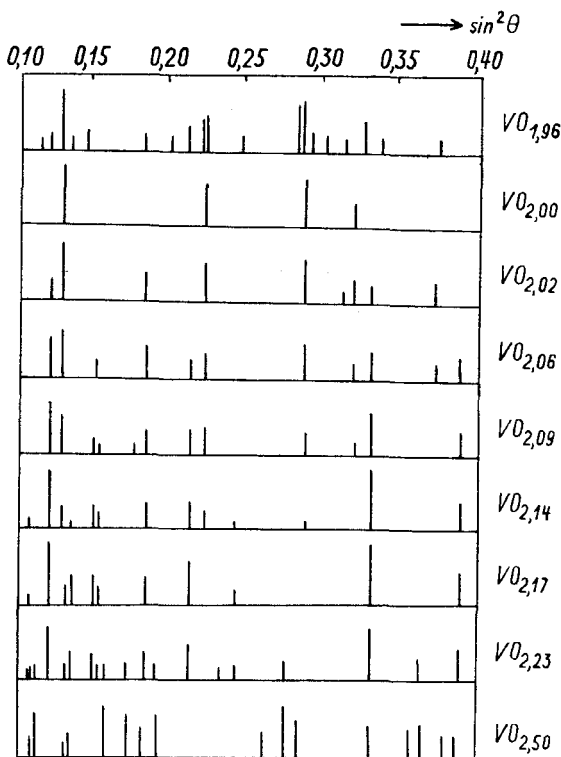


Fig. 1.  
Pulveraufnahmen von Vanadinoxyden.

Da der Schmelzpunkt der untersuchten Oxydgemische nur wenig oberhalb  $600^\circ$  liegt und die Reaktionen in Schmelze, in festem Zustande und unter verschiedenen Abkühlungsbedingungen stets zu den gleichen Röntgendiagrammen führten, ist anzunehmen, dass im Gebiete zwischen  $\text{VO}_2$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$  nur die gefundene Phase  $\text{VO}_{2,17}$  existiert.

Abweichungen von der Zusammensetzung  $\text{VO}_{2,17}$ , im Sinne eines Vanadin- oder Sauerstoffüberschusses im Reaktionsgemisch, haben

keinen Einfluss auf die genaue Lage der Linien im  $\text{VO}_{2,17}$ -Diagramm. Diese Phase bildet also keine festen Lösungen oder Mischkrystalle, die Dimensionsänderungen zur Folge haben würden.

Einige Darstellungsmethoden für Vanadinoxyde aus der älteren Literatur wurden im Laufe der Untersuchung überprüft und die Röntgendiagramme der Produkte mit unseren Phasendiagrammen verglichen:

a) Ein Gemisch von  $\text{V}_2\text{O}_5$  und überschüssigem Ammoniumoxalat<sup>1)</sup> bei 650–700° im Stickstoffstrom geglüht, ergab reines, feinpulveriges  $\text{VO}_2$ .

b) Die Zersetzung von Vanadyl-Oxalat<sup>2)</sup> im Stickstoffstrom bei ca. 700° lieferte im unteren Teil des Gefässes krystallines  $\text{VO}_{2,17}$ , im oberen Teil lockeres  $\text{VO}_2$ .

c) Die Reduktion von  $\text{V}_2\text{O}_5$  im Schwefeldioxydstrom<sup>1)</sup> unterhalb 650° lieferte ein blaues Pulver. Das Röntgendiagramm war identisch mit demjenigen des Gemisches  $\text{VO}_{2,06}$ . Es entstand also eine Mischung von  $\text{VO}_2$  und  $\text{VO}_{2,17}$ .

d) Wird  $\text{V}_2\text{O}_5$  im Schwefeldioxydstrom oberhalb 700° oberflächlich anreduziert, so bilden sich lange, flache Nadeln von  $\text{VO}_{2,17}$ , die durch Weglösen des  $\text{V}_2\text{O}_5$  mit konz. Ammoniak isoliert werden können.

e) Wird geschmolzenes  $\text{V}_2\text{O}_5$  im Schwefeldioxydstrom bei ca. 750° vollständig reduziert, so bilden sich grosse, vierkantige Nadeln von blauschwarzem, metallischem Aussehen. Sie wurden von *Ditte*<sup>1)</sup> für krystallisiertes  $\text{VO}_2$  gehalten. Das Röntgendiagramm ist aber mit dem Rutildigramm nicht identisch, sondern zeigt bedeutend mehr Linien. Über Einkrystalluntersuchungen soll später berichtet werden. Nach vorläufigen Beobachtungen zu schliessen, enthält die Substanz Schwefel.

