

Die Kristallstruktur des Vanadinpentoxyds.

Von J. A. A. Ketelaar in Leiden.

Da bis jetzt über die Kristallstruktur der Pentoxyde nichts bekannt war, erschien vom kristallchemischen Standpunkte eine Untersuchung dieser Verbindungen erwünscht. Dabei war die Struktur des Vanadinpentoxyds von besonderem Interesse wegen der merkwürdigen Eigenschaften seiner Hydrosol, welche durch die stäbchenförmige Gestalt der kolloidalen Teilchen hervorgerufen werden. Über die anschließende Untersuchung der Struktur des Niob- und Tantalpentoxyds wird nächstens berichtet werden.

Bestimmung des Elementarkörpers.

Das Vanadinpentoxyd kristallisiert aus der Schmelze in der Form langer rhombischer Nadeln, von stark länglich rechteckigem Querschnitt. Ungeachtet der geringen Dicke dieser Kristalle war es möglich, Drehaufnahmen um die drei Hauptachsen unter Verwendung von CrK_{α} - und CuK_{α} -Strahlung zu erhalten (Tab. I und II). Auch Pulveraufnahmen mit CrK_{α} - und CuK_{α} -Strahlung¹⁾, im letzten Fall unter Benutzung einer Nickelfolie auf dem Film zur Absorption der angeregten Vanadinstrahlung, wurden hergestellt (Tab. IV).

Als Ausgangsmaterial stand ein Präparat »zur Analyse« von Riedel-de Haen zur Verfügung. Für die Abmessungen des rhombischen Elementarkörpers wurde gefunden:

$$\begin{aligned} a &= 11,48 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ b &= 4,36 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ c &= 3,55 \pm 0,005 \text{ \AA} . \end{aligned}$$

Aus diesen Zahlen wird das Achsenverhältnis zu $a:b:c = 1:0,380:0,310$ berechnet, während aus den goniometrischen Messungen Nordenskjöld's²⁾ in unserer Achsenwahl $a:b:c = 1:0,383:3 \times 0,320$ hervorgeht.

Für die Zahl der Moleküle V_2O_5 im Elementarkörper wird mit der pyknometrischen Dichte $d = 3,32^3)$ gefunden: $Z = 1,97 \cong 2$. Für die röntgenographische Dichte wird mit $Z = 2$ dann $d_{r\ddot{o}} = 3,37$, für das Molvolumen $MV = 53,9$ berechnet.

1) Tabellen der Drehaufnahme um [010], sowie der Pulveraufnahme mit CuK_{α} -Strahlung sind hier weggelassen worden; diese stimmen vollkommen mit den übrigen Diagrammen überein.

2) Nordenskjöld, Ann. Physik **112** (1861) 160.

3) Biltz, Volumchemie.

Als *c*-Richtung wurde in obenstehender Beschreibung des Elementarkörpers die Richtung parallel der Kristallnadelachse, als *b*-Richtung die Richtung parallel der geringsten Dicke der Kristalle gewählt. Parallel der Fläche (010), der vorherrschenden Seitenfläche der Nadeln, ist die Spaltbarkeit vollkommen. Auch entlang (100) besitzt der V_2O_5 -Kristall deutliche Spaltbarkeit, parallel (001) ist diese jedoch gering.

Bestimmung der Raumgruppe.

Als systematische Auslöschung wurde nur beobachtet das Fehlen der Reflexionen $h0l$ mit $h + l \neq 2p$. Es kommen somit von den Raumgruppen des rhombischen Systems nur in Betracht $C_{2v}^{1,7}$, $D_2^{1,2,3}$ und $D_{2h}^{1,13}$, wobei in D_2^3 und D_{2h}^{13} die *b*- und *c*-Achse in der Beschreibung der »Internationalen Strukturtabellen« zur Transformation in die von uns gewählte Achsenbezeichnung zu vertauschen sind. Die erwähnte Auslöschung ist charakteristisch für die Raumgruppen C_{2v}^7 und D_{2h}^{13}).

Der Elementarkörper enthält zwei Moleküle V_2O_5 , also 4 Vanadium- und 10 Sauerstoffatome. Für die Metallatome kommen entweder eine vierzählige oder zwei zweizählige Punktlagen in Frage; für die Sauerstoffatome die Kombinationen vier- und zweizähliger Punktlagen. In den Raumgruppen C_{2v}^1 , D_2^1 und D_{2h}^1 sind außerdem noch einzählige Punktlagen vorhanden. Weil die Sauerstoffatome den Metallatomen in Streuvermögen bedeutend nachstehen, wird im allgemeinen der Einfluß der letzteren auf die Intensität der Reflexionen überwiegen.

Eine Betrachtung der Punktlagen in den Raumgruppen C_{2v}^1 , D_2^1 und D_{2h}^1 zuerst für die Metallatome, ergibt, daß es unmöglich ist, die sehr charakteristische Auslöschung sämtlicher Reflexionen $h00$ mit $h \neq 2p$ und die gleichzeitige Anwesenheit der Reflexionen $h0l$ und $hk0$ mit $h \neq 2p$ (beispielweise 700 abw., jedoch 710 st. und 701 ms.) mittels der in diesen Raumgruppen möglichen Anordnungen, auch nicht unter Berücksichtigung möglicher Anordnungen von O-Atomen, einigermaßen richtig zu erklären. In der Raumgruppe D_2^2 ergeben sich die gleichen Schwierigkeiten für die Reflexionen $h00$ und $hk0$ mit $h \neq 2p$ wie oben erwähnt. Auch eine Vertauschung der *a*- und *c*-Richtung in der Beschreibung der »Internationalen Tabellen« ergibt keine Möglichkeit, zu einer befriedigenden Anordnung zu gelangen, weil es dann nicht möglich ist, das Vorkommen von z. B. 011 und 021 zusammen mit dem Fehlen von 001 zu erklären.

Es bleibt also nur die Raumgruppe D_{2h}^{13} ($Pmmn$) mit den Untergruppen C_{2v}^7 (Pmn) und D_2^3 ($P2_12_12$).

1) Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen. Berlin 1935.

Wie schon erwähnt, ist es notwendig, die b - und c -Achse in der Beschreibung in den »Internationalen Tabellen« für die Raumgruppen D_2^3 und D_{2h}^{13} zu vertauschen. Weiterhin lassen sich die Anordnungen der Gruppe D_{2h}^{13} leicht als Spezialfälle von denen in D_2^3 (und in C_{2v}^7) auffassen, wodurch eine gesonderte Betrachtung sich erübrigt.

