Hydrate von Li₃VO₄: Synthese und Strukturchemie

Hydrates of Li₃VO₄: Synthesis and Structural Chemistry

Simone Schnabel und Caroline Röhr

Institut für Anorg. und Analyt. Chemie, Univ. Freiburg, Albertstr. 21, D-79104 Freiburg, Germany

Reprint requests to Prof. Dr. C. Röhr. E-mail: caroline@ruby.chemie.uni-freiburg.de

Z. Naturforsch. 2007, 62b, 1235-1245; received May 9, 2007

Stoichiometric hydrates of Li_3VO_4 , the hexahydrate and two polymorphs of the octahydrate, were prepared by evaporation of alkaline aqueous solutions 1 molar in LiOH and 0.5 molar in the metavanadate LiVO₃ at r. t. with or without the addition of Lithium sulfide, *i. e.* at different pH values. Their crystal structures have been determined and refined using single crystal X-ray data; all lithium and hydrogen atom positions were localised and refined without contraints.

All three title compounds crystallise in non-centrosymmetric space groups. The water molecules belong to the tetrahedral coordination spheres of the Li cations, *i. e.* they are embedded as water of coordination exclusively. The tetrahedral orthovanadate(V) anions VO_4^{3-} and the LiO₄ tetrahedra are connected *via* common O corners to form building units which are further held together by strong, nearly linear hydrogen bonds.

The hexahydrate Li₃VO₄ · 6H₂O (space group R3, a = 962.9(2), c = 869.2(2) pm, Z = 3, R1 = 0.0260) contains isolated orthovanadate(V) anions VO₄³⁻ surrounded by a 3D network of cornersharing Li(H₂O)₄ tetrahedra forming rings of three, seven and eight units. The water molecules are 'isolated' in the sense that no hydrogen bonds are formed between water molecules.

The octahydrate is dimorphous: The triclinic polymorph of Li₃VO₄ · 8H₂O (space group *P*1, *a* = 592.6(2), *b* = 651.3(2), *c* = 730.2(4) pm, α = 89.09(2), β = 89.43(2), γ = 88.968(12)°, *Z* = 1, *R*1 = 0.0325) contains two types of chains of tetrahedra: One consists of corner-sharing Li(H₂O)₄ tetrahedra only, the second one is formed by alternating LiO₄ and VO₄ tetrahedra, also sharing oxygen corners. Only one water molecule is 'isolated', the other seven form a branched fragment of a chain with hydrogen bonds between them.

In the monoclinic form of Li₃VO₄ · 8H₂O (space group *Pc*, *a* = 732.6(1), *b* = 653.7(1), *c* = 1292.9(3) pm, β = 112.21(1)°, Z = 2, *R*1 = 0.0289) a fragment of a chain of three LiO₄ tetrahedra, two of which share a common edge, and one VO₄ tetrahedron represent the formular unit. These building blocks are connected *via* hydrogen bonds formed by three 'isolated' water molecules and a chain fragment of five connected water molecules.

Key words: Vanadates, Lithium, Hydrates

Einleitung

Im Zuge systematischer Untersuchungen zu Synthese, Strukturchemie, chemischer Bindung und optischen Eigenschaften gemischter Oxothiovanadate(V) der Alkalimetalle Natrium und Kalium $A_3^I[VS_xO_{4-x}]$ [1-5] wurden Versuche zur Darstellung der entsprechenden Lithium-Verbindungen sowohl in Schmelzreaktionen als auch in wässrigen Lösungen vorgenommen. Während die Darstellung von Lithium-Verbindungen des genannten Typs auf den verschiedensten synthetischen Wegen bislang nicht gelang, konnten bei Synthese- und Kristallisationsversuchen aus Vanadat(V)-haltigen alkalischen Lithiumhydroxid-Lösungen die bislang ersten Hydrate von Li₃VO₄ erhalten werden. Das Hexahydrat sowie die beiden Modifikationen des Oktahydrats von Li_3VO_4 sind sehr labil und gehen bereits bei Raumtemperatur unter Wasserabgabe in das wasserfreie Lithiumorthovanadat(V) über. Sie erweitern die bislang – besonders im Vergleich mit der Zahl der Hydrate der schwereren Alkalimetalle – nur kleine Gruppe bekannter Lithium-Hydrate mit Oxoanionen wesentlich und stellen die bislang wasserreichsten Lithiumsalze mit Oxoanionen dar. Auch von den entsprechenden Salzen der Orthoanionen des Phosphors und Arsens, Li_3PO_4 und Li_3AsO_4 , sind bisher keine Hydrate bekannt.

Experimenteller Teil

Synthesen

Die drei Lithiumvanadathydrate wurden sämtlich aus einer alkalischen wässrigen Vanadat-Lösung bei Raumtem-

0932-0776 / 07 / 1000-1235 \$ 06.00 © 2007 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

		Li ₃ VO ₄	Li ₃ VO ₄	Li ₃ VO ₄		
		$\cdot 6H_2O$	$\cdot 8H_2O(I)$	$\cdot 8H_2O(II)$		
Kristallsystem		trigonal	triklin	monoklin		
Raumgruppe		R3, Nr. 146	<i>P</i> 1, Nr. 1	<i>Pc</i> , Nr. 7		
a [pm]		962.9(2)	592.6(2)	732.6(1)		
<i>b</i> [pm]			651.3(2)	653.7(1)		
<i>c</i> [pm]		869.2(2)	730.2(4)	1292.9(3)		
α [°]			89.09(2)			
β [°]			89.43(2)	112.21(1)		
γ[°]			88.968(12)			
Messtemperatur [K]		RT	153	153		
Volumen der EZ [10 ⁶ pm ³]		697.9(3)	281.8(2)	573.3(2)		
Z		3	1	2		
Dichte (röntgenogr.) [g cm ⁻³]		1.74	1.65	1.62		
Diffraktometer		Stoe IPDS-II	Bruker AXS CCD			
		MoK_{α} -Strahlung, Graphitmonochromator				
Absorptionskoeffizient $\mu_{MoK\alpha}$ [mm ⁻¹]		1.1	0.9	0.9		
θ -Bereich [°]		3.4 - 28.8	3.1-39.1	2.8 - 38.0		
Zahl der gemessenen Reflexe		2361	9925	16266		
Zahl der unabhängigen Reflexe		811	5310	5510		
R _{int}		0.071	0.0345	0.031		
Korrekturen		Lorentz,	Polarisation, A	bsorption		
		X-Shape [26]	Multi-	Scan [27]		
Strukturbestimmung			SHELXS-97 [6]			
Strukturverfeinerung			Shelxl-97 [7]			
Zahl der freien Parameter		57	194	198		
Goodness-of-fit an F^2		1.07	0.96	0.99		
Flack-x-Parameter		0.015(2)	0.004(9)	0.034(13)		
<i>R</i> -Werte [für Reflexe mit $I \ge 2\sigma(I)$]	<i>R</i> 1	0.026	0.033	0.029		
	wR2	0.061	0.055	0.052		
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> 1	0.026	0.038	0.036		
	wR2	0.061	0.057	0.054		
Restelektronendichte [e ^{-10⁻⁶} pm ⁻³]		0.4/-0.2	0.7/-0.7	0.4/-0.3		