#### IV. Die Krystallstruktur von $\text{V}_{12}\text{O}_{26}$ .

##### 1. Die Gewinnung von Einkrystallen.

Im Laufe der Phasenuntersuchungen gelang es, aus zwei Präparaten brauchbare Krystalle der Phase  $\text{VO}_{2,17}$  zur röntgenographischen Untersuchung zu gewinnen. Dies geschah

a) beim sehr langsamen Abkühlen einer Schmelze der Zusammensetzung  $\text{VO}_{2,28}$  (vgl. Tab. I).

b) durch oberflächliches Anreduzieren einer  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Schmelze im  $\text{SO}_2$ -Strom.

Die Krystalle wurden durch mehrmaliges Behandeln mit konz. Ammoniak von anhaftendem  $\text{V}_2\text{O}_5$  befreit. Die Einkrystallaufnahmen wurden gleichzeitig mit den Phasenanalysen durchgeführt und erleichterten die Unterscheidung der Phasen in den Pulverdiagrammen wesentlich. Die Krystalle aus beiden Präparaten erwiesen sich als identisch.

##### 2. Die Eigenschaften der Krystalle.

Die Krystalle erscheinen entweder als flache, dünne Nadeln von 0,1 bis 1 mm Länge, als verzweigte Aggregate oder seltener als kurze Prismen. Sie zeigen hellgrauen Metallglanz und haben trotz der schlechten Ausbildung der Flächen ein hohes Reflexionsvermögen. Eine ziemlich gute Spaltbarkeit beobachtet man in einer Richtung parallel zur Nadelachse. Die Krystalle sind leicht löslich in konz. Salpetersäure, schwer löslich dagegen in konz. Ammoniak und 2-n. Natronlauge.

##### 3. Ergebnisse der Einkrystallaufnahmen.

Laueaufnahmen parallel und senkrecht zur Nadelachse ergaben die Lauesymmetrie  $C_{2h} - 2/m$ .

Dreh- und Weissenbergaufnahmen mit Cu—K und Mo—K-Strahlung wurden ausgeführt um [010] (Nadelachse) und um [001]. Für die

<sup>1)</sup> *Ditte*, loc. cit. S. 9.

<sup>2)</sup> *Guyard*, Bl. [2] 25, 58 (1876).

Dimensionen der monoklinen Elementarzelle erhielt man als genaueste Werte aus den Pulverdiagrammen:

$$\begin{aligned} a &= 11,90 \pm 0,01 \text{ \AA}; & b &= 3,671 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ c &= 10,122 \pm 0,002 \text{ \AA}; & \beta &= 100^\circ 52' \pm 2' \end{aligned}$$

Das Volumen der Elementarzelle ist somit 434,6 Å. Setzt man für die Dichte nach Tab. I den Wert 3,9 ein, so erhält man  $11,9 \approx 12$  Vanadinatome pro Zelleinheit. Auf den *Weissenberg*-Aufnahmen fehlen alle Reflexe  $hkl$  für  $h+k$  ungerade, ferner  $h0l$  für  $h$  ungerade und  $0k0$  für  $k$  ungerade. Diese Auslöschungen leiten eindeutig zur Raumgruppe  $C_{2h}^3 - C 2/m$ .<sup>1)</sup> Da die Translationsgruppe zweifach primitiv ist, muss die Zahl der Sauerstoffatome, sowie auch die der Vanadinatome pro Zelle gerade sein. Dies steht zusammen mit der gefundenen Dichte und dem abgegrenzten Phasengebiet in gutem Einklang mit dem Zellinhalt  $V_{12}O_{26}$ . Die röntgenographische Dichte ergibt dann den Wert 3,92. Die Raumgruppe enthält zwei Spiegelebenen senkrecht zur  $b$ -Achse in  $(x0z)$  und  $(x\frac{1}{2}z)$ . Aus Raumgründen müssen die Sauerstoffatome direkt auf den Spiegelebenen liegen. Da eine gleichzeitige Besetzung von drei zweizähligen Lagen mit Sauerstoff ebenfalls aus Raumgründen ausgeschlossen ist, müssen die Sauerstoffatome in einer zweizähligen und in sechs vierzähligen Lagen auftreten.