Die zwei- und vierzähligen Punktlagen in diesen Raumgruppen sind mit unserer Achsenwahl:

$$\begin{array}{ll} 2(a): & 0u0 \quad \frac{1}{2}\bar{u}\frac{1}{2} \\ 4(c): & xyz \quad \frac{1}{2}+x \quad \bar{y} \quad \frac{1}{2}-z \\ & \bar{x}y\bar{z} \quad \frac{1}{2}-x \quad \bar{y} \quad \frac{1}{2}+z. \end{array} \quad \begin{array}{l} 2(b): \quad 0u\frac{1}{2} \quad \frac{1}{2}\bar{u}0. \end{array}$$

Die Strukturformeln dieser Punktlagen sind:

$$\begin{array}{l} h+l=2p: \quad 2(a) \text{ bzw. } 2(b) \quad S = 2 \cos 2\pi uk \text{ bzw. } S = (-1)^l 2 \cos 2\pi uk \\ \quad \quad \quad 4(c) \quad S = 4 \cos 2\pi hx \cos 2\pi ky \cos 2\pi zl + 4i \sin 2\pi hx \sin 2\pi ky \sin 2\pi zl \\ h+l \neq 2p: \quad 2(a) \text{ bzw. } 2(b) \quad S = 2 \sin 2\pi uk \text{ bzw. } S = (-1)^l 2 \sin 2\pi uk \\ \quad \quad \quad 4(c) \quad S = 4 \sin 2\pi hx \cos 2\pi ky \sin 2\pi zl + 4i \cos 2\pi hx \sin 2\pi ky \cos 2\pi zl \end{array}$$

Die Punktlagen 4(e) und 4(f) in D_{2h}^{13} entstehen aus der Punktlage 4(c) in D_2^3 , falls $x=0$ (oder $\frac{1}{2}$) bzw. $z=0$ (oder $\frac{1}{2}$). Die parameterfreien Punktlagen 4(c) und 4(d) in D_{2h}^{13} sind auch in 4(c) in D_2^3 enthalten; diese sind jedoch gleich auszuschließen. Die 8-zählige Punktlage 8 (g) in D_{2h}^{13} ist als eine Kombination zweier Punktlagen 4(c) in D_2^3 mit $x' = -x$, $y' = -y$, $z' = -z$ zu betrachten.

Für die Metallatome kommt, weil die zweizähligen Punktlagen keinen Parameter in der a -Richtung besitzen und die Intensitäten gerade in charakteristischer Weise von dem h -Index abhängen, nur eine vierzählige Punktlage in Betracht. Die Sauerstoffatome werden zwei vierzählige und eine zweizählige Punktlage einnehmen. Die Kombination von drei oder von fünf zweizähligen Punktlagen ist nicht nur wegen der Unmöglichkeit, die Intensitäten in diesem Fall richtig zu berechnen, sondern auch wegen des Umstandes, daß dann der Abstand zweier O -Atome weniger als $1,78 \text{ \AA}$ betragen würde, auszuschließen. Das vollständige Fehlen der 5. Zone um $[100]$ zwingt zur Annahme, daß nicht nur $\cos 10\pi x_m$ einen geringen Wert besitzt, sondern, weil in diesem Fall $\sin 10\pi x_m$ gerade seinen Maximalwert erreichen würde, ebenfalls z einen Wert sehr nahe an 0 oder an $\frac{1}{2}$ besäße (mit x_m , y_m und z_m sind die Parameter der Metallatome bezeichnet worden). Auch das Fehlen der Reflexionen $h0l$ mit $h+l \neq 2p$ zwingt zur Annahme, daß sämtliche c -Parameter den rationalen Werten 0 oder $\frac{1}{2}$ sehr nahe liegen. Eine solche Anordnung ohne Parameter in der c -Richtung wäre jedoch nicht in Übereinstimmung mit der Beobachtung. So ist z. B. die Intensitätsfolge $320 > 322 < 324$ und $004 \ll 002$ und auch $011 > 013$ usw. nicht in Einklang mit dem Fehlen

eines Parameters in der c -Richtung zu bringen. Es wurden ausgedehnte Rechnungen ausgeführt, zur Prüfung der Möglichkeit, ob es vielleicht gelänge, mit geringen Abweichungen von den rationalen Werten einerseits die Intensitätsfolge der Reflexionen mit verschiedenem l -Index und andererseits die Intensitäten der Reflexionen $5kl$ und $h0l$ mit $h+l \neq 2p$ in Übereinstimmung mit dem vollständigen Fehlen dieser Reflexionen zu bringen. Es gelang jedoch nicht, eine befriedigende Übereinstimmung zu erhalten. Auf ganz analogem Wege, wie unten im Abschnitt über die Raumgruppe C_{2v}^7 , wurden die Werte der x - und y -Parameter auf denselben Gebieten wie dort eingeschränkt, und auch für die z -Parameter gelangt man zu analogen Möglichkeiten, nl. $z_m = 0,02$, $z_1 = 0,90$ und $z_2 = 0,46$. Diese Anordnung ist der noch zu besprechenden in C_{2v}^7 durchaus ähnlich; sie ergibt jedoch nicht die richtigen Intensitäten für die

Reflexionen $5kl$ und $h0l$ für $h+l \neq 2p$. Die berechnete Intensität z. B. der Reflexionen 512 und 302 würde verlangen, daß diese Reflexionen im Gegensatz zum experimentellen Befund beobachtet sein sollten. Weil so die Versuche, in den Raumgruppen D_2^3 und D_{2h}^{13} eine Anordnung zu finden, welche dem beobachteten Intensitätsverhältnis gerecht wird, fehlschlagen, bleibt nur die Möglichkeit einer Struktur in der hemimorphen Klasse, in C_{2v}^7 , übrig.

Für die hemimorphe Symmetrie des V_2O_5 spricht der Umstand, daß, obgleich die meisten Kristalle nur von Pinakoidflächen begrenzt sind, es manche gibt, welche an dem einen Ende von Flächen, z. B. $h0l$, begrenzt sind, das andere Ende dieser Kristalle wurde dann jedoch immer von dem Pinakoid 001 gebildet. Es gelangte niemals ein Kristall zur Beobachtung, welcher an beiden Enden zugespitzt war. Auch wurde unter dem Mikroskop ein Unterschied der Lösungsgeschwindigkeit beider Pole der c -Achse in verdünnter Lauge beobachtet. Wegen der geringen Ausdehnung der

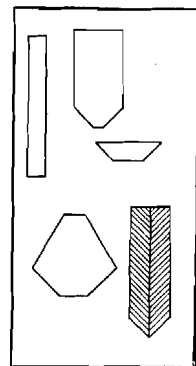


Fig. 1. Ätzfiguren auf der Fläche 010 des Vanadipentoxyds, hervorgerufen durch die Einwirkung von Natronlauge.

Kriställchen war eine Prüfung auf Pyroelektrizität nicht möglich. Durch Einwirkung von verdünnter Natronlauge war es möglich, Ätzfiguren hervorzurufen. Die Mehrzahl dieser Figuren auf die Fläche 010 war rechteckig (Fig. 1 links oben), es gab jedoch auch manche, welche auf die hemimorphe Symmetrie des V_2O_5 hinwiesen.

C_{2v}^7 . Diese Raumgruppe enthält eine zweizählige und eine vierzählige Punktlage:

$$2(a): 0uv, \quad \frac{1}{2}\bar{u}\frac{1}{2}|v.$$

$$4(b): xyz, \quad \bar{x}yz, \quad \frac{1}{2} - x\bar{y}\frac{1}{2} + z, \quad \frac{1}{2} + x\bar{y}\frac{1}{2} | z.$$

Die Strukturfaktoren sind:

$$h+l=2p \begin{cases} 2(a): S = 2e^{2\pi i vl} \cos 2\pi uk \\ 4(b): S = 4e^{2\pi izl} \cos 2\pi xh \cos 2\pi yk \end{cases} \quad h+l \neq 2p \begin{cases} S = 2e^{2\pi i vl} \sin 2\pi uk \\ S = 4e^{2\pi izl} \cos 2\pi xh \\ \sin 2\pi yk \end{cases}$$

Wegen des Fehlens eines Parameters in der a -Richtung kommen die zweizähligen Punktlagen für die Metallatome nicht in Betracht. Für die Sauerstoffatome kämen die Kombinationen zweier vierzähliger und einer zweizähligen oder die einer vierzähligen und dreier zweizähliger Punktlagen in Frage. Letztere Möglichkeit ergibt jedoch keine befriedigende Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Intensitätsverhältnissen; insbesondere gelingt es nicht, die Verhältnisse $400 \gg 410$ und $010 \gg 410$ richtig zu berechnen.