Tab. 1. Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung der drei Hydrate von Li₃VO₄.

peratur erhalten, die 1 molar an LiOH und 0.5 molar an Lithiummetavandat(V) war. Zur Darstellung dieser Lösung wurde *ca.* 1200 mg (50 mmol) LiOH (Pulver, 98 %, Merck) in 50 mL demineralisiertem Wasser gelöst. Aus jeweils 10 mL dieser Lösung wurden anschließend durch Auflösen von 529 mg (5.0 mmol) Lithiummetavanadat(V) LiVO₃ (Pulver, 99.9 %, Alfa Aesar) 0.5 molare Vanadat-Lösungen hergestellt. Alle drei Hydrate wurden aus diesen Lösungen direkt oder nach Zusatz von Lithiumsulfid erhalten; Versuche zur Kristallisation der Titelverbindungen aus Lösungen mit anderen Konzentrationen oder Mengenverhältnissen an LiOH und LiVO₃ waren nicht erfolgreich.

Das monokline Oktahydrat $Li_3VO_4 \cdot 8H_2O$ kristallisierte aus der oben genannten Lösung bereits beim Stehen über Nacht in Form optisch einheitlicher klarer, farbloser Kristalle mit ausgeprägten Flächen. Der röntgenographische Nachweis der Phasenreinheit dieses kristallinen Niederschlags z. B. mittels Pulverdiffraktometrie scheiterte – wie auch bei den im folgenden beschriebenen Versuchen – zwar an der spontanen Verwitterung der Probe zu wasserfreiem Li₃VO₄ beim Mörsern, die Untersuchung der unter Mutterlauge in ein Markröhrchen eingeschlossenen Kristalle zeigte jedoch in allen Fällen die Gitterparameter der monoklinen Form des Oktahydrats. Aufgrund dieser Verwitterung ist auch die Bestimmung bzw. Angabe einer Ausbeute nicht möglich.

Die Darstellung der triklinen Form des Oktahydrats gelang bei Versuchen zur Synthese gemischter Oxothiovanadate. Zu der obengenannten Ausgangslösung wurde eine Suspension aus 920 mg (20 mmol) Li2S (Pulver, 98 %, Aldrich) in 2 mL einmolarer LiOH-Lösung getropft. Die Probe wurde zunächst unter Rühren im Schlenkkolben im Vakuum eingeengt, wobei Schwefelwasserstoff ausgaste. Anschließend wurde die nun stark alkalische Lösung zunächst in einem Erlenmeyerkolben, später in Petrischalen im Exsikkator über Silikagel eine Woche so weit getrocknet, bis eine Mischung von festem LiOH · H2O und dem triklinen Oktahydrat kristallisierte. Da das Produkt nicht phasenrein erhalten werden konnte, ist auch in diesem Fall die Angabe einer Ausbeute nicht sinnvoll. Die trikline Form des Oktahydrats ist darüberhinaus das primäre Verwitterungsprodukt des Hexahydrats (s. u.).

Das *Hexahydrat* $Li_3VO_4 \cdot 6H_2O$ entstand, wenn 2 mL der oben genannten 0.5-molaren Lithiumvanadatlösung mit *ca*. 1.2 mL einer Suspension von 14.3 mg (0.31 mmol) Li₂S in einmolarer LiOH-Lösung versetzt wurden: Nach *ca*. 18 h kristallisierte das Hexahydrat in Form weniger klarer, farblo-

Tab. 2. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $[pm^2]$ in der Kristallstruktur von $Li_3VO_4\cdot 6H_2O.$

Atom	Wyckoff-	x	У	z	Uäquiv.
	Lage				-
Li(1)	9b	0.1470(4)	0.4426(5)	0.2983(4)	239(6)
V(1)	3a	0	0	0.067690(6)	122(2)
O(11)	3 <i>a</i>	0	0	0.2644(2)	215(4)
O(12)	9b	0.14708(17)	0.18135(16)	0.00000(17)	220(3)
O(1)	9b	0.0944(2)	0.4174(2)	0.07437(15)	208(3)
O(2)	9b	0.4630(2)	0.29837(19)	0.02905(17)	206(3)

Tab. 3. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $[pm^2]$ in der Kristallstruktur der triklinen Modifikation von Li₃VO₄ · 8H₂O (alle Atome auf der Wyckoff-Lage 1*a*).

Atom	x	у	z	Uäquiv.
Li(1)	0.5913(4)	0.7342(4)	0.0663(3)	134(4)
Li(2)	0.4976(4)	0.1193(4)	0.5889(3)	137(4)
Li(3)	-0.0001(4)	0.2303(4)	0.3551(3)	144(4)
V(1)	0.08255(2)	0.61318(2)	0.85545(2)	65.1(4)
O(11)	0.36600(14)	0.63311(14)	0.89599(12)	107(2)
O(12)	0.92044(14)	0.71594(14)	0.02890(12)	105(2)
O(13)	0.01968(14)	0.35828(14)	0.83508(13)	117(2)
O(14)	0.01970(15)	0.73871(15)	0.65313(12)	110(2)
O(1)	0.16325(17)	0.11743(19)	0.56805(15)	115(2)
O(2)	0.58291(17)	0.28449(17)	0.79255(14)	137(2)
O(3)	0.0590(2)	0.0970(2)	0.12157(16)	133(2)
O(4)	0.06148(17)	0.52373(16)	0.34237(15)	128(2)
O(5)	0.58411(17)	0.83533(16)	0.61878(14)	130(2)
O(6)	0.66460(16)	0.22508(16)	0.37627(13)	132(2)
O(7)	0.51175(17)	0.02860(16)	0.08387(14)	141(2)
O(8)	0.50845(17)	0.61824(17)	0.30824(14)	140(2)

ser, bis zu 3 mm dicker rhomboedrischer Kristalle. Bei weiterer Lagerung in der Mutterlauge wandelte sich das Hexahydrat innerhalb eines Tages in das monokline Oktahydrat um. Diese Umwandlung erschwert eine phasenreine quantitative Synthese des Hexahydrats auf dem beschriebenen Weg.