Die Atomparameter wurden ausschliesslich mit Hilfe von *Fourier*-Methoden ermittelt. Aus den relativen  $|F|^2$ -Werten von 180 Reflexen wurden zweidimensionale *Patterson*-Projektionen<sup>2)</sup>, sowie ein- und zweidimensionale Schnitte nach *Harker*<sup>3)</sup> berechnet. Dies führte zur Annahme ungefährender Vanadinparameter. Hieraus wurden die Vorzeichen der  $F$ -Werte bestimmt und durch einen Schnitt durch die Elektronendichtefunktion die genauen Parameter aller Atome ermittelt.

Die Auswertung der Intensitäten geschah durch optischen Vergleich der Reflexe, auf Grund der für Kupferstrahlung geltenden Beziehung  $I_\beta : I_{\alpha_1} : I_{\alpha_2} = 1 : 3 : 6$ .

Die Intensitäten der verschiedenen Schichtlinien wurden durch Aufnahmen um eine andere Achse miteinander verknüpft. Die relativen  $|F|^2$ -Werte wurden durch Division durch den Faktor  $(1 + \cos^2 2\theta) / \sin 2\theta$  erhalten. Die Einflüsse von Absorption und Temperatur wurden nicht berücksichtigt. Zur Berechnung der *Fourier*-Reihen stand die auf elektrischem Prinzip aufgebaute Rechenmaschine des Instituts zur Verfügung<sup>4)</sup>.

Fig. 2 zeigt die *Patterson*-Projektionen  $P(u, w)$  und  $P(u, v)$  auf die Ebenen (010) und (001). In  $P(u, v)$  in Fig. 2b sind die Geraden

<sup>1)</sup> Gleiche Achsenbezeichnung wie in Internat. Tab. Bd. I.

<sup>2)</sup> A. L. Patterson, Z. Kr. **90**, 517 (1935).

<sup>3)</sup> D. Harker, J. Chem. Phys. **4**, 381 (1936).

<sup>4)</sup> G. Hägg und T. Laurent, J. Scient. Instr. **23**, 155 (1946).

$[u, 0]$  und  $[u, \frac{1}{2}]$  mit Maxima dicht besetzt, während der Zwischenraum frei ist. Dies bedeutet, dass die  $y$ -Komponente aller interatomaren Vektoren entweder 0 oder  $\frac{1}{2}$  sein muss. Da alle Sauerstoffatome in  $y = 0$  und  $y = \frac{1}{2}$  liegen, müssen sich also auch die Vanadinatome in diesen Ebenen befinden. Andernfalls müssten im leeren Zwischenraum in Fig. 2b Maxima erscheinen, die den Vektoren V—O entsprechen würden. Der Raumgruppe entsprechend, liegen also je 6 Vanadin- und 13 Sauerstoffatome in den Ebenen  $(x0z)$  und  $(x\frac{1}{2}z)$  in identischer Anordnung, wobei die beiden Schichten gegeneinander um  $x = \frac{1}{2}$  verschoben sind. Es genügt also, die Anordnung in  $(x0z)$  festzustellen, um die Struktur zu kennen.

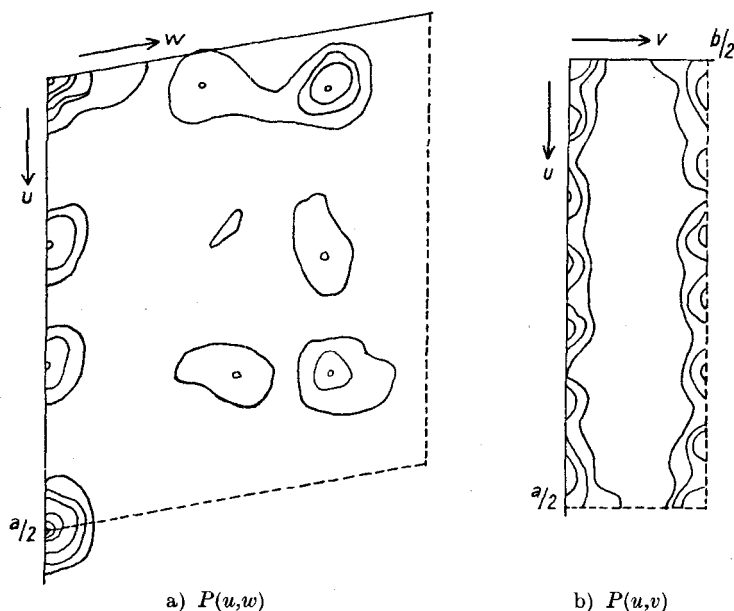


Fig. 2.

Pattersonprojektionen auf (010) und (001). Relative Funktionswerte: Erste Kurve = 10; Äquidistanz der Kurven = 10.