Ein Parameter in der c -Richtung kann willkürlich gewählt werden; wir werden den z -Parameter der Metallatome $z_m = 0$ setzen. Wenn die sonstigen Parameter noch unbestimmt sind, brauchen wir die drei x -Parameter nur im Gebiet $0-0,25$ zu untersuchen. Aus dem beobachteten Hervortreten der 3., 7. und 13. Zone um die a -Achse, dem Fehlen der 5. Zone und der geringen Intensität der 2. Zone um diese Achse folgt für x ein Wert nahe an $0,15$. Für y_m ergibt eine Diskussion u. a. der Intensität der Reflexionen $0k0$ einen Wert $y_m = 0,08-0,10$ (auch der y -Parameter der Metallatome darf im Gebiet $0-0,25$ gewählt werden, solange die Parameter der Sauerstoffatome noch als unbestimmt betrachtet werden können). Eine Betrachtung der Intensitäten $h00$, $h0k$ und $hk0$ ergibt für die beiden x -Parameter der vierzähligen Sauerstoff-Punktlagen, daß entweder beide im Gebiet $0,12-0,17$, oder einer zwischen $0,12-0,17$ und einer im Gebiet $0,18-0,23$ liegen werden. Die erste dieser beiden Möglichkeiten würde wegen der sehr geringen Intensität von 410 verlangen, daß $\cos 2\pi y_1$ und $\cos 2\pi y_2$ beide groß und negativ seien, weil die Metallatome an sich für diese Reflexion einen beträchtlichen Beitrag zum Strukturfaktor liefern. Dann läßt sich aber der sehr große Intensitätsunterschied $010 \gg 410$ nicht richtig berechnen. Die beiden x -Parameter werden also die Werte $0,12-0,17$ und $0,18-0,23$ besitzen.

Aus der Betrachtung von Reflexionen mit höheren h -Indizes lassen sich diese Bereiche einschränken auf $x_1 = 0,14-0,165$ und $x_2 = 0,185-0,21$.

Für die Bestimmung der z -Parameter sei u. a. die Reflexion 704 , Intensität: st. herangezogen, woraus folgt $z_1 = 0,85-0,15$ und $z_2 = 0,35-0,65$. Wegen 002 st. und der geringen Intensität von 004 beschränken sich

diese auf $z_1 = \pm (0,04-0,13)$, $z_2 = \pm (0,37-0,46)$ und wegen $033 < 034$, 403 ss., usw. auf $z_1 = \pm (0,07-0,11)$ und $z_2 = \pm (0,42-0,46)$.

Für die Werte der y -Parameter wird gefunden, daß diese sich u. a. wegen 410 abwesend und 010 st. auf die Gebiete $y_1 = 0,35-0,65$ und $y_2 = 0,85-0,15$ einengen lassen. Wegen z. B. 110 m. kommen nur in Frage $y_1 = 0,35-0,47$ und $y_2 = 0,03-0,15$, und weiter lassen sich diese Gebiete u. a. wegen 020 st, 040 s auf $y_1 = 0,44-0,47$ und $y_2 = 0,03-0,06$ einschränken.

Es bleiben noch die beiden Parameter der zweizähligen Punktlagen zu bestimmen. Wegen der beobachteten bedeutenden Intensitäten von 110 und 101 kommen für u und v nur in Betracht $u = 0,05-0,45$, $v = 0,80-0,20$, was sich wegen 410 abw., 002 st, und 004 s, auf $u = 0,05-0,25$ und $v = \pm (0,05-0,20)$ beschränkt. Wegen 430 m, 220 ss usw. kommt nur in Frage $u = 0,05-0,15$.

Der einzige, noch unbestimmte Punkt betrifft das Vorzeichen der Parameter in der c -Richtung (z_1 , z_2 und v). Von den vier Möglichkeiten der Zeichenwahl kommen wegen der sehr geringen Intensität von 202 und 212 nur in Betracht:

$$\begin{array}{ll} \text{(I)} \quad z_1 = - (0,07 - 0,11) & \text{(II)} \quad z_1 = + (0,07 - 0,11) \\ \quad \quad z_2 = + (0,42 - 0,46) & \quad \quad z_2 = + (0,42 - 0,46) \\ \quad \quad v = - (0,05 - 0,20) & \quad \quad v = - (0,05 - 0,20) \end{array}$$

Die zweite Möglichkeit steht jedoch z. B. in Widerspruch mit dem, auch auf dem Pulverdiagramm beobachteten Intensitätsverhältnis $022 > 122$.

Nachdem in der oben kurz angegebenen Weise die 10 Parameter der Struktur des Vanadinpentoxyds auf rein röntgenographischen Wege auf ein enges Gebiet eingeschränkt waren, wurde durch wiederholte Berechnung der Intensitäten vieler Reflexionen für eine große Anzahl Parameterkombinationen innerhalb der oben angegebenen Gebiete festgestellt, daß der beste Anschluß zwischen berechneten und beobachteten Intensitäten mit untenstehender Parameterkombination erhalten wird,

$$\begin{array}{llll} x_m = 0,148 \pm 0,003 & x_1 = 0,148 \pm 0,005 & x_2 = 0,20 \pm 0,005 & \\ y_m = 0,097 \pm 0,003 & y_1 = 0,45 \pm 0,04 & y_2 = 0,03 \pm 0,04 & u = 0,08 \pm 0,02 \\ (z_m = 0) & z_1 = 0,92 \pm 0,02 & z_2 = 0,46 \pm 0,02 & v = 0,89 \pm 0,03 \end{array}$$

Mit dieser Parameterkombination sind die Intensitäten, aufgeführt in den Tab. I, II und IV, berechnet worden unter Verwendung der Formeln:

$$\text{Drehdiagramm: } I \sim \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta} \cdot \frac{\cos \theta}{\sqrt{\cos^2 \varphi - \sin^2 \theta}} \cdot p' \cdot S^2$$

(φ = Winkel zwischen Reflexionsfläche und Drehachse, p' = Flächenhäufigkeitsfaktor).

$$\text{Pulverdiagramm: } I \sim \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \cdot A \cdot e^{-B \sin^2 \theta} \cdot p \cdot S^2$$

(A = Absorptionsfaktor¹⁾).

1) A = Absorptionsfaktor, berechnet nach Rusterholz, Z. Physik 63 (1930) 1.

Bei dem Vergleich zwischen berechneten¹⁾ und beobachteten Intensitäten in den Tab. I und II der Drehdiagramme mit CuK_α ist auf den starken Einfluß der Absorption und deswegen auf die äußere Form des Kristallstücks zu achten. Die verwendeten Kristalle sind ausschließlich von Pinakoidflächen begrenzt, und zwar sind die Pinakoide 010 am größten, während, indem die Kristalle lang und dünn sind, die Fläche 001 die geringste Ausdehnung besitzt. Mit A wird die Länge in der Richtung der a -Achse usw. angegeben. Wegen der ungünstigen Form $A = 0,5$ mm, $B = 0,17$ mm, $c = 2,25$ mm ist dieser Einfluß besonders bei der Aufnahme um [100] (Tab. II) sehr stark. Es sind in dieser Tabelle deshalb nur die Werte von $p'S^2$ aufgenommen. Reflexionen von Flächen, welche nur einen kleinen Winkel mit der Fläche 010, der hervortretenden Begrenzungsfläche, einschließen, sind stark bevorzugt gegenüber solchen, welche parallel oder ungefähr parallel, mit 001, der Begrenzungsfläche der geringsten Ausdehnung verlaufen. Die Intensitätsfolge der Reflexionen hkl verschiedener Zonen mit gleichen Indizes k und l wird von der Absorption weniger und jedenfalls übersichtlicher beeinflusst, indem nur eine Schwächung höherer Zonen eintritt. In Tab. II sind die Reflexionen $0kl$ mit a , b oder c vermerkt, wobei mit a solche Reflexionen, bei welchen der Röntgenstrahl durch ein und dieselbe Fläche 010 ein- und austritt, bezeichnet sind; diese sind also bevorzugt gegenüber den Reflexionen der Kategorie c , wo zwar der Strahl durch dieselbe Fläche eintritt und wieder austritt, jedoch ist dieses hier die Fläche 001. Die Reflexionen, angedeutet durch b sind solche, wo der Strahl immer den Kristall zu durchqueren hat, indem der Röntgenstrahl nicht durch dieselbe Begrenzungsfläche des Kristalls austritt, durch welche er eingetreten ist. Wegen der starken Absorption wird diese Gruppe b am stärksten geschwächt werden. Wenn α den spitzen Winkel der reflektierenden Fläche mit der Begrenzungsfläche 010 ist, so sind die Merkmale der drei Gruppen a , b und c :