Kristallstrukturbestimmungen

Die Bestimmung der Strukturen der farblosen Kristalle erfolgte an *ca.* 0.2 mm großen Kristallbruchstücken, die mit Epoxidharz auf Glasfäden befestigt wurden, auf verschiedenen Diffraktometern mit ortsempfindlichen Zählern (s. Tab. 1). Die Datensammlung erfolgte für die beiden Modifikationen des Oktahydrats bei einer Temperatur von 153 K.

Die Beugungsbilder der Kristalle von $Li_3VO_4 \cdot 6H_2O$ zeigten ein trigonal rhomboedrisches Gitter niedriger Laueklasse ohne weitere Auslöschungsbedingungen. Als mögliche Raumgruppen kamen damit lediglich $R\bar{3}$ und R3in Frage. Die Lösung der Struktur, die unmittelbar die Vanadium- und alle Sauerstoff-Atompositionen lieferte, gelang über Direkte Vorzeichenbestimmungsmethoden (Programm SHELXS-97 [6]) in der azentrischen Raumgruppe *R3*. Nach Least-Squares-Verfeinerungen und Differenz-

Tab. 4. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $[pm^2]$ in der Kristallstruktur der monoklinen Modifikation von Li₃VO₄ · 8H₂O (alle Atome auf der Wyckoff-Lage 2*a*).

Atom	x	v	z	Uamiy
Li(1)	0.4842(3)	0.6455(3)	0.06267(19)	159(4)
Li(2)	0.3490(4)	0.1517(4)	0.36177(19)	157(4)
Li(3)	-0.0006(4)	0.0498(3)	0.1179(2)	151(4)
V(1)	0.81976(2)	0.54835(2)	0.299202(16)	77.0(4)
O(11)	0.74010(13)	0.55245(12)	0.15563(7)	116(2)
O(12)	0.63891(12)	0.65466(13)	0.33833(7)	121(2)
O(13)	0.85954(14)	0.30190(12)	0.34568(8)	134(2)
O(14)	0.03708(13)	0.68095(13)	0.35493(7)	127(2)
O(1)	0.37390(14)	0.44918(13)	0.40447(8)	132(2)
O(2)	0.53205(18)	0.06527(18)	0.29991(11)	184(3)
O(3)	0.08175(17)	0.05299(16)	0.28149(10)	124(2)
O(4)	0.96208(15)	0.23258(14)	0.56921(9)	141(2)
O(5)	0.75406(14)	0.20179(14)	0.05258(8)	134(2)
O(6)	0.31854(15)	0.57510(14)	0.14328(8)	155(2)
O(7)	0.18437(15)	0.18193(15)	0.06411(9)	149(2)
O(8)	0.45184(14)	0.06421(14)	0.52256(8)	147(2)

Fourier-Synthesen konnten auch die drei Li-Atompositionen bestimmt und frei verfeinert werden (Programm SHELXL-97 [7]). Ebenso ließen sich auch alle Wasserstoffatom-Positionen ermitteln und mit einem gemeinsamen isotropen Verschiebungsparameter verfeinern; alle anderen Atompositionen wurden anisotrop behandelt. Die standardisierten (Programm STRUCTURE TIDY [8]) Parameter sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt (s. a. [9]).

 $Li_3VO_4 \cdot 8H_2O$ -I kristallisiert, trotz nahe an der orthorhombischen Metrik liegenden Gitterparametern, triklin. Die Struktur wurde wie oben für Li₃VO₄ · 6H₂O beschrieben in der Raumgruppe *P*1 gelöst und verfeinert. Auch hier konnten alle H-Atompositionen aus Differenz-Fourier-Synthesen bestimmt und frei verfeinert werden. Die abschließende Verfeinerung der standardisierten Parameter konvergierte bei einem *R*1-Wert von 0.0325 (s. Tab. 1 sowie 3 und [9]).

Die zweite Form des Oktahydrats, $Li_3VO_4 \cdot 8H_2O$ -II, kristallisiert monoklin primitiv. Da die zusätzliche Auslöschungsbedingung Reflexe h0l nur vorhanden für l = 2n vorliegt, kamen für die Strukturbestimmung nur die Raumgruppen Pc und P2/c in Frage. Die Lösung der Struktur gelang auch hier nur in der azentrischen Raumgruppe Pc. Die Vervollständigung und Verfeinerung der Kristallstruktur erfolgte wie für die beiden anderen Hydrate oben beschrieben, die kristallographischen Daten sind in den Tabellen 1 und 4 zusammengestellt und hinterlegt [9].

DTA/TG-Untersuchungen

Zur thermoanalytischen und thermogravimetrischen Analyse wurden 35.7 mg der monoklinen Form des Oktahydrats von Lithiumorthovanadat in eine DTA-Quarzampulle eingeschmolzen. Mit einer Heizrate von 2 K/min wurde gegen Korund als Standard in einem Thermoanalyser STA429 der



Abb. 1. Kristallstruktur von $Li_3VO_4 \cdot 6H_2O$: a: Perspektivische Ansicht der Elementarzelle; b: Projektion entlang [001]; c: Details des Wasserstoffbrückenbindungs-Systems (graue Kugeln: O; kleine schwarze Kugeln: H; dunkelgraue Polyeder mit hellen Kanten: VO_4 -Tetraeder; hellgraue bzw. transparente Polyeder mit dunklen Kanten: LiO_4 -Tetraeder) d: schematische Darstellung der Li-Li-Kontakte des Ringsystems aus eckenverknüpften $Li(H_2O)_{4/2}$ -Tetraedern [24].

Fa. Netzsch bis zu einer Maximaltemperatur von 500 °C aufgeheizt. Im Bereich zwischen 50 und 105 °C wurden insgesamt 16.6 mg (0.92 mmol) Wasser in mehreren, nicht exakt separierbaren Stufen abgegeben. Gegenüber der Menge von 19.1 mg (0.14 mmol) verbliebenem wasserfreiem Li₃VO₄ entspricht dies einem Verlust von 6.6 Teilen Wasser. Die Diskrepanz zur berechneten Massendifferenz von 8 Wassermolekülen lässt sich unschwer mit der bereits bei Raumtemperatur merklichen Wasserabgabe der Probe begründen.

