

Table 3. *Hydrogen-bonding scheme (first row 243 K, second row 80 K)*

$D-H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$\angle D-H\cdots A$
O(3)-H(1) $\cdots$ O(2)	2.621 (4) Å	1.001 (5) Å	1.620 (6) Å	177.8 (5)°
	2.613 (3)	1.008 (4)	1.605 (4)	178.4 (5)
O(4)-H(2) $\cdots$ O(1)	2.615 (5)	0.991 (7)	1.636 (7)	168.8 (5)
	2.617 (4)	1.004 (5)	1.623 (5)	168.6 (5)

Schomaker & Trueblood (1968). Although the difference in bond lengths is reduced (Table 2) the higher-temperature structure still has the shorter bond lengths. An oxygen-oxygen correction could not be carried out because the structure becomes 'polymeric' if sufficiently large atomic radii are included. This indicates that  $H_2SeO_4$  is not 'rigid' enough to be treated as a discrete molecule.

The hydrogen-bonding scheme (Table 3) indicates medium to strong hydrogen bonds according to the criteria proposed by Ferraris and co-workers (Chiari & Ferraris, 1982; Ferraris, Fuess & Joswig, 1986). The basic features of the hydrogen-bonding scheme confirm the results of Moodenbaugh *et al.* (1983). The donor-hydrogen-acceptor angle is near to 180° [177.8 (5) and 168.8 (5)°] and the H $\cdots$ O distances are

1.620 (6) and 1.636 (7) Å at 243 K. The shortest interlayer contact is between O(1) and O(3) and is 2.936 (3) Å, which indicates van der Waals contact.

Support of this work by the Bundesminister für Forschung und Technologie is gratefully acknowledged.

#### References

- BAILEY, M. & WELLS, A. F. (1951). *J. Chem. Soc.* **217**, 968-973.  
 CHIARI, G. & FERRARIS, G. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 2331-2341.  
 FERRARIS, G., FUESS, H. & JOSWIG, W. (1986). *Acta Cryst.* **B43**, 253-258.  
 GILBERTSON, L. I. & KING, G. B. (1936). *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 180.  
 KOESTER, L. (1977). *Neutron Physics. Springer Tracts in Modern Physics*, Vol. 80, edited by G. HÖHLER. Berlin: Springer-Verlag.  
 LUNDGREN, J. O. & TAESLER, I. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 2384-2386.  
 MOODENBAUGH, A. R., HARTT, J. E., HURST, J. J., YOUNGBLOOD, R. W., COX, D. E. & FRAZER, B. C. (1983). *Phys. Rev. B*, **28**, 3501-3505.  
 SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 63-76.  
 STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). The XRAY72 system - version of June 1972. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.

*Acta Cryst.* (1987). **C43**, 397-399

## Structure de $Li_3In_xP_3O_{12}$

PAR D. TRAN QUI ET S. HAMDOUNE

Laboratoire de Cristallographie, Centre National de la Recherche Scientifique,  
 Laboratoire associé à l'USTMG, 166 X, 38042 Grenoble CEDEX, France

(Reçu le 30 juin 1986, accepté le 9 octobre 1986)

**Abstract.** Lithium indium phosphate,  $M_r = 535.4$ , monoclinic,  $P2_1/n$ ,  $a = 8.592$  (2),  $b = 8.908$  (2),  $c = 12.290$  (3) Å,  $\beta = 90.0$  (2)°,  $V = 940.65$  (4) Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 3.78$  Mg m<sup>-3</sup>,  $Ag K\bar{a}$ ,  $\lambda = 0.5608$  Å,  $\mu = 2.06$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 992$ , room temperature,  $R$  factor 2.3% for 1582 reflections. The structure of  $Li_3In_xP_3O_{12}$  consists of  $InO_6$  octahedra and  $PO_4$  tetrahedra. Two octahedra groups,  $In(1)O_6$  and  $In(2)O_6$ , are linked together by sharing oxygen corners with three  $PO_4$  tetrahedra forming, *via* In-O-P bonds, an infinite three-dimensional framework [ $In_xP_3O_{12}$ ]. The three lithium ions are found in highly distorted tetrahedra, one  $LiO_4$  tetrahedron sharing corners with two different  $InO_6$  groups and two other  $LiO_4$  groups sharing edges with the same  $InO_6$  octahedra.