In Fig. 3 ist der *Harkerschnitt*  $P(u0w)$  dargestellt. Er gibt in unserem Falle direkt die Verhältnisse in  $(x0z)$  wieder. Alle Maxima liegen auf den vier Geraden  $[u, 0, 0]$ ,  $[u, 0, 0,19]$ ,  $[u, 0, 0,25]$  und  $[u, 0, 0,38]$ . Wenn die Struktur in Analogie zu  $\text{VO}_2$  und den meisten Molybdän- und Wolframoxyden aus  $\text{MeO}_6$ -Oktaedern aufgebaut wäre, so müsste man Vektoren erwarten, die dem Abstand V—O—V in der Richtung der Oktaederdiagonale entsprechen. In der gleichen Richtung müssten Vektoren V—O auftreten. Die erste Art Vektoren hätte eine Länge von ungefähr 3,7 Å, die zweite die Hälfte dieses Wertes. Die zu den stärksten Maxima in Fig. 3 gehörenden Vektoren A—C und A—H stehen rechtwinklig zueinander und haben die



Länge 3,7 Å. Dieselbe Länge hat auch der Elementarabstand längs der  $b$ -Achse. Für die mittelstarken Maxima  $B$  und  $D$  gelten die gleichen Beziehungen. Ihre Vektoren haben die Länge 1,9 Å. Lage und Intensität der genannten Maxima legen eine oktaedrische Sauerstoffumgebung der Vanadinatome nahe. Von den 3 Oktaederdiagonalen müsste eine parallel zur  $a$ -Achse, eine parallel zur  $b$ -Achse und eine rechtwinklig zu beiden stehen. Ferner können in der Raumgruppe  $C2/m$  die Maxima der  $V-V$  Vektoren nur dann auf den in Fig. 3 auftretenden Geraden parallel zur  $a$ -Achse liegen, wenn sich

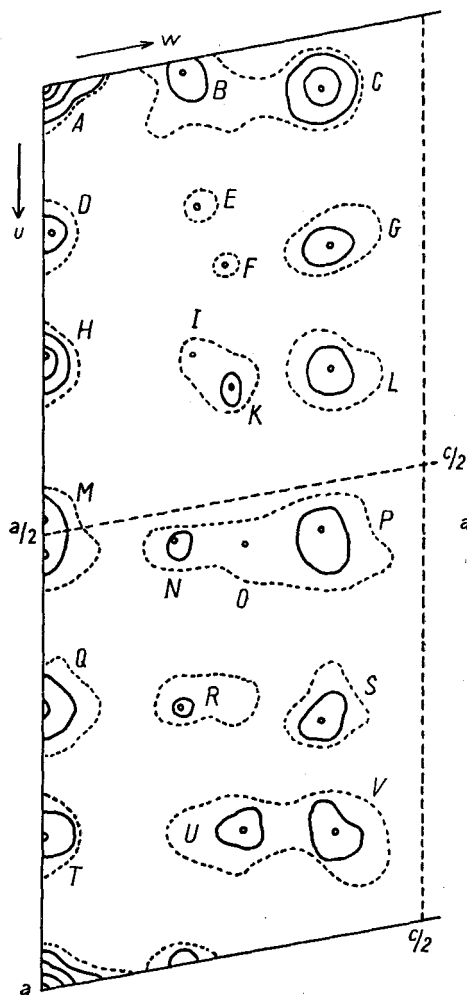


Fig. 3.

Maxima der Funktion  $P(u0w)$ . Vgl. Tab. III.

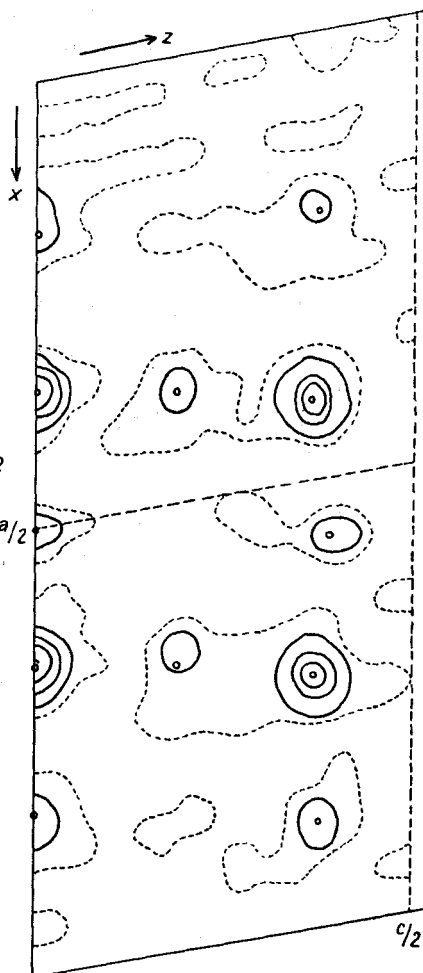


Fig. 4.