Ergebnisse und Diskussion

Synthesen

Das Hexahydrat sowie die beiden Modifikationen des Oktahydrats von Li_3VO_4 wurden jeweils bei Raumtemperatur aus einer wässrigen Lösung erhalten, die 1 molar an LiOH und 0.5 molar an Lithium-Metavanadat(V) war (Details s. Experimenteller Teil). Die monokline Form des Oktahydrats kristallisiert dabei unmittelbar beim Eindunsten aus dieser Lösung. Die trikline Form entsteht – gemeinsam mit dem Monohydrat von LiOH –, wenn diese Lösung mit einer Suspension von Lithiumsulfid in LiOH versetzt, durch Abziehen von H₂S im Vakuum der pH-Wert der Lösung erheblich erhöht und die Lösung anschließend mehrere Tage über Silikagel eingeengt wird. Das Hexahydrat, das in Form einzelner großer Kristalle aus der ebenfalls mit Lithiumsulfid in LiOH versetzten Startlösung kristallisiert, wandelt sich bereits innerhalb eines Tages in das stabile monokline Oktahydrat um (s. u. zur Diskussion der Phasenbeziehungen zwischen den drei Hydraten).

Strukturbeschreibungen

Das Hexahydrat von Li₃VO₄ kristallisiert trigonal rhomboedrisch in der Raumgruppe *R*3. Die VO₄³⁻-Tetraederanionen liegen hier, im Unterschied zu den wasserreicheren Hydraten, isoliert vor, ihre O-Liganden (allgemein O(XY), hier O(11) bzw. O(12)) sind an der ersten Koordinationssphäre der Li-Kationen nicht beteiligt (s. Abb. 1a und b sowie Tab. 5). Die V-O(1X)-Abstände (d_{V-O}) innerhalb des C₃-symmetrischen Orthovanadat-Ions betragen 170.9 bzw. 171.1 pm; auch die Winkel am Vanadiumatom von 108.8 bzw. 110.1° zeigen die geringe Abweichung der Symmetrie des Anions von der vollen Tetraedersymmetrie. Diese Werte stehen auch in sehr guter Übereinstimmung mit denen in der wasser-

At	ome	Abstand	Hfk.	CN/H-Brücke	Atome		Abstand	Hfk.	CN/H-Brücke
Li(1)	- O(2)	199.0(4)			V(1)	- O(11)	170.9(2)		
	- O(1)	199.5(4)				- O(12)	171.1(1)	$3 \times$	4
	- O(2)	200.0(4)							
	- O(1)	201.8(4)		4					
O(11)	- V(1)	171.0(2)			O(12)	- V(1)	171.1(1)		
	- O(1)	266.2(2)	$3 \times$	1+3		- O(1)	264.5(2)		
						- O(2)	265.3(2)		
						- O(2)	267.6(2)		1+3
O(1)	- Li(1)	199.5(4)			O(2)	- Li(1)	199.0(4)		
(i)	- Li(1)	201.8(4)			(i)	- Li(1)	200.0(4)		
	- O(12)	264.5(2) ^a		H(11) 172		- O(12)	265.3(2) ^b		H(22) 174
	- O(11)	266.2(2) ^d		H(12) 169		- O(12)	267.6(2) ^c		H(21) 174

Tab. 5. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in der Kristallstruktur der Verbindung Li₃VO₄ \cdot 6H₂O (die Wasserstoff-Brücken sind bei den O-O-Abständen der Wassermoleküle mit den brückenden H-Atomen sowie den Winkeln [°] am H angegeben; Bezeichnung der O_V-O_W-Abstände vgl. Abb. 1c; zur Klassifizierung der Wasser-Koordination s. Text).



Abb. 2. Kristallstruktur der triklinen Form von $Li_3VO_4 \cdot 8H_2O$: a: ORTEP-Darstellung [25] der beiden Ketten A und B (Ellipsoide mit 95 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit); b: Projektion der triklinen Struktur entlang [001]; c: Projektion entlang [010]; d: Details des Wasserstoffbrückenbindungs-Systems (hellgraue Kugeln: O; kleine schwarze Kugeln: H; dunkelgraue Polyeder mit hellen Kanten: VO₄-Tetraeder; hellgraue bzw. transparente Polyeder mit dunklen Kanten: LiO₄-Tetraeder) [24].

freien Verbindung ($d_{V-O} = 171.4 - 172.1$ [10]). Die Li-Kationen auf allgemeiner Punktlage sind tetraedrisch ausschließlich von Wassermolekülen koordiniert, die Li-O_W-Abstände liegen dabei im engen Bereich zwischen 199.0 und 201.8 pm (s. Tab. 5). Diese [LiO₄]-Tetraeder sind über alle Ecken entsprechend der Niggli-Formel [Li(H₂O)_{4/2}] so zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft, dass Ringe aus drei, sieben und acht Tetraedern entstehen (s. Abb. 1a, b sowie d). In den großen Lücken dieses Li/H₂O-Verbands sind die VO₄³⁻-Tetraederanionen eingelagert. Zwischen den Vanadat-Ionen und dem Li/H₂O-Verband bestehen mittelstarke Wasserstoffbrückenbindungen. Die entsprechenden O-O-Kontakte sowie die Winkel an den (röntgenographisch lokalisierten) H-Atomen sind in Tab. 5 mit aufgeführt. Das in der Struktur von Li₃VO₄ · 6H₂O vorliegende Wasserstoffbrücken-Bindungssystem enthält zwei kristallographisch unterschiedliche ausschließlich ,isolierte' Wassermoleküle (Bezeichung i, s. unten sowie [11]), d. h. die Wassermoleküle bilden keine Wasserstoffbrücken untereinander, sondern nur zu Vanadat-O-Liganden aus. Die Sauerstoffatome dieser Wassermoleküle (O_W(X)) sind direkt an jeweils zwei Li-Kationen koordiniert und über H-Brücken mit Vanadat-O-Liganden (O_V(XY)) verknüpft. Die O_W(X)-O_V(XY)-Abstände betragen zwischen 264.5 und 267.6 pm; auch die Winkel an den H-Atomen sind mit 168 bis 174° typisch für mittelstarke bis starke Wasserstoffbrückenbindungen (einzelne Werte s. bei den O_W(X)-Abständen in Tab. 5).

