

- DURIF, A., AVERBUCH-POUCHOT, M. T. & GUITEL, J. C. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 680–682.
- EVANS, H. T. (1966). *Inorg. Chem.* **5**, 967–977.
- HOWARTH, O. W. & JARROLD, M. (1978). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 503–506.
- JAHR, H. F. & PREUSS, F. (1965). *Chem. Ber.* **98**, 3297–3302.
- KABASH, W. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 922–923.
- KLEMPERER, W. G. & SHUM, W. (1977). *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 3544–3545.
- KOHN, J. A. & TOWNES, W. D. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 617–621.
- LAVAT, A. E., BARAN, E. J. & ESCOBAR, M. E. (1983). *Thermochim. Acta*, **60**, 105–108.
- RIVERO, B. E., PUNTE, G., RIGOTTI, G. & NAVAZA, A. (1985). *Acta Cryst.* **C41**, 817–820.
- RIVERO, B. E., PUNTE, G., RIGOTTI, G. & NAVAZA, A. (1987). Submitted to *Acta Cryst.*
- RIVERO, B. E., RIGOTTI, G., PUNTE, G. & NAVAZA, A. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 715–718.
- SAF'YANOV, YU. N. & BELOV, N. V. (1976). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **227**, 1112–1115.
- SAF'YANOV, YU. N., KUZ'MIN, E. A. & BELOV, N. V. (1978). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **242**, 630–605.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
- SWALLOW, A. G., AHMED, F. R. & BARNES, W. H. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 397–405.
- ULICKA, L. (1980). *J. Therm. Anal.* **18**, 127–136.
- ULICKA, L. & ZÚRKOVA, L. (1981). *J. Therm. Anal.* **20**, 147–151.
- VANNERBERG, N. G. (1970). *Acta Chem. Scand.* **24**, 2335–2348.
- VANNERBERG, N. G. (1972). *Acta Chem. Scand.* **26**, 2863–2876.
- WELLS, A. F. (1975). *Structural Inorganic Chemistry*, 4th ed. Oxford: Clarendon Press.

Acta Cryst. (1987), **C43**, 201–202

Synthèse et Structure Cristalline de LiInP_2O_7

PAR D. TRANQUI, S. HAMDOUNE ET Y. LE PAGE

Laboratoire de Cristallographie du CNRS, associé l'USTMG, 166 X, 38042 Grenoble CEDEX, France

(Reçu le 13 juillet 1986, accepté le 10 Septembre 1986)

Abstract. $M_r = 295.7$, monoclinic, $P2_1$, $a = 7.084$ (2), $b = 8.436$ (2), $c = 4.908$ (3) Å, $\beta = 110.75$ (2)°, $V = 274.3$ (1) Å³, $Z = 2$, $D_x = 3.58$ Mg m⁻³, $F(000) = 276$, $\mu = 4.76$ mm⁻¹, $\text{Ag } K\bar{\alpha}$, $\lambda = 0.56085$ Å, room temperature, R factor 2.0% for 692 reflections. The structure of LiInP_2O_7 consists of InO_6 octahedra and pyrophosphate groups, P_2O_7 . Each InO_6 group is connected, *via* In—O—P bonds, to five pyrophosphate groups: two corners of the InO_6 octahedra are linked to one P_2O_7 group and four others share corners with four distinct pyrophosphate groups. The lithium ion is located in the channel parallel to the c axis and is bonded to four oxygens of the $[\text{InP}_2\text{O}_7]$ framework with Li—O distances from 1.96 to 2.12 Å.

Introduction. Au cours de l'étude systématique des phases du système $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$ présentant une conductivité ionique élevée (Hamdoune, Tranqui & Schouler, 1986) nous avons identifié un nouveau phosphate de composition inconnue. La détermination de la structure cristalline de ce composé a montré qu'il s'agissait d'un nouveau type de pyrophosphate correspondante à la formule LiInP_2O_7 . Nous décrivons dans ce qui suit la structure cristalline de ce nouveau composé.

Partie expérimentale. L'examen des clichés de précession a confirmé la symétrie monoclinique et les valeurs de paramètres de maille indiquées plus haut; cristal de dimensions d'environ $0,09 \times 0,12 \times 0,10$ mm,

diffractomètre CAD-4, monochromateur en lame graphite, exploration de la demi-sphère de réflexion pour $0 \leq \theta \leq 30^\circ$ ($-9 \leq h \leq 9$, $-11 \leq k \leq 11$, $0 \leq l \leq 5$), mesure de 2712 réflexions; réflexions de contrôle: 025, 214 et 743; variation $\leq 1,4\%$; paramètres cristallins affinés à partir des angles θ ($12 < \theta < 30^\circ$) de 25 réflexions déterminées par le diffractomètre, balayage ω , vitesse $0,02^\circ \text{ s}^{-1}$, $\Delta\omega = 0,7^\circ + 0,23\text{tg}\theta$. Correction du facteur de Lorentz-polarisation, réflexions moyennées; 692 réflexions indépendantes avec $|F| > 2\sigma(F)$ conservées pour la détermination de la structure.