$$a: \alpha < \theta; \quad b: \alpha > \theta \text{ und } < 90 - \theta; \quad c: \alpha > 90 - \theta.$$

Bei der Drehaufnahme um [001] (Tab. I) fällt dieser Einfluß der Absorption wegen der günstigeren Gestalt des Kristallstücks weniger ins Gewicht.

1) Für das Streuvermögen sind die Angaben in den Intern. Tabellen für V und O^{2-} verwendet; bei der Intensitätsberechnung der Diagramme mit CrK_α -Strahlung (Tab. IV) ist von den dort gegebenen Zahlen ein Betrag von zwei Einheiten pro Atom in Abzug gebracht, um der Tatsache, daß die CrK_α -Strahlung an der langwelligen Seite der K -Absorptionskante des Vanadiums liegt, Rechnung zu tragen.

Tabelle I. Drehdiagramm von V_2O_5 um $[001]$. CuK_α -Strahlung.
Kameraradius 2,87 cm.

Abstand in mm gefunden ¹⁾	$10^3 \sin^2 \theta$ gef.	$10^3 \sin^2 \theta$ berechnet	$h k l^2$	Intensität	
				berechnet	beob.
Äquator					
8,0	18	18	200		ms
10,2	31	31	040		st
11,1	37	35	140		m
13,0	50	49	240		s
15,7	73	71, 72	310, 400	390 + 390 =	780 sst
—	—	103	440		20 —
20,8	126	125	020		295 ms
21,1	129	129	120		215 ms ⁻
—	—	143, 143	220, 540	46 + 2 =	48 —
24,0	165	162, 165	600, 320	335 + 200 =	535 st
26,2	194	193, 197	610, 420	140 + 40 =	180 m
—	—	237	520		8 —
30,2	253	251	710		110 ms ⁺
—	—	281	030		5 —
32,4	287	285, 287, 287	130, 620, 800	165 + 64 + 18 =	247 mst
—	—	299	230		1 —
34,3	318	318, 321	810, 330	6 + 210 =	216 mst
36,1	347	345	720		114 ms
36,5	354	353	430		28 ss
—	—	393, 395	530, 940	1 + 8 =	9 —
—	—	418	820		1 —
—	—	443	630		5 —
42,1	449	449	10,00		48 s
—	—	480	10,10		11 —
—	—	489	920		9 —
44,9	498	500, 501, 504	040, 730	20 + 150 =	170 m
45,4	507	504	140		18 sss
—	—	518	240		0 —
47,2	538	540	340		20 sss
49,1	571	572, 574, 575	440, 10,20, 11,10	40 + 7 + 16 =	63 ms
—	—	578	830		8 —
—	—	612	540		4 —
53,6	648	645, 647	930, 12,00	15 + 1 =	16 ss
54,5	662	662	640		31 s ⁻
55,1	672	669	11,20		23 ss
—	—	678	12,10		0 —

1) Horizontalabstand (korrigiert).

2) Reflexionen $h0l$ mit $h + l \neq 2p$, welche in C_{2v}^7 systematisch ausgelöst sind und in Übereinstimmung damit auch nicht beobachtet werden, sind fortgelassen.

Tabelle I (Fortsetzung).

Abstand in mm gefunden	$10^3 \sin^2 \theta$ gef.	$10^3 \sin^2 \theta$ berechnet	hkl	Intensität	
				berechnet	beob.
Äquator					
57,9	718	720	740		18 ss
58,8	731	730	10,30		41 s ⁺
—	—	772	12,20		2 —
62,0	779	780	050		62 ms
—	—	784	150		13 —
63,0	794	791, 797, 798	13,10, 840, 250	47 + 27 + 0 = 74	ms
—	—	820	350		18 —
65,2	824	825	11,30		64 ms
67,2	850	852	450		105 m
—	—	864	940		1 —
70,0	883	881, 885	14,00, 13,20	150 + 110 = 260	mst
—	—	892	550		8 —
73,0	914	912	14,10		115 s
—	—	938	12,30		10 —
76,4	945	942	650		180 m
77,0	949	949	10,40		200 m ⁺

1ste-Zone Höhe $h = 1,40$ cm.

3,3	50	51	101		3000 sst
10,6	79	78	011		380 m
11,2	81	82	111		140 ss
12,1	87	87	301		390 m ⁺
—	—	96	211		27 —
16,6	114	118	311		90 sss
19,5	148	150	411		168 ms
—	—	159	501		18 —
21,6	170	172	021		149 ms
22,2	176	176	121		53 ss
—	—	190, 190	221, 511	6 + 18 = 24	—
—	—	212	321		23 —
27,6	242	240, 244	611, 421	87 + 125 = 212	ms
29,5	266	267	701		300 mst
—	—	284	521		12 —
31,7	297	298	711		168 ms
33,6	324	328	031		118 ms
34,5	336	332, 334	131, 621	15 + 86 = 101	s
—	—	346	231		4 —
36,3	366	365, 368	811, 331	14 + 50 = 64	ms
38,0	390	392	721		84 s
38,5	398	400	431		123 ms
—	—	411	901		43 —

Tabelle I (Fortsetzung).

Abstand in mm gefunden	$10^3 \sin^2 \theta$ gef.	$10^3 \sin^2 \theta$ berechnet	hkl	Intensität	
				berechnet	beob.
1ste-Zone Höhe $h = 4,40$ cm.					
—	—	440, 442	531, 911	2 + 15 =	17 —
—	—	465	821		28 —
44,3	490	490	631		97 ms ⁻
46,6	525	527	10,11		48 s
—	—	536	921		7 —
48,2	548	547, 548, 551	041, 731, 1.1	9 + 6 + 31 =	46 s
—	—	565	241		1 —
50,5	587	587, 591	341, 11,01	39 + 67 =	106 ms ⁺
52,7	622	619, 621, 622	441, 10,21, 11,11	18+87+24 =	129 ms
—	—	625	831		45 —
—	—	659	541		3 —
—	—	692, 694	931		1 —
—	—	709	641		20 —
—	—	716	11,21		17 —
—	—	735	12,11		3 —
62,5	766	767	741		54 s
63,4	778	777	10,31		190 m
66,0	804	807	13,01		145 ms
—	—	819	12,21		10 —
—	—	827	051		25 —
68,2	829	831	151		109 ms
68,8	837	838	13,11		135 ms
—	—	844, 845	841, 251	26 + 0 =	26 —
71,8	865	867	351		220 st
—	—	872	11,31		10 —
—	—	899	451		20 —
77,2	910	911	941		36 s
80,3	929	932	13,21		185 m
—	—	939	551		8 —

2te-Zone Höhe $h = 4,97$ cm.