Elektronendichte in  $(x0z)$ . Die Zelle ist zentrosymmetrisch zu vervollständigen.

Relative Funktionswerte in beiden Figuren: Punktierter Kurven = 5; erste ausgezogene Kurve = 10; Äquidistanz ausgezogener Kurven = 10.

die Vanadinatome selbst in den Geraden  $[x, 0, 0]$ ,  $[x, 0, 0,37]$  und  $[x, 0, 0,63]$  befinden. Legen wir das in zweizähliger Lage auftretende Sauerstoffatom als Ecke eines Sauerstoffoktaeders noch willkürlich in  $(\frac{1}{2} 0 0)$  fest, so erfüllen folgende Vanadinlagen alle genannten Bedingungen und geben eine gute Übereinstimmung mit  $P(u0w)$ :

$$\begin{array}{ll} V_1 \text{ in } (0,35, 0, 0), & V_2 \text{ in } (0,65, 0, 0) \\ V_3 \text{ in } (0,41, 0, 0,37) & V_4 \text{ in } (0,72, 0, 0,37) \\ V_5 \text{ in } (0,28, 0, 0,63) & V_6 \text{ in } (0,59, 0, 0,63) \end{array}$$

In Tabelle III sind die daraus resultierenden 15 V—V-Vektoren den Maxima in  $P(u0w)$  zugeordnet. Umgibt man die festgelegten Vanadinatome auf die genannte Art mit Sauerstoffatomen, so erscheinen die Maxima  $B, D, G, J, K, M, N, P, R, T$  und  $V$  in Fig. 3, die alle eine relative Höhe zwischen 15 und 22 besitzen, als Summe aller 52 möglichen V—O Vektoren. Das restliche schwache Maximum  $E$  wäre als Summe von 10 0—0 Abständen zu deuten.

Tabelle III.

Vanadinvektoren und Maxima in  $P(u0w)$  Fig. 3.

Maximum	Relat. Höhe	Länge des Vektors	Erzeugende Vektoren
$C$	33	3,7 Å	$V_1-V_3, V_2-V_4, V_1-V_6, V_2-V_5$
$F$	10	3,2 Å	$V_3-V_5$
$H, Q$	27	3,7 Å	$V_1-V_2, V_3-V_4, V_5-V_6$
$L$	19	5,2 Å	$V_1-V_4, V_2-V_6$
$O$	14	6,2 Å	$V_4-V_6$
$S$	19	5,2 Å	$V_1-V_5, V_2-V_3$
$U$	19	3,2 Å	$V_3-V_6, V_4-V_5$

Mit den angenommenen Vanadinparametern wurden nun die Vorzeichen der relativen  $F$ -Werte bestimmt und diese in die Elektronendichtefunktion<sup>1)</sup> eingeführt. Im Schnitt durch die Elektronendichte in der Ebene  $(x0z)$  traten neben den eingeführten Vanadinatomen sofort die Lagen der Sauerstoffatome als kleine Maxima hervor. Durch die Berücksichtigung der Sauerstoffatome und die Einführung genauerer Vanadinparameter wurde bei 10  $F$ -Werten das Vorzeichen gewechselt und eine zweite Elektronendichtekarte für  $(x0z)$  berechnet. Das Resultat ist in Fig. 4 dargestellt. Die hohen Maxima entsprechen den Vanadinatomen, die niedrigen den Sauerstoffatomen. Das aus den gefundenen Lagen konstruierte Diagramm  $P(u0w)$  stimmt mit demjenigen in Fig. 3 vollständig überein.

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. K. Lonsdale, Simplified Structure Factor Tables.