At	tome	Abstand	CN/H-Brücke	At	tome	Abstand	CN/H-Brücke
Li(1)	- O(11) - O(12) - O(8) - O(7)	196.3(3) 196.9(3) 197.1(3) 197.2(3)	4	Li(2)	- O(5) - O(2) - O(6) - O(1)	192.0(3) 192.6(3) 195.6(3) 198.9(3)	4
Li(3)	- O(3) - O(4) - O(1) - O(6)	195.1(3) 195.3(3) 196.6(3) 199.2(3)	4	V(1)	- O(11) - O(13) - O(14) - O(12)	171.6(1) 171.7(1) 171.8(1) 171.9(1)	4
O(11)	- V(1) - Li(1) - O(2) - O(5)	171.6(1) 196.3(4) 270.4(2) 272.5(2)	2+2	O(12)	- V(1) - Li(1) - O(4) - O(3)	171.9(1) 196.9(3) 272.3(2) 272.6(2)	2+2
O(13)	- V(1) - O(1) - O(2) - O(3)	171.7(1) 264.6(2) 266.3(2) 268.5(2)	1+3	O(14)	- V(1) - O(5) - O(1) - O(4)	171.8(1) 265.9(2) 268.5(2) 269.2(2)	1+3
O(1) (i)	- Li(3) - Li(2) - O(13) - O(14)	196.6(3) 198.9(3) 264.6(2) 268.5(2)	H(12) 164 H(11) 172	O(2) (a)	- Li(2) - O(13) - O(11) - O(7) ^a	192.6(3) 266.3(2) 270.4(2) 271.6(2)	H(22) 178 H(21) 174
O(3) (a)	- Li(3) - O(13) - O(7) ^b - O(12)	195.2(3) 268.5(2) 272.4(2) 272.6(2)	H(32) 171 H(31) 170	O(4) (a)	- Li(3) - O(14) - O(12) - O(8) ^c	195.3(3) 269.2(2) 272.3(2) 273.8(2)	H(42) 175 H(41) 169
O(5) (a)	- Li(2) - O(14) - O(11) - O(8) ^d	192.0(3) 265.9(2) 272.5(2) 273.6(2)	H(52) 172 H(51) 175	O(6) (dd)	- Li(2) - Li(3) - O(7) ^f - O(8) ^e	195.6(3) 199.2(3) 268.0(2) 274.7(2)	H(61) 176 H(62) 173
O(7) (add)	- Li(1) - O(6) ^f - O(2) ^a - O(3) ^b	197.2(3) 268.0(2) 271.5(2) 272.4(2)	H(72) 174 H(71) 173	O(8) (add)	- Li(1) - O(5) ^d - O(4) ^c - O(6) ^e	197.1(3) 273.6(2) 273.8(2) 274.7(2)	H(82) 172 H(81) 168

Tab. 6. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in der Kristallstruktur der triklinen Modifikation der Verbindung Li₃VO₄ \cdot 8H₂O (O_W-O-Abstände mit brückenden H-Atomen sowie Winkeln \angle_{O-H-O} [°]; Bezeichnung der O_W-O_W-Abstände vgl. Abb. 2d; Klassifizierung der Wasser-Koordination s. Text).

Li₃VO₄ · 8H₂O ist dimorph. In der triklinen Modifikation sind VO₄- ($d_{V-O} = 171.6 - 171.9 \text{ pm}$) und LiO_4 - ($d_{Li-O} = 192-199$ pm) Tetraeder über O-Ecken zu zwei unterschiedlichen, voneinander isolierten Ketten verknüpft (s. ORTEP-Darstellung in Abb. 2a): Die Kette A ist alternierend aus $[VO_2O_2/2]$ und [Li(H₂O)₂O_{2/2}]-Tetraedern aufgebaut; ihre Zusammensetzung ist damit [LiV(H₂O)₂O₄]. Die Kette B besteht dagegen ausschließlich aus $[Li(H_2O)_4]$ -Tetraedern [um Li(2) und Li(3)], die ebenfalls über je zwei O_W -Ecken verknüpft sind ([Li(H₂O)₂(H₂O)_{2/2}]); ihre Summenformel ist damit [Li2(H2O)6]. Da die beiden Kettenarten im Verhältnis 1:1 vorliegen, ergibt sich insgesamt die Summenformel Li₃VO₄ · 8H₂O. In der triklinen Zelle verlaufen die beiden Ketten entlang der a-Richtung (Abb. 2b und c). Sie sind so zueinander angeordnet, dass zwischen ihnen ein System starker, annähernd linearer Wasserstoffbrücken mit O-O-Abständen im Bereich von 264 bis 274 pm ausgebil-

det wird (Tab. 6). Im Unterschied zum wasserärmeren Hexahydrat liegen in beiden Oktahydraten kompliziertere Wasserstoffbrückenbindungssysteme vor, in denen auch H-Brücken zwischen Wassermolekülen auftreten: Die O-Atome der Wassermoleküle sind jeweils tetraedrisch von H und Li koordiniert. Mit den zwei kovalent gebundenen H-Atomen dienen die Sauerstoff-Atome einerseits als Elektronenpaar-Akzeptoren und Protonen-Donoren für die O-Atome benachbarter Wassermoleküle bzw. Vanadat-Ionen; andererseits fungieren sie zweifach als Elektronenpaar-Donoren für weitere Wasserstoffbrücken oder für Lithium-Kationen. Nach [11] lassen sich die Wassermoleküle nach diesen Protonen-Donor- und -Akzeptor-Eigenschaften gegenüber benachbarten Wassermolekülen klassifizieren in:

• isolierte H₂O-Moleküle (Bezeichnung i), die weder H-Donor noch -Akzeptor für benachbarte Wassermoleküle sind, in den Titelverbindungen jedoch als H-



Abb. 3. Kristallstruktur der monoklinen Form von $Li_3VO_4 \cdot 8H_2O$: a: ORTEP-Darstellung [25] des Kettenstücks (Ellipsoide mit 95 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) b: Projektion entlang der monoklinen *b*-Richtung; c: Projektion entlang [100]; d: Details des Wasserstoffbrückenbindungs-Systems (hellgraue Kugeln: O; kleine schwarze Kugeln: H; dunkelgraue Polyeder mit hellen Kanten: VO₄-Tetraeder; hellgraue bzw. transparente Polyeder mit dunklen Kanten: LiO₄-Tetraeder) [24].