8,4	262	258, 259	312, 402	590 + 640 =	1230 m
16,5	292	290	412		195 s ⁺
20,6	314	312	022		155 s
21,4	318	316	122		130 s ⁻
—	—	330, 330	222, 512	19 + 2 =	21 —
27,0	354	349, 352	602, 322	185 + 295 =	480 st
31,1	384	380, 384	612, 422	125 + 34 =	159 s ⁺
—	—	424	522		6 —
38,3	442	438	712		83 s
—	—	468	032		0 —

Tabelle I (Fortsetzung).

Abstand in mm gefunden	$10^3 \sin^2 \theta$ gef.	$10^3 \sin^2 \theta$ berechnet	hkl	Intensität	
				berechnet	beob.
2te-Zone Höhe $h = 4,97$ cm.					
42,0	474	472, 474, 474	132, 622, 802	$122 + 50 + 13 = 185$	m
—	—	486	232	0	—
46,0	509	505, 508	812, 332	$8 + 250 = 258$	m+
48,6	531	532	722	150	ms
—	—	540	432	27	—
—	—	580, 582	532, 912	$4 + 16 = 20$	—
—	—	605	822	2	—
—	—	630	632	10	—
62,0	639	636	10,02	105	s
66,2	667	667	10,12	130	s
67,5	675	676	922	50	ss
69,5	687	687, 688	042, 732	$65 + 310 = 375$	st
—	—	691	142	50	—
—	—	705	242	6	—
77,5	734	727	342	180	s

Die Intensitäten des Pulverdiagramms mittels CrK_{α} -Strahlung sind durch Photometrieren der Aufnahme mittels eines selbstregistrierenden Photometers von Moll auch quantitativ gemessen worden. Die Schwärzungen ($s = 0,2-0,3$, nur die stärkste Reflexion 010 zeigt eine maximale Schwärzung von $s = 0,5$) lagen im Gebiet, wo diese den Intensitäten gleich gesetzt werden dürfen. Die photometrisch bestimmten Intensitäten sind im willkürlichen Maßstab angegeben, derart, daß ihre Absolutgröße mit denen der berechneten Intensitäten übereinstimmt. Einige sehr schwache Reflexionen konnten nur geschätzt werden. Der Parameter der Temperaturfunktion B wurde so gewählt, daß die berechneten Intensitäten global denselben stetigen Verlauf zeigen, wie die photometrisch bestimmten Intensitäten. Die Berechnung geschah mit dem Wert $B = 1,5$. Indem im Pulver infolge der leichten Spaltbarkeit entlang 010 diese Fläche als Begrenzungsfläche vorherrscht, sind auch im Pulverdiagramm die Reflexionen, welche parallel dieser Begrenzungsfläche sind oder nur einen geringen Winkel mit ihr einschließen (in Tab. IV angedeutet durch*), wiederum bevorzugt. Wird dieses in Rechnung gesetzt, so ist die Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Intensitäten als sehr befriedigend zu bezeichnen. Es wurde gefunden, daß relativ geringe Abweichungen einzelner Parameterwerte von den oben angegebenen Zahlen eine deutliche Verringerung der Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Intensitäten hervorrufen.

Tabelle II. Drehdiagramm von V_2O_5 um $[100] CuK_\alpha$ -Strahlung.

θ	α^1	Grup- pe ²	I ber. ³	I beob.	$4kl$	I ber.	I beob.	$2kl$	I ber.	I beob.	$3kl$	I ber.	I beob.	$4kl$	I ber.	I beob.	$5kl$	I ber.	I beob.	$6kl$	I ber.	I beob.	
10°	0°	a	040	198	sst	140	66	st	240	12	s	340	59	ms	440	3	—	540	4	—	601	0	—
12°	90°	c	001	0	—	404	130	m	204	0	—	304	80	ss	404	0	—	504	7	—	611	50	s
16°	51°	b	044	140	m	414	28	ss	214	5	sss	314	28	ss	414	64	s	514	9	—	620	24	—
21°	0°	a	020	123	sst	420	46	—	220	44	ss	320	50	st	420	42	s	520	2	—	621	64	m
24°	31°	b	021	123	s	424	23	sss	224	3	—	324	42	—	424	72	ms	524	8	—	602	68	s
26°	90°	c	002	257	m	402	0	mst	202	23	—	302	0	—	402	64	s	502	0	—	612	52	ss
28°	76°	c	042	162	ms	412	33	sss	212	22	—	312	59	ss	412	49	—	512	4	—	630	2	—
32°	0°	a	030	3	s	430	61	mst	230	4	sss	330	86	st	430	42	m	530	0	—	622	25	ss
34°	51°	b	022	90	s	422	38	sss	222	41	—	322	110	s	422	44	—	522	3	—	631	87	mst
35°	22°	a	031	176	st	434	11	s	234	3	sss	334	43	m	434	104	m	534	2	—	603	0	—
40°	90°	c	003	0	—	403	20	—	203	0	—	303	46	sss	403	0	—	503	6	—	613	17	—
42°	75°	c	043	34	sss	413	18	—	213	3	—	313	54	sss	413	30	sss	513	12	—	632	4	—
43°	39°	a	032	0	—	432	61	ss	232	0	—	332	426	s	432	13	ss	532	2	—	640	13	ss
45°	0°	a	040	20	s	440	9	—	240	0	—	340	40	sss	440	20	m	540	2	—	623	38	s
48°	61°	c	023	74	s	423	5	ms	223	6	—	323	40	sss	423	75	ss	523	5	—	641	14	—
48°	17°	a	041	17	s	441	28	—	241	1	—	341	58	mst	441	15	—	541	2	—	—	—	—
56°	31°	a	042	37	s	442	14	—	242	4	—	342	32	s	442	36	ms	542	3	—	—	—	—
57°	51°	a	033	66	s	433	3	—	233	5	—	333	42	s	433	67	67	542	3	—	—	—	—
60°	90°	c	004	42	ss	404	0	—	204	7	—	304	0	—	404	27	—	542	3	—	—	—	—
62°	0°	a	050	39	mst	450	4	—	250	0	—	350	5	—	450	24	mst	542	3	—	—	—	—
62°	78°	c	044	72	—	444	13	—	244	14	—	344	27	—	444	55	—	542	3	—	—	—	—
65°	14°	a	051	21	sss	451	41	m	251	0	—	351	72	sst	451	5	—	542	3	—	—	—	—
69°	76°	c	024	17	sss	424	20	ss	224	5	—	324	82	m	—	—	—	542	3	—	—	—	—
73°	42°	a	043	15	s	443	18	ms	243	1	—	343	52	st	—	—	—	542	3	—	—	—	—
79°	26°	a	052	64	st	452	4	—	243	1	—	—	—	—	—	—	—	542	3	—	—	—	—

1) α = spitzer Winkel zwischen Reflexionsfläche und Begrenzungsfläche 010.2) a: Eintritt und Austritt durch 010 ($\alpha < \theta$) (siehe S. 15). b: Eintritt und Austritt durch verschiedene Pinakoidflächen (sehr starke Schwächung durch Absorption) ($\alpha > \theta$ und $< 90 - \theta$). c: Eintritt und Austritt durch 004 ($\alpha > 90 - \theta$).3) I berechn. = $p'S_a$.

Tabelle III. Identitätsabstände aus Drehdiagrammen
Kameraradius 2,87 cm.