**Introduction.** L'étude de la variation de la conductivité ionique des composés de formule générale  $Li_{1+x}Ti_{2-x}$

$In_xP_3O_{12}$  en fonction de  $x$  (Li Shi-Chun & Lin Zu-Xiang, 1983) a montré l'existence d'une phase de faible concentration en indium,  $x \approx 0,3$ , présentant une conductivité comparable à celle du Nasicon [ $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ ,  $\sigma T \approx 10^{-3}$  ( $\Omega$  cm)<sup>-1</sup> à 573 K]. L'étude cristallographique (Hamdoune, Gondrand & Tran Qui, 1986) a montré que les diagrammes de poudres de ces phases peuvent être indexés dans le système rhomboédrique pour  $0 \leq x \leq 0,4$  (en fait les résultats récents de nos études structurales ont clairement indiqué que la phase avec  $x = 0,1$  a la symétrie monoclinique,  $C2/c$ ). En poursuivant la caractérisation (par la technique des monocristaux) des phases plus riches en indium nous avons montré que ces composés deviennent orthorhombiques,  $Pbca$ , pour  $0,4 \leq x \leq 1,0$  et pour une plus grande concentration en indium,  $x > 1$ , ils adoptent la symétrie monoclinique  $P2_1/n$  (Hamdoune, Tran Qui & Schouler, 1986). Dans le cadre d'une étude générale sur

les relations entre la structure cristalline et la conductivité ionique et aussi grâce à l'existence d'un monocristal correspondant à la composition Li<sub>3</sub>In<sub>2</sub>P<sub>3</sub>O<sub>12</sub> nous avons entrepris la détermination précise de sa structure cristalline.

**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 0,08 × 0,1 × 0,07 mm, diffractomètre CAD-4, monochromateur en lame graphite, 0 < θ < 26° (−10 < h < 10, −10 < k < 10, 0 < l < 14), mesure de 3511 réflexions; réflexions de contrôle: 51 $\bar{2}$ , 424 et 35 $\bar{1}$ ; variation ≤ 1,6%; paramètres cristallins affinés à partir des angles θ (12 < θ < 25°) de 23 réflexions déterminées par le diffractomètre, balayage ω, vitesse 0,02° s<sup>−1</sup>, ω = 1,0° + 0,25 tg θ. Correction du facteur de Lorentz-polarisation, réflexions moyennées (R<sub>int</sub> = 0,023); 1582 réflexions indépendantes avec |F| > 2σ(F) conservées pour la détermination de la structure.

Détermination de la structure par 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 lithium. Les coordonnées atomiques ont été affinées jusqu'aux valeurs correspondant aux indices résiduels: R = 0,02 et wR = 0,023; w = F<sub>o</sub>/3F<sub>max</sub> si F<sub>o</sub> < F<sub>max</sub>, w = F<sub>max</sub>/3F<sub>o</sub> si F<sub>o</sub> > F<sub>max</sub>. Facteurs de diffusion de *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 VAX Crystal Structure System* (Larson, Lee, Le Page & Gabe, 1982). Affinement sur F. (Δ/σ)<sub>max</sub> = 0,26. |Δρ| < 0,31 e Å<sup>−3</sup>. S = 1,32. Le Tableau 1 donne les positions atomiques et les facteurs thermiques équivalents de tous les atomes, le Tableau 2 les distances interatomiques.\*

**Discussion.** La structure cristalline de Li<sub>3</sub>In<sub>2</sub>P<sub>3</sub>O<sub>12</sub> est constituée par deux groupes octaédriques déformés InO<sub>6</sub> et trois groupes de monophosphates indépendants PO<sub>4</sub>.

L'ensemble des groupes InO<sub>6</sub> et PO<sub>4</sub> sont reliés entre eux par la liaison P—O—In formant ainsi une charpente tridimensionnelle de [In<sub>2</sub>P<sub>3</sub>O<sub>12</sub>]. Le motif de base de cette charpente est constitué par deux octaèdres de InO<sub>6</sub> reliés entre eux par trois tétraèdres de PO<sub>4</sub> (Fig. 1) (Fischer, 1985). Ce motif (représenté par la suite par le

symbole O—T—T—O), est déjà rencontré dans la structure de type Nasicon (NaZr<sub>2</sub>P<sub>3</sub>O<sub>12</sub> par exemple), toutefois dans la structure de type Nasicon les groupes O—T—T—O sont tous orientés approximativement suivant la direction (a/4 + c) de la maille monoclinique C2/c (Hagman & Kerrkegaard, 1968), par contre les motifs de base O—T—T—O dans Li<sub>3</sub>In<sub>2</sub>P<sub>3</sub>O<sub>12</sub> par suite de la rotation des groupes phosphates sont alternativement orientés selon les directions (0,43b + 0,2c) et (0,43b − 0,2c) de la maille monoclinique P2<sub>1</sub>/n.