Donoren für zwei O_V und Lewis-Basen für zwei Li⁺ fungieren.

 \bullet einfach verknüpfte H2O-Moleküle mit H-Akzeptor-Funktion für je ein benachbartes H2O-Molekül (Bezeichnung a), die hier zusätzlich von Li^+ und zwei O_V koordiniert sind.

• zweifach verknüpfte H_2O -Moleküle mit H-Akzeptor- für ein und H-Donor-Funktion für ein weiteres benachbartes H_2O -Molekül (Bezeichnung ad), die hier zusätzlich durch Li⁺ und O_V koordiniert sind.

• zweifach verknüpfte H₂O-Moleküle mit doppelter H-Donor-Funktion für benachbarte H₂O-Moleküle (Bezeichnung dd), die hier zusätzlich durch zwei Li⁺ koordiniert sind.

• dreifach verknüpfte H₂O-Moleküle mit H-Akzeptor-Funktion für ein und H-Donor-Funktion für zwei benachbarte H₂O-Moleküle (Bezeichnung add), die hier zusätzlich von einem Li⁺ und einem O_V koordiniert sind.

In der triklinen Form von $Li_3VO_4 \cdot 8H_2O$ sind nur die Wassermoleküle von O(1), die die Li(2)- und Li(3)-zentrierten Tetraeder der Kette B verknüpfen, ,isoliert', die beiden zugehörigen Protonen bilden die Wasserstoffbrücken zu Vanadat-Tetraedern. Die übrigen Wassermoleküle [H₂O(2) bis H₂O(8)] bilden einen gemeinsamen Wasserteilverband, der in Abb. 2d im Detail dargestellt ist: Er besteht aus einer Siebener-Einheit (doppelt verzweigte Kettenstücke [O(2,3)=O(7)-O(6)-O(8)=O(4,5)] mit vier terminalen Wassermolekülen vom Typ a (einfache H-Akzeptoren, O(2) bis O(5)), einem zweifach verknüpfenden zentralem Wassermolekül H2O(6) vom Typ dd (doppelte H-Donor-Funktion), das innerhalb der reinen Li-Wasser-Kette B zwei Li(H2O)4-Tetraeder verknüpft, und den beiden dreifach verknüpfenden O(7)und O(8)-Wassermolekülen mit einer Akzeptor und zwei Donor-Funktionalitäten (Bezeichnung add). Die O-O-Abstände innerhalb dieser Wasserkette (die in Tab. 6 und Abb. 2d mit a bis f gekennzeichnet sind) und zwischen Wasser- und O(XY)-Ligandatomen von Vanadium unterscheiden sich nur wenig: Es bestehen durchweg mittelstarke, annähernd lineare H-Brücken $(d_{\rm O-O} = 264.6 - 274.7 \text{ pm}).$

Atome		Abstand	CN/H-Brücke	At	Atome		CN/H-Brücke
Li(1)	- O(11) - O(6) - O(8) - O(1)	190.6(3) 193.1(2) 196.0(2) 199.5(3)	4	Li(2)	- O(2) - O(3) - O(8) - O(1)	188.9(2) 194.9(3) 201.0(3) 201.3(2)	4
Li(3)	- O(4) - O(7) - O(5) - O(3)	193.8(2) 194.4(2) 194.7(3) 197.0(3)	4	V(1)	- O(13) - O(14) - O(11) - O(12)	170.7(1) 171.5(1) 172.5(1) 173.3(1)	4
O(11)	- V(1) - Li(1) - O(5) - O(4)	172.5(1) 190.6(3) 267.5(1) 269.2(1)	2+2	O(12)	- V(1) - O(5) - O(1) - O(6) - O(2)	173.3(1) 274.1(1) 275.1(1) 277.2(2) 279.0(2)	1+4
O(13)	- V(1) - O(3) - O(2) - O(4)	170.7(1) 264.9(1) 272.7(2) 273.8(1)	1+3	O(14)	- V(1) - O(7) - O(3) - O(1)	171.5(1) 266.3(2) 267.8(1) 275.9(1)	1+3
O(1) (i)	- Li(1) - Li(2) - O(12) - O(14)	199.5(3) 201.3(3) 275.1(1) 275.9(1)	H(12) 171 H(11) 177	O(2) (i)	- Li(2) - O(13) - O(12)	188.9(2) 272.7(2) 279.0(2)	H(22) 163 H(21) 164
O(3) (i)	- Li(2) - Li(3) - O(13) - O(14)	194.9(3) 197.0(3) 264.9(1) 267.8(1)	H(31) 175 H(32) 176	O(4) (a)	- Li(3) - O(11) - O(6) ^a - O(13)	193.8(2) 269.2(1) 272.7(2) 273.8(1)	H(42) 177 H(41) 175
O(5) (a)	- Li(3) - O(11) - O(8) ^d - O(12)	194.7(3) 267.5(1) 272.7(1) 274.1(1)	H(52) 168 H(51) 167	O(6) (ad)	- Li(1) - O(4) ^a - O(12) - O(7) ^b	193.1(2) 272.7(2) 277.2(2) 280.6(2)	H(61) 175 H(62) 161
O(7) (ad)	- Li(3) - O(14) - O(8) ^c - O(6) ^b	194.4(2) 266.3(2) 274.2(1) 280.6(2)	H(71) 174 H(72) 160	O(8) (dd)	- Li(1) - Li(2) - O(5) ^d - O(7) ^c	196.0(2) 201.0(3) 272.7(1) 274.2(1)	H(81) 173 H(82) 167

Tab. 7. Ausgewählte inter-Abstände atomare pm in Verder Kristallstruktur der $Li_3VO_4 \cdot 8H_2O$ -II bindung (Ow-O-Abstände mit brückenden H-Atomen sowie Winkeln \angle_{O-H-O} [°]; Bezeichnung der O_W-O_W-Abstände vgl. Abb. 3d; Klassifizierung der Wasser-Koordination s. Text).