[400]	$Cu-K_{\alpha}$	$n = 1$	$h = 0,385$ cm	$I_a = 11,54$ Å	
		$n = 2$	$h = 0,795$ cm	$I_a = 11,52$ Å	
		$n = 3$	$h = 1,255$ cm	$I_a = 11,50$ Å	
		$n = 4$	$h = 1,82$ cm	$I_a = 11,50$ Å	
		$n = 5$	abwesend	—	
		$n = 6$	$h = 3,69$ cm	$I_a = 11,69$ Å	
		Im Mittel	$I_a = 11,55$ Å	Pulverdiagramm $I_a = 11,48$ Å	
[400]	$Cr-K_{\alpha}$	$n = 1$	$h = 0,575$ cm	$I_a = 11,63$ Å	
		$n = 2$	$h = 1,23$ cm	$I_a = 11,62$ Å	
		$n = 3$	$h = 2,11$ cm	$I_a = 11,58$ Å	
		$n = 4$	$h = 3,73$ cm	$I_a = 11,53$ Å	
			Im Mittel	$I_a = 11,59$ Å	Pulverdiagramm $I_a = 11,48$ Å
[010]	$Cu-K_{\alpha}$	$n = 1$	$h = 1,10$ cm	$I_b = 4,30$ Å	
		$n = 2$	$h = 2,84$ cm	$I_b = 4,37$ Å	
			Im Mittel	$I_b = 4,34$ Å	Pulverdiagramm $I_b = 4,36$ Å
[001]	$Cu-K_{\alpha}$	$n = 1$	$h = 1,40$ cm	$I_c = 3,52$ Å	
		$n = 2$	$h = 4,97$ cm	$I_c = 3,56$ Å	
			Im Mittel	$I_c = 3,54$ Å	Pulverdiagramm $I_c = 3,55$ Å
[001]	$Cr-K_{\alpha}$	$n = 1$	$h = 2,43$ cm	$I_c = 3,55$ Å	Pulverdiagramm $I_c = 3,55$ Å

Tabelle IV, Pulverdiagramm von V_2O_5 . CrK_{α} -Strahlung.
Filmradius 2,87 cm.

Abstand in mm gef. ¹⁾	$10^3 \sin^2 \theta$ gef.	$10^3 \sin^2 \theta$ berechnet	hkl^2	Intensität		
				berechnet	gemess.	gesch.
14,45	39,4	39,6	200	6,4	7,9	ms
15,1	67,9	68,7	010	19,1	80*)	ssst
16,3	78,8	78,6	110	10,3	19,8*)	m
19,2	108	108	210	2,0	—	sss
19,6	113	113	101	22,4	22,6	st
23,35	157	157, 158	310, 400	8,4 + 8,1 = 16,5	26	st ⁺
24,45	171	172	011	9,5	9,2	ms ⁺
25,3	183	182	111	2,9	2,2	ss
26,1	194	192	301	9,3	8,3	ms
27,25	210	212	211	0,7	—	sss
—	—	227	410	0,2	—	—
30,75	261	261	311	3,0	3,4	s
31,7	275	274	020	7,4	26*)	st
32,3	285	284	120	4,8	6,2*)	ms ⁻
34,1	314	313, 316	220, 510	1,2 ÷ 0,1 = 1,3	—	ss
35,1	329	330	411	5,8	5,3	ms
—	—	351	501	0,7	—	—
36,65	356	356	600	7,9	9,4	m

1) Korrigiert für Stäbchendicke. 2) Reflexionen $h0l$ mit $h+l \neq 2p$ haben $I=0$ und sind fortgelassen. *) Wegen des Vorherrschens im Pulver von 010 als Begrenzungsfläche zu stark beobachtet.

Tabelle IV (Fortsetzung).

Abstand in mm gef.	$10^3 \sin^2 \theta$ gef.	$10^3 \sin^2 \theta$ berechnet	hkl	Intensität		
				berechnet	gemess.	gesch.
37,2	365	363	320	3,6	4,6	s ⁺
37,9	377	377	021	4,7	5,2	ms
38,45	387	387	121	2,2	2,8	s ⁻
40,0	413	413	002	12,0	10,6	mst
—	—	417, 419	221, 511	0,3 + 0,9 = 1,2	—	—
40,7	425	425	610	3,1	4,7	ms
41,3	435	432	420	0,8		sss
42,3	453	453	202	2,1	—	ss
—	—	466	321	0,8	—	—
43,9	481	482	012	6,2	6,5	ms ⁺
44,5	491	492	112	2,6	—	ss
—	—	512	212	1,6	—	—
—	—	521	520	0,3	—	—
46,7	529	528	611	3,6	2,8	s
47,1	536	535	421	4,8	6,0	ms
48,0	552	554	710	2,7	2,8	s
49,1	571	571, 571	312, 402	4,4 + 4,7 = 9,1	12,3	m
50,1	588	588	701	15,7	16,3	st
—	—	617	030	0,1	—	—
52,55	630	624, 627, 630, 634	521, 130, 620, 800	0,8 + 5,6 + 2,3 + 0,5 = 9,2	11,3	mbr.
53,3	643	640	412	3,6	—	ss
54,1	656	657, 657	711, 230	8,6 + 0,0 = 8,6	6,6	ms
56,0	687	687	022	5,0	—	s
56,5	695	697	122	3,2	—	ss
57,1	705	703, 706	810, 330	0,1 + 7,6 = 7,7	7,1	m
58,05	720	720	031	8,2	7,8	m
—	—	727, 729	222, 512	1,1 + 0,1 = 1,2	—	—
58,9	733	730, 733	131, 621	1,2 + 5,8 = 7,0	6,6	ms
60,7	760	759, 760	720, 231	4,1 + 0,2 = 4,3	4,9	s
61,3	770	769	602	7,1	7,3	ms
61,8	777	775, 776	430, 322	1,4 + 9,6 = 11,0	11,5	m
64,1	809	806, 809	811, 331	1,4 + 7,1 = 8,5	16,0	mst
66,25	838	838	612	6,0	5,8	ms
—	—	845	422	1,5	—	—
68,3	863	862, 864	721, 530	11,1 + 0,2 = 11,3	10,4	m
—	—	871	910	0,9	—	—
69,7	880	878	431	15,6	15,6	mst
—	—	905	901	3,3	—	—
—	—	908	820	0,0	—	—
—	—	934	522	0,7	—	—
75,8	940	939	103	7,1	—	ms
79,6	967	967, 967	531, 712	1,0 + 14,0 = 15,0	—	m
—	—	973, 974	630, 911	0,8 + 3,6 = 4,4	—	—

Die Struktur des Vanadinpentoxyds mit dem oben, auf rein röntgenographischem Wege abgeleiteten Parameterwerte dürfte angesichts der guten Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Intensitäten (siehe Tab. I, II und IV) als gesichert gelten.

Diskussion der Struktur von V_2O_5 .