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

$$B_{eq} = (8\pi^2/3) \sum_i U_i$$

	x	y	z	B <sub>eq</sub> (Å <sup>2</sup> )
In(1)	0,26237 (4)	0,52997 (4)	0,39832 (3)	0,780 (14)
In(2)	0,24124 (3)	0,46358 (4)	0,89644 (3)	0,689 (13)
P(1)	0,38452 (14)	0,60990 (14)	0,65378 (10)	0,45 (4)
P(2)	0,11001 (13)	0,37919 (14)	0,15694 (10)	0,41 (4)
P(3)	0,04460 (13)	0,25203 (14)	0,50844 (10)	0,44 (5)
O(1)	0,1281 (4)	0,4023 (4)	0,0362 (3)	1,10 (14)
O(2)	0,0910 (4)	0,3632 (4)	0,4175 (3)	0,76 (13)
O(3)	0,4551 (4)	0,3824 (4)	0,3982 (3)	0,82 (13)
O(4)	0,3057 (3)	0,6882 (4)	0,9398 (3)	0,64 (13)
O(5)	0,2278 (4)	0,4708 (4)	0,2225 (3)	0,88 (13)
O(6)	0,2637 (4)	0,5451 (4)	0,5720 (3)	0,97 (14)
O(7)	0,1755 (4)	0,2637 (4)	0,8075 (3)	0,75 (13)
O(8)	0,3840 (4)	0,4967 (3)	0,7502 (3)	0,69 (12)
O(9)	0,4568 (4)	0,3714 (4)	0,9482 (3)	0,78 (13)
O(10)	0,0513 (4)	0,6700 (4)	0,4027 (3)	0,79 (12)
O(11)	0,0588 (4)	0,5780 (4)	0,8069 (3)	0,60 (12)
O(12)	0,3813 (4)	0,7085 (4)	0,3194 (3)	0,78 (13)
Li(1)	0,4122 (10)	0,5875 (10)	0,1840 (7)	1,43 (16)
Li(2)	0,0662 (9)	0,5106 (10)	0,6525 (7)	1,27 (15)
Li(3)	0,3224 (10)	0,2866 (11)	0,6778 (8)	1,67 (17)

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) dans Li<sub>3</sub>In<sub>2</sub>P<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (les écarts types sont données entre parenthèses)

P(1)—O(3 <sup>i</sup> )	1,520 (3)	P(2)—O(1)	1,506 (3)	P(3)—O(2)	1,546 (3)
P(1)—O(6)	1,555 (3)	P(2)—O(5)	1,529 (3)	P(3)—O(4 <sup>v</sup> )	1,543 (3)
P(1)—O(7 <sup>ii</sup> )	1,540 (3)	P(2)—O(11 <sup>iii</sup> )	1,565 (3)	P(3)—O(9)	1,525 (3)
P(1)—O(8)	1,555 (3)	P(2)—O(12 <sup>iv</sup> )	1,550 (3)	P(3)—O(10 <sup>v</sup> )	1,535 (3)
Moyenne	1,542 (3)	Moyenne	1,537 (3)	Moyenne	1,537 (3)
In(2)—O(1 <sup>vi</sup> )	2,048 (3)	In(1)—O(2)	2,105 (3)		
In(2)—O(4)	2,143 (3)	In(1)—O(3)	2,114 (3)		
In(2)—O(7)	2,164 (3)	In(1)—O(5)	2,244 (3)		
In(2)—O(8)	2,196 (3)	In(1)—O(6)	2,139 (3)		
In(2)—O(9)	2,123 (3)	In(1)—O(10)	2,202 (3)		
In(2)—O(11)	2,169 (3)	In(1)—O(12)	2,125 (3)		
Moyenne	2,140 (3)	Moyenne	2,155 (3)		
Li(1)—O(5)	1,95 (1)	Li(2)—O(2 <sup>iii</sup> )	1,96 (1)	Li(3)—O(4 <sup>v</sup> )	2,02 (1)
Li(1)—O(8)	2,07 (1)	Li(2)—O(6)	1,99 (1)	Li(3)—O(7)	2,04 (1)
Li(1)—O(9)	2,01 (1)	Li(2)—O(10 <sup>v</sup> )	2,02 (1)	Li(3)—O(8)	2,14 (1)
Li(1)—O(12)	2,00 (1)	Li(2)—O(11)	1,99 (1)	Li(3)—O(11 <sup>v</sup> )	2,13 (1)
Moyenne	2,00 (1)	Moyenne	1,99 (1)	Moyenne	2,08 (1)
		Li(1)—Li(3 <sup>i</sup> )	3,06 (1)		
		Li(2)—Li(3)	2,99 (1)		
		Li(1)—Li(2 <sup>iii</sup> )	3,84 (1)		
		Li(2)—Li(2 <sup>iii</sup> )	3,92 (1)		
		Li(2)—Li(3 <sup>ii</sup> )	3,36 (1)		