Détermination de la structure utilisant la méthode directe par l'application du programme *MULTAN* (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980) et par la synthèse de Fourier différence pour localiser l'atome de Li. Leurs coordonnées atomiques ont été affinées jusqu'aux valeurs correspondant aux indices résiduels: $R = 2,03\%$ et $wR = 2,59\%$; une autre série d'affinement utilisant les coordonnées énantiomorphes a conduit à un facteur wR plus élevé (2,9%), le présent model est donc adopté; $w = F_o/3F_{\text{max}}$ si $F_o < F_{\text{max}}$, $w = F_{\text{max}}/3F_o$ si $F_o > F_{\text{max}}$. Facteurs de diffusion dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Pas de corrections d'absorption ni d'extinction. Calculs effectués à l'aide du système de programme du *NRC* (Larson, Lee, Le Page & Gabe, 1982) sur le VAX 780. Affinement sur F . $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,18$. $|\Delta\rho| < 0,23 \text{ e } \text{Å}^{-3}$. $S = 1,22$. Le Tableau 1 donne les positions atomiques et les facteurs thermiques

équivalents de tous les atomes, le Tableau 2 les distances et les angles interatomiques.*

Discussion. La structure cristalline de LiInP₂O₇ est constituée par des groupes octaédriques déformés InO₆ et de groupes pyrophosphates P₂O₇.

* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées aux dépôts d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 43389: 8 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester, CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. Positions atomiques et facteurs thermiques équivalents (Å²) (les écarts types sont données entre parenthèses)

$$B_{\text{éq}} = (8\pi^2/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j.$$

	x	y	z	B _{éq}
In	0,26729 (6)	0,25000	0,48611 (9)	0,388 (14)
P(1)	0,07745 (25)	0,03704 (23)	-0,1227 (4)	0,44 (7)
P(2)	0,52825 (25)	0,43336 (22)	1,1271 (4)	0,39 (6)
O(1)	0,2391 (7)	-0,0845 (7)	0,8357 (13)	0,68 (20)
O(2)	0,1321 (8)	0,0676 (7)	0,1960 (12)	0,69 (20)
O(3)	0,1227 (7)	0,4524 (7)	0,2586 (12)	0,68 (20)
O(4)	0,0745 (8)	0,1879 (7)	0,7067 (13)	0,90 (21)
O(5)	0,4049 (8)	0,4343 (7)	0,8027 (12)	0,72 (20)
O(6)	0,4960 (7)	0,0886 (7)	0,7322 (12)	0,56 (19)
O(7)	0,4929 (7)	0,2886 (6)	0,2855 (12)	0,55 (20)
Li	0,677 (2)	0,115 (2)	0,472 (4)	1,28 (21)

Tableau 2. Distances (Å) et angles interatomiques (°) dans LiP₂O₇ (les écarts types sont données entre parenthèses)