Die oben abgeleitete Struktur ist in Fig. 2 in der Projektion auf der Fläche 010 dargestellt worden. Eine Betrachtung der Struktur ergibt, daß diese aufgebaut ist aus Tetraedern, gebildet von vier Sauerstoffatomen um jedes Vanadiumatom. In Übereinstimmung mit der Formel V_2O_5

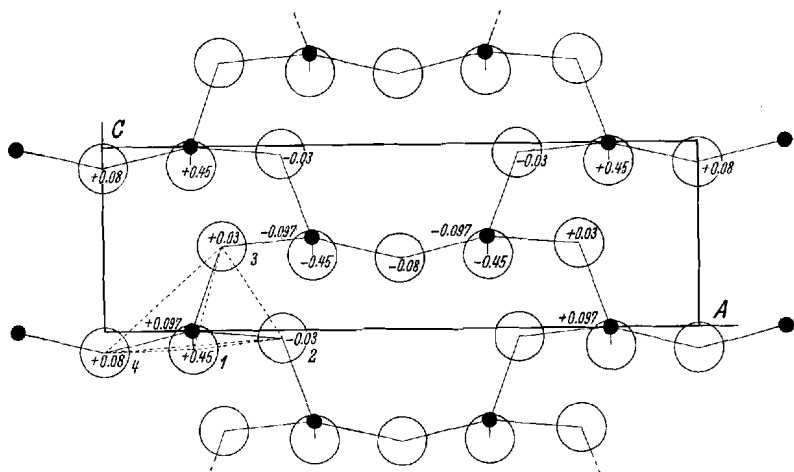


Fig. 2. Projektion der Struktur des Vanadinpentoxyds auf die Fläche 010. Die Zahlen geben den Abstand zur Projektionsebene, in der Richtung der b -Achse, an.

und der Paulingschen Regel hat jedes Tetraeder drei seiner O -Atome mit drei anderen Tetraedern gemeinsam. Es gehören in dieser Weise drei O -Atome je zu zwei Tetraedern und je ein O -Atom eines jeden Tetraeders nur zu diesem. Wie aus den berechneten Abständen hervorgeht, sind diese Tetraeder jedoch ein wenig verzerrt.

Ein Vanadiumion hat in erster Sphäre vier Sauerstoffionen in Abständen: $V - O_1 = 1,57 \text{ \AA}$, $V - O_2 = 1,83 \text{ \AA}$, $V - O_3 = 1,77 \text{ \AA}$, $V - O_4 = 1,75 \text{ \AA}$ ¹⁾.

Die O -Ionen (2), (3) und (4) gehören zu zwei Tetraedern, O_1 jedoch nur zu dem einen Tetraeder um das betrachtete V -Ion. Nach Zachari-

1) Eine Auffassung, wobei fünf Sauerstoffatome um jedes Vanadiumatom koordiniert sind, wäre möglich (O_5 in der nächsten Zelle kommt dann hinzu), doch ist der Abstand zu diesem fünften O -Atom bedeutend größer, n. 2,02 \AA .

asen¹⁾ würde man für den Abstand $V^{5+} - O^{2-}$ in Viererkoordination berechnen: 1,76 Å. Die Ungleichwertigkeit der O -Atome, zwischen jenen, welche nur zu einem, gegen solche, welche zu zwei Sauerstofftetraedern gehören, äußert sich sehr deutlich in den gefundenen Atomabständen. Die einseitige Polarisierung des O_1 -Ions ist Ursache der starken Verminderung des Abstandes dieses Ions von dem V -Ion, im Vergleich mit den Abständen der Sauerstoffatome (2), (3) und (4), welche sich ungefähr in gleichem Abstand zwischen zwei Metallionen befinden.

Die Abstände der Sauerstoffionen eines Tetraeders betragen:

$$\begin{array}{ll} O_1 - O_2 = 2,73 \text{ \AA} & O_2 - O_3 = 2,14 \text{ \AA} \\ O_1 - O_3 = 2,72 \text{ \AA} & O_2 - O_4 = 3,50 \text{ \AA} \\ O_1 - O_4 = 2,36 \text{ \AA} & O_3 - O_4 = 3,06 \text{ \AA} \end{array} \quad \text{Im Mittel } 2,74 \text{ \AA}.$$

Die Abstände eines Sauerstoffions zu den vier nächsten Nachbarn sind im Mittel:

Um O_1 : 2,64 Å, O_2 : 2,46 Å, O_3 : 2,38 Å, O_4 : 2,54 Å. Nach Zachariassen berechnet man für den $O - O$ -Abstand um ein V^{5+} -Ion: $V - O = 2,41 \text{ \AA}$, in guter Übereinstimmung mit den hier gefundenen Werten.

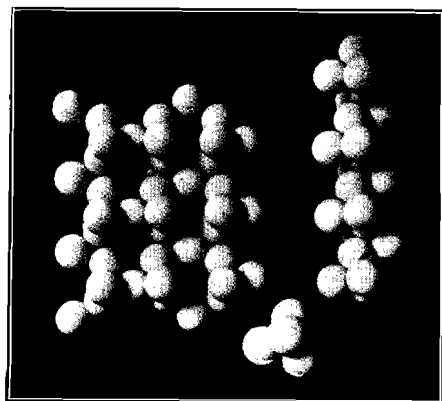


Fig. 3. Modell der Kristallstruktur von Vanadinpentoxyd (Tetraederform idealisiert), beobachtet in der Richtung der b -Achse (übereinstimmend mit der Projektion in Fig. 2). Gesondert mittlere Kette und einzelner Tetraeder.

Die Verknüpfung einzelner Tetraeder findet in der Weise statt, daß diese sich zu Ketten parallel der c -Achse aneinander reihen, wie dieses sowohl aus der Projektion (Fig. 2) wie aus dem in Fig. 3 dargestellten Modell hervorgeht. Der kürzeste $O - O$ -Abstand tritt auf zwischen den Atomen O_2 und O_3 , d. h. gerade zwischen denjenigen Sauerstoffatomen, welche die Kettenbildung vermitteln. Die Unterschreitung der Ionenradiensumme gerade bei diesen Sauerstoffionen ist wohl auf die große Bindungsfestigkeit innerhalb der Kette zurück-

zuführen; es äußert sich auch hier der stark polarisierende Einfluß des kleinen, fünffach geladenen Vanadiumions. Eine Betrachtung der Stellung des Vanadiums im Periodischen System ergibt, daß Vanadiumpentoxyd (Smp. 658°, Spt. ?) gerade den Übergang zwischen dem relativ

1) Zachariassen, Z. Kristallogr. 80 (1931) 437.

tief schmelzenden flüchtigen Phosphorpentoxyd (Smp. 580° [555 cm Hg], Spt. $605^{\circ 1}$) und dem hochschmelzenden, sehr wenig flüchtigen Niobpentoxyd (Smp. 1520° , Spt. ?) einnimmt. Das Kettengitter des V_2O_5 steht also zwischen dem vermutlichen Molekülgitter des P_2O_5 und dem Koordinationsgitter des Nb_2O_5 und Ta_2O_5 , über dessen Kristallstruktur nächstens berichtet werden wird.

Die einzelnen Ketten sind seitlich miteinander verbunden zu Schichten parallel 010. Wie aus den Atomabständen und aus den Fig. 2 und 3 hervorgeht, ist jedoch die Ausbildung der Schichten sekundär gegenüber der Kettenbildung. Senkrecht zu diesen Schichten, also in der Richtung der b -Achse, wirken nur schwache Kräfte, indem der kürzeste Abstand eines Vanadiumions zu einem Sauerstoffion der nächsten Schicht $2,20$ Å beträgt, also beträchtlich größer ist als der Abstand zu den nächsten O-Ionen der eigenen Schicht, im Mittel $1,73$ Å.

Der geschilderte Aufbau des V_2O_5 -Gitters begründet die beobachtete Spaltbarkeit. Die Ausbildung von Schichten parallel 010 verleiht dem Vanadinpentoxyd die sehr vollkommene Spaltbarkeit eines Schichtengitters nach 010. Aber auch die Ungleichwertigkeit der Richtungen innerhalb einer Schicht, parallel und senkrecht zur Kettenachse, kommt in der Spaltbarkeit zum Ausdruck, indem die Spaltbarkeit parallel 100 sehr deutlich ist, parallel 001 jedoch fast verschwindet. Auch die nadelartige Gestalt der aus dem Schmelzfluß gebildeten Kristalle läßt sich auf Grund des kettenartigen Aufbaus leicht verstehen.