Mit den aus Fig. 4 erhaltenen Parametern lässt sich die Struktur von  $V_{12}O_{26}$  wie folgt beschreiben:

4 $V_I$	in 4(i) mit $x = 0,349$	$z = 0$
4 $V_{II}$	in 4(i) mit $x = 0,409$	$z = 0,369$
4 $V_{III}$	in 4(i) mit $x = 0,719$	$z = 0,369$
2 $O_I$	in 2(b) mit $x = \frac{1}{2}$	$z = 0$
4 $O_{II}$	in 4(i) mit $x = 0,17$	$z = 0$
4 $O_{III}$	in 4(i) mit $x = 0,38$	$z = 0,18$
4 $O_{IV}$	in 4(i) mit $x = 0,68$	$z = 0,18$
4 $O_V$	in 4(i) mit $x = 0,21$	$z = 0,38$
4 $O_{VI}$	in 4(i) mit $x = 0,89$	$z = 0,38$
4 $O_{VII}$	in 4(i) mit $x = 0,57$	$z = 0,40$

In Tabelle IV sind die mit diesen Parametern berechneten  $F$ -Werte mit den beobachteten verglichen.

Fig. 5 zeigt die Projektion der Elementarzelle auf (010). Sie zeigt ein System deformierter Oktaeder mit gemeinsamen Ecken oder Kanten. Im Zentrum der Oktaeder befinden sich die Vanadinatome. Interessant ist, dass in der Zelle Raum für 30 Sauerstoffatome vorhanden wäre, und dass von diesen 30 Plätzen nur 26 ausgenützt werden. Die vier unausgenützten Plätze entsprechen einer vierzähligen Lage 4(i) mit den Parametern  $x = 0,03$  und  $z = 0,18$ . Die

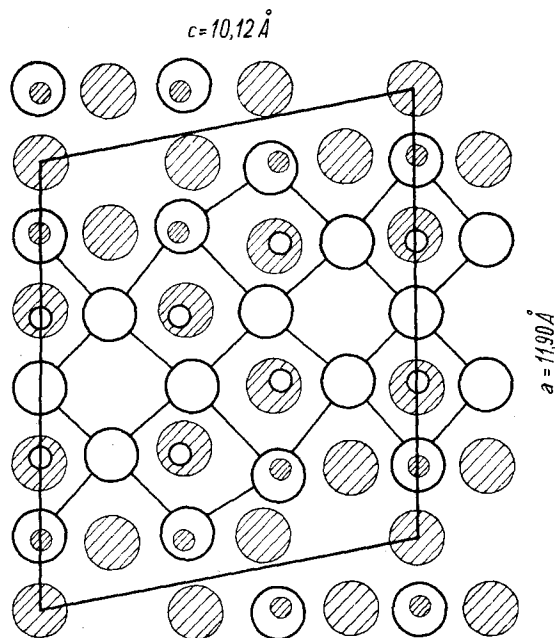


Fig. 5.

Die Struktur von  $V_{12}O_{26}$ , projiziert auf (010). Kleine Kreise = Vanadin, grosse Kreise = Sauerstoff. Weisse Kreise:  $y = 0$ , schraffierte Kreise:  $y = \frac{1}{2}$ .

Tabelle IV.

Vergleich zwischen den Relativwerten von  $|F|_{\text{beob.}}$  und  $F_{\text{ber.}}$ .