Die zweite monokline Modifikation des Oktahydrats von Li₃VO₄ enthält isolierte Kettenstücke mit der der Summenformel entsprechenden Zusammensetzung. Diese Bauelemente sind in Abb. 3a in einer ORTEP-Darstellung wiedergegeben: Die Tetraeder um Li(1) und Li(2) sind über eine gemeinsame Kante miteinander verknüpft. Dieses Tetraederdoppel bildet das Zentrum des Vierer-Kettenstücks. An Li(1) ist über O(11) das VO₄-Tetraeder kondensiert, am anderen Ende des Kettenstücks ist das Tetraeder um Li(3) - ebenfalls über eine Ecke - verknüpft. Die V-O-Abstände im VO_4^{3-} -Tetraederanion liegen mit Werten zwischen 170.7 und 173.3 pm wieder im erwarteten Bereich. Die LiO₄-Tetraeder weichen stärker von der Tetraedersymmetrie ab ($d_{\text{Li}-\text{O}} = 188.9 - 201.3 \text{ pm}$; \angle_{O-Li-O} = 91.8-118.0°), was unmittelbar auf die Kantenverknüpfung der Tetraeder zurückgeführt werden kann. Die Vierer-Kettenstücke sind in der monoklinen Elementarzelle (s. Abb. 3b und c) wiederum so angeordnet, dass ein ausgedehntes H-Brückensystem gebildet wird. Dabei sind die O-Atome der Wassermoleküle H₂O(1) bis H₂O(3) von den übrigen Wassermolekülen isoliert und verknüpfen die Li/V-Baugruppen untereinander. Die Sauerstoffatome O(4) bis O(8) bilden eine Fünferkette (s. Abb. 3d, Kontakte zwischen Wassermolekülen sind durch Buchstaben a bis d gekennzeichnet), in der die terminalen Wassermoleküle mit O(4) und O(5) als einfache H-Akzeptoren fungieren (Typ a). $H_2O(6)$ und $H_2O(7)$ sind im Wasserteilverband ,zweibindig' (Typ ad), und H₂O(8), das auf der gemeinsamen Kante des zentralen [LiO₄]-Doppeltetraeders liegt, fungiert als doppelter H-Donor (Typ dd). Die O-O-Abstände und Winkel an den Wasserstoff-Atomen der verschiedenen Arten von H-Brücken-Bindungen unterscheiden sich nicht wesentlich; mit O-O-Abständen von 266.3 bis 280.6 pm liegen wiederum vergleichsweise starke H-Brücken vor.

Phasenbeziehungen und (thermische) Stabilitäten

Die drei Hydrate von Li₃VO₄ sind sämtlich sehr labil. Das Hexahydrat wandelt sich innerhalb weniger Stunden bereits in der Mutterlauge in die monokline Form des Oktahydrats um. Alle Hydrate geben bereits bei Raumtemperatur rasch Wasser ab und zersetzen sich zu einem Pulver von wasserfreiem Lithiumorthovanadat, das mittels Pulverdiffraktometrie vollständig identifiziert werden kann. Hinweise auf die Existenz wasserärmerer Hydrate gibt es nicht. Trotz dieser Labilität gelang für die in guten Ausbeuten optisch phasenrein erhältliche monokline Form des Oktahydrats die Durchführung einer DTA-TG-Untersuchung. Diese zeigte die vollständige Wasserabgabe in mehreren, nicht voneinander separierbaren Stufen bereits zwischen 50 und 105 °C. Diese niedrige Temperatur steht mit der praktisch beobachteten raschen Verwitterung der Kristalle aller Phasen bereits bei Raumtemperatur in direkter Übereinstimmung. Ähnlich geringe Entwässerungstemperaturen finden sich z. B. auch bei Borax oder den Vitriolen, wobei in diesen Fällen allerdings Struktur- und kein Koordinationswasser abgegeben wird. Aufgrund der Probleme bei der Handhabung der Hydrate kann über die Phasenbeziehung zwischen den beiden Modifikationen des Oktahydrats bislang keine zuverlässige Aussage getroffen werden. Das Molvolumen der monoklinen Form ist mit $V/Z = 286.6 \ 10^6 \ \text{pm}^3 \ ca. \ 2\%$ größer als das der triklinen Form $(V/Z = 281.8 \ 10^6 \text{ pm}^3)$, so dass auch die Volumina keine eindeutigen Schlüsse auf die Stabilität der einzelnen Modifikationen zulassen.

Vergleich der Kristallstrukturen

Alle drei Hydrate enthalten das Orthovanadat(V)-Anion VO_4^{3-} , die Abstände ($d_{V-O} = 170.9 - 173.3 \text{ pm}$) und Winkel im Anion unterscheiden sich in den drei Verbindungen nicht signifikant voneinander. Sie sind nur wenig kleiner als die Summe der Shannon-Radien von 175.5 pm [12] und mit den Werten im wasserfreien Li₃VO₄ (171.4 - 172.1 pm) in sehr guter Übereinstimmung. Bei den in den drei neuen wasserreichen Hydraten vorliegenden Wasserstoffbrücken handelt es sich sämtlich um mittelstarke, annähernd lineare H-Brücken mit Winkeln am Wasserstoff zwischen 160 und 178° und O_W-O-Abständen zwischen 264.4 und 280.6 pm. Die drei Verbindungen gehören nach der für Hydrate eingeführten Klassifizierung



Abb. 4. Volumina pro Formelheit (FE) $[10^6 \text{ pm}^3]$ in Abhängigkeit vom Wassergehalt z in den Hydraten Li₃VO₄ · z H₂O.

[11, 13] zur Klasse B, da das auf die Koordinationszahl von Li (n) bezogene Verhältnis von H₂O/Li (z/x) (allgemein: $\frac{z}{xn}$ für Salze $M_x X_y \cdot z H_2 O$) mit 1/2 für das Hexa- und 2/3 für die Oktahydrate zwischen 1 und 1/2 liegt. Im Fall des Hexahydrats ist Li ausschließlich von Wassermolekülen koordiniert (Klasse BII), die Li(H₂O)₄-Tetraeder sind über alle Ecken weiter verknüpft. Die Bindungsverhältnisse sind damit vergleichbar mit dem Trihydrat LiClO₄ · 3H₂O $\left(\frac{z}{xn}\right)$ ebenfalls 1/2 [14]), in dem über gemeinsame Flächen verknüpfte Li(H2O)6/2-Oktaederketten vorliegen, zwischen die die Perchlorat-Ionen (nur über H-Brücken verknüpft) eingelagert sind. Dagegen gehören die beiden Modifikationen des Oktahydrats zur Hydrat-Gruppe BIV: Obwohl der Wassergehalt (bei Verknüpfung der $M(H_2O)_n$ -Polyeder) für die volle Koordination von Li durch H2O ausreichend wäre (wie bereits das Hexahydrat zeigt), sind jeweils nur die beiden Li-Atomlagen Li(2) und Li(3) ausschließlich von Wasser koordiniert; Li(1) ist in der triklinen Form von zwei Vanadat-Sauerstoffatomen und zwei Wassermolekülen, in der monoklinen Form von einem O_V und drei H₂O-Molekülen koordiniert. Dementsprechend unterscheiden sich die beiden Modifikationen auch durch die Art des Wasserstoffbrückenbindungs-Systems und die Zahl der Ow-H-Ow- und Ow-H-Ov-Wasserstoffbrücken: In der triklinen Form liegen von den 16 H-Brücken/Formeleinheit sechs zwischen Wassermolekülen vor (Bez. a-f), in der monoklinen Form sind es dagegen nur vier (Bez. a-d).