Ein Vergleich der Struktur des Vanadinpentoxyds mit jenen der Silikate liegt wegen der Ähnlichkeit zwischen Si^{4+} und V^{5+} (Diagonalregel V. M. Goldschmidt) auf der Hand. In Übereinstimmung mit der ungefähr gleichen Größe beider Ionen (nach Goldschmidt Si^{4+} : $0,39$ Å, V^{5+} : $\sim 0,4$ Å, nach Pauling Si^{4+} : $0,41$ Å, V^{5+} : $0,59$ Å), zeigen sie beide die Koordinationszahl 4 gegenüber Sauerstoff. Den Strukturen der Silikate und des V_2O_5 liegt das gleiche Bauprinzip des von den Sauerstoffatomen um die Metallatome gebildeten Tetraeders zugrunde. Der Formel V_2O_5 entsprechend werden wir die Silikate der Formel $A(Si_2O_5)$ zum Vergleich heranziehen. Es sind dieses die Silikate der natürlichen Familie der Glimmer. Beiden gemeinsam ist der Aufbau aus Schichten und die dadurch hervorgerufene ausgesprochene Spaltbarkeit entlang einer Fläche und der blättchenförmige Habitus der Kristalle. Ein wichtiger Unterschied besteht jedoch in dem Aufbau einzelner Schichten. In den Silikaten der Glimmerfamilie ist eine pseudo-dreizählige Symmetrie vor-

1) Stabile Modifikation; die metastabile Modifikation sublimiert schon bei 360° . Smits, Z. physikal. Chem. (A) 149 (1930) 337.

handen, welche dem V_2O_5 völlig fehlt. Während bei den Glimmern jedes Tetraeder in gleichwertiger Weise mit drei anderen Tetraedern verbunden ist, ist im Vanadinpentoxyd jedes Tetraeder verbunden mit zwei Tetraedern derselben Kette, beide in gleicher Stellung, während das dritte Tetraeder, zur nächsten Kette gehörend, gerade eine andere Stellung einnimmt, indem das eine, nur zu diesem Tetraeder gehörige Sauerstoffion (O_1) sich auf der anderen Seite der Fläche 010 befindet als die nicht gemeinsamen O_1 -Ionen der beiden erstgenannten Tetraeder (s. Modell Fig. 3).

Auch die sehr starke positive Doppelbrechung¹⁾ des V_2O_5 stimmt vollkommen mit der Erwartung auf Grund des Aufbaus aus Ketten überein.

Über den Zusammenhang zwischen Kristallstruktur und kolloidchemischen Eigenschaften und über Untersuchungen betreffs der Konstitution des V_2O_5 -Sols wird an anderer Stelle berichtet werden²⁾. Es sei hier nur mitgeteilt, daß die kolloidalen Teilchen der Hydrosole des V_2O_5 , wie auf Grund der Kristallstruktur zu erwarten ist, die Gestalt eines Brettes besitzen, indem sie zwar in einer Richtung, der c -Achse, sehr lang, jedoch außerdem in den beiden Querdimensionen erheblich verschieden sind und so die Teilchen zwar in der b -Richtung sehr viel weniger als in der a -Richtung messen (z. B. $C \sim 150 \text{ \AA}$, $B < 10 \text{ \AA}$, $A \sim 20 \text{ \AA}$).

Auch über die Beeinflussung der Kristallisationsgeschwindigkeit des geschmolzenen V_2O_5 und die eng damit zusammenhängende Änderung der Alterungsgeschwindigkeit der Sole³⁾ durch Zusätze von P_2O_5 und As_2O_5 bzw. Phosphor- und Arsensäure sowie die Glasbildung⁴⁾ unter dem Einfluß geringer Mengen dieser Stoffe wird noch später berichtet werden²⁾.

Zusammenfassung.

Vanadinpentoxyd kristallisiert im rhombischen System. Die Dimensionen des Elementarkörpers, bestimmt aus Pulver- und Drehdiagrammen, sind:

$$a = 11,48 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

$$b = 4,36 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

$$c = 3,55 \pm 0,005 \text{ \AA} \quad a : b : c = 1 : 0,380 : 0,310, \quad Z = 2,$$

$$\text{Molvolumen} : 53,9, \text{ Dichte } d_{20} = 3,37.$$

1) Freundlich, Stapelfeldt und Zoher, Z. physikal. Chem. **114** (1924) 461.

2) Siehe auch Ketelaar, Nature **137** (1936) 316 und Chem. Weekblad **33** (1936) 51.

3) Freundlich und Dannenberg, Z. physikal. Chem. **119** (1926) 87.

4) Roscoe, Phil. Trans. Roy. Soc. London **158** (1867) 1.

Eine vollständige Untersuchung der Kristallstruktur ergab, daß V_2O_5 in der Raumgruppe $C_{2v}^7 (Pmn)$ kristallisiert mit den Metallatomen in der 4-zähligen Punktlage 4(b), den Sauerstoffatomen gleichfalls in zwei Punktlagen 4(b) und einer 2-zähligen Punktlage 2(a).

$$2O \text{ in } 2(a): 0uv, \frac{1}{2}\bar{u}\frac{1}{2} + v.$$

$$4V \text{ und } 8O \text{ in } 4(b): xyz, \bar{x}yz, \frac{1}{2} - x\bar{y}\frac{1}{2} + z, \frac{1}{2} + x\bar{y}\frac{1}{2} + z.$$

Die zehn Parameter dieser Anordnung konnten alle, ausschließlich unter Verwendung der beobachteten Intensitäten, bestimmt werden. Der beste Anschluß zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten wurde mit untenstehenden Parameterwerten erhalten.

$$\begin{array}{llll} x_m = 0,148 \pm 0,003 & x_1 = 0,148 \pm 0,005 & x_2 = 0,20 \pm 0,005 & \\ y_m = 0,097 \pm 0,003 & y_1 = 0,45 \pm 0,01 & y_2 = 0,03 \pm 0,01 & u = 0,08 \pm 0,02 \\ (z_m = 0) & z_1 = 0,92 \pm 0,02 & z_2 = 0,46 \pm 0,02 & v = 0,89 \pm 0,03 \end{array}$$

Die Ionenabstände, auf Grund dieser Parameter berechnet, stimmen befriedigend mit den Werten, berechnet aus den Ionenradien, überein. Das Gitter des Vanadinpentoxyds läßt sich am besten beschreiben als primär aufgebaut aus Ketten parallel der c -Achse, gebildet von durch gemeinschaftliche Sauerstoffionen verbundenen Tetradern aus vier Sauerstoffionen um jedes Vanadiumion. Die sekundäre Verknüpfung dieser Ketten, ebenfalls durch gemeinsame Ionen, führt zur Bildung von Schichten parallel 010. Dieser besondere Aufbau erteilt dem V_2O_5 die Eigenschaften sowohl eines Schichten- wie eines Kettengitters und steht in sehr guter Übereinstimmung mit den beobachteten Eigenschaften der Spaltbarkeit und der positiven Doppelbrechung; auf den Zusammenhang mit den kolloidchemischen Eigenschaften wird an anderer Stelle eingegangen werden. Es wurde auf den Zusammenhang der Struktur des V_2O_5 mit den Silikatstrukturen hingewiesen.

Leiden, Juli 1936, Laboratorium für Anorganische Chemie der
Universität.

Eingegangen den 12. Juli 1936.