P(1)—O(1 ^h)	1,603 (5)	O(1)—P(1)—O(2)	108,2 (3)
P(1)—O(2)	1,495 (6)	O(1)—P(1)—O(3)	104,0 (3)
P(1)—O(3 ^h)	1,514 (5)	O(1)—P(1)—O(4)	109,7 (3)
P(1)—O(4)	1,520 (6)	O(2)—P(1)—O(3)	113,4 (3)
P(2)—O(1 ^h)	1,600 (5)	O(2)—P(1)—O(4)	112,3 (4)
P(2)—O(5)	1,521 (6)	O(3)—P(1)—O(4)	108,9 (3)
P(2)—O(6 ^h)	1,519 (6)	O(1)—P(2)—O(5)	107,9 (3)
P(2)—O(7 ^h)	1,516 (5)	O(1)—P(2)—O(6)	107,9 (3)
O(1)—P(2)—O(7)	102,47 (30)	O(5)—P(2)—O(6)	110,9 (3)
O(5)—P(2)—O(7)	113,78 (31)	O(6)—P(2)—O(7)	113,3 (3)
P(1)—O(1)—P(2)	132,73 (38)		
In—O(2)	2,085 (6)	O(2)—In—O(3)	102,6 (2)
In—O(3)	2,098 (6)	O(2)—In—O(4)	86,7 (2)
In—O(4)	2,088 (5)	O(2)—In—O(5)	177,5 (2)
In—O(5)	2,170 (6)	O(2)—In—O(6)	89,4 (2)
In—O(6)	2,133 (5)	O(2)—In—O(7)	92,0 (2)
In—O(7)	2,179 (5)	O(3)—In—O(4)	101,2 (2)
		O(3)—In—O(5)	79,0 (2)
O(3)—In—O(6)	161,88 (20)	O(4)—In—O(7)	172,5 (2)
O(3)—In—O(7)	86,34 (19)	O(5)—In—O(6)	89,6 (2)
O(4)—In—O(5)	91,08 (23)	O(5)—In—O(7)	90,1 (2)
O(4)—In—O(6)	92,96 (21)	O(6)—In—O(7)	79,6 (2)
Li—O(3 ^v)	2,079 (17)	O(3)—Li—O(5)	83,9 (6)
Li—O(5 ^v)	1,980 (18)	O(3)—Li—O(6)	88,2 (7)
Li—O(6)	2,118 (17)	O(3)—Li—O(7)	169,3 (10)
Li—O(7)	1,957 (16)	O(5)—Li—O(6)	102,6 (7)
		O(5)—Li—O(7)	105,8 (8)
		O(6)—Li—O(7)	85,2 (6)

Code de symétrie: (i) x, y, z - 1; (ii) -x, y - 1/2, -z; (iii) 1 - x, 1/2 + y, 2 - z; (iv) x, y, 1 + z; (v) 1 - x, y - 1/2, 1 - z.

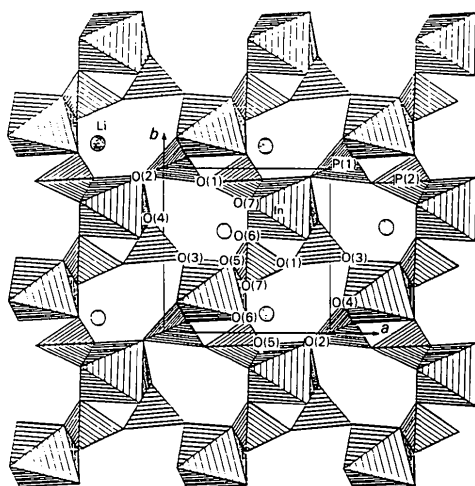


Fig. 1. Projection de la structure LiInP₂O₇ suivant (001) (Fischer, 1985).

L'ensemble des groupes InO₆ et P₂O₇ sont reliés entre eux en partageant soit une arête [O(4) et O(6)] soit un sommet commun [O(2), O(3), O(5) et O(7)]. A l'exception de l'oxygène O(1) (pont entre les deux phosphores du groupe P₂O₇) tous les oxygènes du groupe pyrophosphate [O(2), O(3) . . . O(7)] sont reliés aux octaèdres par la liaison P—O—In formant ainsi une charpente tridimensionnelle de InP₂O₇; chaque groupe pyro est relié à un octaèdre InO₆ en partageant avec celui-ci une arête commune et les quatre sommets restant de P₂O₇ sont liés à quatre autres octaèdres en partageant leurs sommets (Fig. 1). Ce type d'arrangement atomique est isotype de celui de LiFeP₂O₇ (Quenkina, Maximov, Timofieba, Bikov & Melnikov, 1985). A l'intérieur de la charpente tridimensionnelle [InP₂O₇] sont formés des canaux parallèles à l'axe c; les ions de lithium situés dans ces canaux possèdent quatre voisins d'oxygène, avec 2,118 > d_{Li-O} > 1,960 et le cinquième voisin à 2,5 Å.

Références

- FISCHER, R. X. (1985). *STRUCPLO84*. *J. Appl. Cryst.* **18**, 258–262. Version modifiée pour la station graphique VS2.
- HAMDOUNE, S., TRANQUI, D. & SCHOULER, E. J. L. (1986). *Solid State Ionics*, **18–19**, 587–591.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
- LARSON, A. C., LEE, F. L., LE PAGE, Y. & GABE, E. J. (1982). *NRC VAX Crystal Structure System*. Chemistry Division NRC, Ottawa.
- MAIN, P., FISKE, S., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
- QUENKINA, E. A., MAXIMOV, B. A., TIMOFIEBA, B. A., BIKOV, A. B. & MELNIKOV, O. K. (1985). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **284**, 864–867.