Das wasserfreie Lithium-orthovanadat und die drei Titelverbindungen bilden bezüglich der Volumina pro Formeleinheit erwartungsgemäß eine einheitliche Reihe: Ihre Volumina liegen in guter Näherung auf einer Geraden, deren Steigung von 24.8 10^6 pm³/H₂O dem Molvolumen eines Wassermoleküls auch in anderen Hydraten entspricht [15] (Abb. 4).

Da alle drei Verbindungen nur aus Tetraedern leicht unterschiedlicher Größe aufgebaut sind, lassen sich ihre Strukturen alternativ auch in der für Silicate eingeführten Nomenklatur nach Liebau [16] bezeichnen: Das Hexahydrat hat danach eine Gerüst(Tecto)-Struktur MX₂ (hier [LiO_{4/2}]), in die eine Insel(Neso)-Gruppe MX₄ (hier VO₄) eingelagert ist. Die zwei Ketten im triklinen Oktahydrat sind vom Typ einer Zweiereinfachkette (Ino-Struktur) MX₃, und die monokline Form enthält eine isolierte tetramere (Soro)Gruppe M₄X₁₃.

Vergleich mit anderen Hydraten

Trotz der hohen Hydratationsenthalpie von Li⁺ [17] sind von Lithium nur vergleichsweise wenige Hydrate von Salzen mit Orthoanionen bekannt. Beschrieben sind nur die Monohydrate von LiOH [18] und

- [1] S. Schnabel, C. Röhr, Z. Naturforsch. 2005, 60b, 479.
- [2] S. Schnabel, C. Röhr, Z. Kristallogr. Suppl. 2005, 22, 76.
- [3] S. Schnabel, C. Röhr, Acta Crystallogr. 2005, C383.
- [4] S. Schnabel, C. Röhr, Z. Kristallogr. Suppl. 2006, 24, 119.
- [5] S. Schnabel, C. Röhr, Z. Naturforsch. (in Vorbereitung).
- [6] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures, University of Göttingen, Göttingen (Germany) 1997.
- [7] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Göttingen (Germany) 1997.
- [8] E. Gelato, E. Parthé, STRUCTURE TIDY: Program to standardize structure data, University Geneva (Switzerland) 1986.
- [9] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 418046 (Li₃VO₄ · 6H₂O), 418047 (Li₃VO₄ · 8H₂O-I) und 418048 (Li₃VO₄ · 6H₂O-II) angefordert werden (E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de).

Lithiumsulfat [19] sowie das oben bereits erwähnte Trihydrat von Lithiumperchlorat [14]. Mit den Titelverbindungen strukturell vergleichbare wasserreichere Li-Hydrate sind unbekannt.

Wie bei den meisten Reihen wasserhaltiger Salze der Alkalimetalle ist auch bei den Orthovanadaten(V) in der Zahl der Wassermoleküle pro Formeleinheit eine generelle Tendenz nicht erkennbar: Von Lithium existieren die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen sehr wasserreichen Hydrate, von Natrium ist das Trihydrat [20], vom Kalium das Mono-[21] und von Rubidium wieder das wasserreichere Tetrahydrat Rb₃VO₄ · 4H₂O [22] beschrieben. Als weiteres wasserreiches Ortho-Salz ist das bezüglich seiner Zusammensetzung – jedoch nicht seiner Struktur nach – vergleichbare Oktahydrat Na₃PO₄ · 8H₂O [23] erwähnenswert, das auch als Hinweis auf die mögliche Existenz wasserreicherer Natrium-Orthovanadate angesehen werden kann.

Dank

Wir danken der Adolf-Messer-Stiftung für die finanzielle Unterstützung.

- [10] R. D. Shannon, C. M. Calvo, J. Solid State Chem. 1973, 6, 538.
- [11] F. Franks (ed)., Water: A Comprehensive Treatise, Vol. 2, Plenum Press, New York, London 1973.
- [12] R. D. Shannon, Acta Crystallogr. 1976, A32, 751.
- [13] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford Science Publications, Clarendon Press, Oxford, **1995**.
- [14] A. Sequeira, I. Bernal, I. D. Brown, R. Faggiani, Acta Crystallogr. 1975, B31, 1735.
- [15] T. B. Chaabane, L. Smiri-Dogguy, J. Chem. Crystallogr. 1999, 20, 323.
- [16] F. Liebau, Structural Chemistry of Silicates, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1985.
- [17] I. Tunell, C. Lim, Inorg. Chem. 2006, 45, 4811.
- [18] N. W. Alcock, Acta Crystallogr. 1971, B27, 1682.
- [19] H. Smith, S. W. Peterson, H. A. Levy, J. Chem. Phys. 1968, 48, 5561.
- [20] K. Kato, E. Takayama-Muromachi, Acta Crystallogr. 1987, C43, 1030.
- [21] K. Kato, E. Takayama-Muromachi, *Acta Crystallogr*. 1987, *C43*, 2040.
- [22] K. Kato, E. Takayama-Muromachi, Acta Crystallogr. 1985, C41, 1415.
- [23] A. Larbot, J. Durand, Acta Crystallogr. 1983, C39, 12.
- [24] L. W. Finger, M. Kroeker, B. H. Toby, J. Appl. Crystallogr. 2007, 40, 188.

- [25] M. N. Burnett, C. K. Johnson, Program ORTEP-III, ORNL-6895, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee (USA) 1996.
- [26] X-SHAPE, Crystal Optimisation for Numerical Ab-

sorption Correction 1.01, STOE & Cie, Darmstadt (Germany) **1996**.

[27] SADABS: Area-Detector Absorption Correction, Siemens Industrial Automation Inc. Madison WI. 1996.