$h\ k\ l$	Relativwerte von		$h\ k\ l$	Relativwerte von	
	$ F _{\text{beob.}}$	$F_{\text{ber.}}$		$ F _{\text{beob.}}$	$F_{\text{ber.}}$
0 0 1	2,0	-1,8	2 0 0	7,2	-7,3
0 0 2	3,4	7,5	2 0 1	2,8	1,2
0 0 3	12,2	13,8	2 0 2	3,4	-2,4
0 0 4	4,4	-6,1	2 0 3	1,4	-1,0
0 0 5	15,0	14,4	2 0 4	—	1,6
0 0 6	7,0	6,7	2 0 5	5,2	-3,9
0 0 7	2,0	-2,0	2 0 6	—	-0,6
0 0 8	11,0	9,5	2 0 7	—	0
0 0 9	—	-0,9	2 0 8	2,8	-3,0
0 0 10	2,0	3,2	2 0 9	—	1,3
0 0 11	7,8	8,1	2 0 10	0,5	-1,9
0 0 12	—	-1,4	2 0 11	0,5	-1,8
0 0 13	3,4	4,2	2 0 12	—	1,3
0 2 0	19,4	17,2	2 2 0	4,0	-4,2
0 2 1	1,0	-1,3	2 4 0	—	-2,5
0 2 2	3,0	4,6	3 1 0	4,0	4,9
0 2 3	6,6	9,4	3 3 0	3,4	3,9
0 2 4	1,0	-4,4	4 0 $\overline{12}$	4,0	-3,7
0 2 5	7,8	10,4	4 0 $\overline{11}$	4,0	-3,3
0 2 6	4,2	5,4	4 0 $\overline{10}$	—	1,7
0 2 7	—	-1,8	4 0 $\overline{9}$	6,4	-4,9
0 2 8	6,0	8,3	4 0 $\overline{8}$	—	0
0 2 9	—	-0,7	4 0 $\overline{7}$	—	0
0 2 10	1,0	3,0	4 0 $\overline{6}$	7,5	-5,7
0 2 11	3,0	2,0	4 0 $\overline{5}$	0,5	1,2
0 4 0	9,6	10,3	4 0 $\overline{4}$	5,2	-2,2
0 4 1	—	-0,9	4 0 $\overline{3}$	5,2	-5,3
0 4 2	1,0	2,8	4 0 $\overline{2}$	4,6	2,6
0 4 3	6,6	6,3	4 0 $\overline{1}$	12,0	-10,4
0 4 4	—	-2,9	4 0 0	6,0	-5,6
0 4 5	6,6	7,0	4 0 1	2,0	2,8
0 4 6	1,0	3,8	4 0 2	9,6	-7,5
0 4 7	—	-1,3	4 0 3	—	1,4
1 1 0	4,4	-9,2	4 0 4	1,0	-2,5
1 3 0	4,0	-5,2	4 0 5	8,8	-7,1
2 0 $\overline{12}$	—	-0,4	4 0 6	1,0	2,2
2 0 $\overline{11}$	1,0	-3,2	4 0 7	0,5	-3,2
2 0 $\overline{10}$	—	1,8	4 0 8	5,9	-2,8
2 0 $\overline{9}$	0,5	-1,6	4 0 9	2,2	1,8
2 0 $\overline{8}$	—	-1,2	4 0 10	7,6	-6,4
2 0 $\overline{7}$	—	1,5	4 0 11	1,0	2,2
2 0 $\overline{6}$	4,0	-3,9	4 0 12	—	0
2 0 $\overline{5}$	—	0	4 2 0	2,0	-3,7
2 0 $\overline{4}$	—	0,7	4 4 0	2,0	-2,3
2 0 $\overline{3}$	4,0	-3,6	5 1 0	—	0,2
2 0 $\overline{2}$	2,0	1,7	5 3 0	—	0,1
2 0 $\overline{1}$	4,4	-2,8	6 0 $\overline{11}$	—	2,6

Tabelle IV (Fortsetzung).

$h\ k\ l$	Relativwerte von		$h\ k\ l$	Relativwerte von	
	$ F _{\text{beob.}}$	$F_{\text{ber.}}$		$ F _{\text{beob.}}$	$F_{\text{ber.}}$
6 0 $\overline{10}$	—	-0,7	8 0 11	—	1,0
6 0 $\overline{9}$	6,4	7,1	8 2 0	—	-0,1
6 0 $\overline{8}$	—	-1,2	8 4 0	—	-0,1
6 0 $\overline{7}$	4,0	7,1	9 1 0	—	-1,2
6 0 $\overline{6}$	10,0	9,9	9 3 0	—	0,9
6 0 $\overline{5}$	2,8	-3,7	10 0 $\overline{10}$	5,2	-5,1
6 0 $\overline{4}$	9,4	8,1	10 0 $\overline{9}$	—	0
6 0 $\overline{3}$	4,4	4,1	10 0 $\overline{8}$	—	-0,6
6 0 $\overline{2}$	0,3	-1,9	10 0 $\overline{7}$	6,9	-7,7
6 0 $\overline{1}$	18,3	-16,8	10 0 $\overline{6}$	0,5	1,2
6 0 0	1,0	-0,5	10 0 $\overline{5}$	2,8	-5,6
6 0 1	2,0	2,8	10 0 $\overline{4}$	1,0	-4,8
6 0 2	12,1	9,3	10 0 $\overline{3}$	1,0	2,2
6 0 3	2,8	-4,4	10 0 $\overline{2}$	7,5	-7,3
6 0 4	14,1	9,8	10 0 $\overline{1}$	1,0	-3,6
6 0 5	5,7	5,2	10 0 0	0,5	1,8
6 0 6	0,5	-1,9	10 0 1	6,4	-7,4
6 0 7	6,4	7,7	10 0 2	—	1,3
6 0 8	—	-0,8	10 0 3	0,3	-2,0
6 0 9	1,0	3,5	10 0 4	6,6	-7,6
6 0 10	7,0	6,9	10 0 5	1,0	2,3
6 0 11	—	-1,5	10 0 6	0,5	-3,6
6 2 0	—	-0,6	10 0 7	6,3	-2,3
6 4 0	—	-0,5	10 0 8	0,3	2,2
7 1 0	2,0	1,7	10 2 0	—	1,2
7 3 0	—	1,2	10 4 0	—	1,0
8 0 $\overline{11}$	—	1,0	11 1 0	—	1,0
8 0 $\overline{10}$	—	0	11 3 0	—	0,8
8 0 $\overline{9}$	—	1,0	12 0 $\overline{5}$	2,0	3,4
8 0 $\overline{8}$	—	0	12 0 $\overline{4}$	—	1,2
8 0 $\overline{7}$	—	1,0	12 0 $\overline{3}$	—	0,3
8 0 $\overline{6}$	—	0	12 0 $\overline{2}$	2,6	3,4
8 0 $\overline{5}$	—	0	12 0 $\overline{1}$	—	-0,8
8 0 $\overline{4}$	0,5	1,2	12 0 0	—	1,0
8 0 $\overline{3}$	—	0	12 0 1	1,0	1,8
8 0 $\overline{2}$	0,5	1,0	12 0 2	0,3	-2,4
8 0 $\overline{1}$	2,0	1,5	12 0 3	2,0	4,3
8 0 0	—	0	12 0 4	—	2,0
8 0 1	—	0	12 2 0	—	0,5
8 0 2	—	0	13 1 0	6,0	-4,8
8 0 3	—	0,5	13 3 0	4,0	-4,2
8 0 4	1,0	1,4	14 0 $\overline{5}$	2,0	3,5
8 0 5	—	0	14 0 $\overline{4}$	0,3	-0,6
8 0 6	0,5	0,9	14 0 $\overline{3}$	1,0	2,4
8 0 7	—	0	14 0 $\overline{2}$	3,2	3,6
8 0 8	—	0,7	14 0 $\overline{1}$	0,5	-0,9
8 0 9	—	0,9	14 0 0	2,0	1,6
8 0 10	—	0	14 0 1	0,5	0,9

Abstände V—V betragen über gemeinsame Oktaederecken überall 3,67 Å, über gemeinsame Kanten 3,25 Å. Für V—O findet man je nach Umgebung 1,85 bis 2,50 Å, für O—O als Oktaederkanten 2,7 bis 3,3 Å. Das Modell lässt ebenfalls die beobachtete Spaltbarkeit nach (001) verstehen. Diese macht sich besonders beim Herstellen der Präparate für die Fokussierungskamera bemerkbar, indem die Pulveraufnahmen infolge der Orientierungseffekte Linienintensitäten zeigen, die von denjenigen der Einkristallreflexe stark abweichen.

Die Struktur zeigt durch ihren Aufbau aus  $\text{MeO}_6$ -Oktaedern und die Verknüpfung derselben eine grosse Ähnlichkeit mit den beiden Molybdänoxyden  $\beta$  und  $\beta'$ <sup>1)</sup>, deren Strukturen von A. Magnéli kürzlich bestimmt wurden<sup>2)</sup>.

### Zusammenfassung.

Das System Vanadin—Sauerstoff wurde zwischen  $\text{VO}_2$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$  einer erneuten Prüfung unterzogen. Mit Hilfe von Pulver- und Einkrystallaufnahmen wurde ein Oxyd der Zusammensetzung  $\text{VO}_{2,17}$  aufgefunden. Seine Krystallstruktur wurde durch ausschliessliche Verwendung von *Fourier*methoden vollständig bestimmt. Die Elementarzelle ist monoklin und hat die Dimensionen  $a = 11,90 \text{ Å}$ ,  $b = 3,67 \text{ Å}$ ,  $c = 10,12 \text{ Å}$  und  $\beta = 100^\circ 52'$ . Der Zellinhalt entspricht der Formel  $\text{V}_{12}\text{O}_{26}$ . Die Raumgruppe ist  $\text{C}_{2h}^3 - C 2/m$ . Jedes Vanadinatom ist oktaedrisch von Sauerstoff umgeben. Die einzelnen Oktaeder sind teils durch gemeinsame Ecken, teils durch gemeinsame Kanten verknüpft.

Die Ausführung dieser Arbeit wurde ermöglicht durch ein Stipendium der schweizerischen *Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie*. Dem Stiftungsrate, sowie Herrn Prof. Dr. G. Hägg, Uppsala, der die Arbeit anregte und in dessen Institut sie ausgeführt wurde, sei für ihre Unterstützung bestens gedankt.

Universität Uppsala, Schweden, Chemisches Institut.

---

<sup>1)</sup> Vgl. Fussnote 2, S. 9.

<sup>2)</sup> A. Magnéli, unveröffentlichte Arbeit.