Codes de symétrie: (i) 1−x, 1−y, 1−z; (ii)  $\frac{1}{2}$ −x,  $\frac{1}{2}$ +y,  $\frac{1}{2}$ −z; (iii) −x, 1−y, 1−z; (iv)  $\frac{1}{2}$ −x, y− $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ −z; (v)  $\frac{1}{2}$ −x, y− $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ −z; (vi) x, y, z+1; (vii)  $\frac{1}{2}$ +x,  $\frac{1}{2}$ −y, z− $\frac{1}{2}$ .

\* Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques anisotropes et les angles interatomiques ont été déposées aux dépôts d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 43489: 15 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2TU, Angleterre.

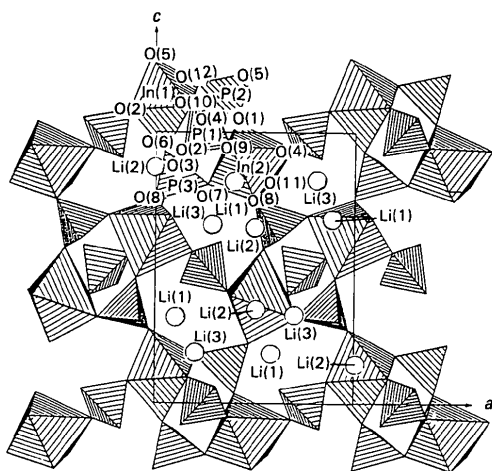


Fig. 1. Projection de la structure de  $\text{Li}_3\text{In}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$  suivant (010).

Ce type de structure est déjà observé dans  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (More & Araki, 1974); il en résulte de cet réarrangement structural la disparition du site 'mobile' (cavité de rayon  $\approx 3 \text{ \AA}$ ) caractéristique des structures de type Nasicon.

On note aussi que le motif O—T—T—O constitue, d'après nos études structurales en cours des phases du moins riche au plus riche en indium, une constante structurale s'étendant sur tout le système  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$ .

Les ions de lithium dans  $\text{Li}_3\text{In}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$  occupent uniquement les sites tétraédriques déformés (Tableau 2) en partageant soit une arête commune avec l'octaèdre

$\text{In}(2)\text{O}_6$  [c'est le cas de  $\text{Li}(1)\text{O}_4$  et de  $\text{Li}(3)\text{O}_4$ ], soit deux avec les octaèdres  $\text{In}(1)\text{—O}_6$  et  $\text{In}(2)\text{—O}_6$  [c'est le cas de  $\text{Li}(2)\text{O}_4$ ]. Le groupe  $\text{Li}(3)\text{O}_4$  partage deux de leurs quatre sommets avec les tétraèdres  $\text{Li}(1)\text{O}_4$  et  $\text{Li}(2)\text{O}_4$  formant une chaîne finie de  $(\text{LiO}_4)$ . Les distances des sites de lithium appartenant à une même chaîne  $\text{Li}_1\text{—Li}_3$  et  $\text{Li}_2\text{—Li}_3$ , sont respectivement 3,06 et 2,99 Å, tandis que les distances intersites [appartenant à deux chaînes différentes de  $(\text{LiO}_4)$ ] varient de 3,36 à 3,84 Å.

#### Références

- FISCHER, R. X. (1985). *STRUPLO84*. Version modifiée pour la station graphique VS2. *J. Appl. Cryst.* **18**, 258–262.
- HAGMAN, L. O. & KERRKEGAARD, P. (1968). *Acta Chem. Scand.* **22**, 1822–1832.
- HAMDOUNE, S., GONDRAND, M. & TRAN QUI, D. (1986). *Mater. Res. Bull.* Sous presse.
- HAMDOUNE, S., TRAN QUI, D. & SCHOULER, E. J. L. (1986). *Solid State Ionics*, **18–19**, 587–591.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome 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.
- LI SHI-CHUN & LIN ZU-XIANG (1983). *Solid State Ionics*, **10**, 835–838.
- MAIN, P., FISKE, S., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, 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.
- MORE, P. B. & ARAKI, T. (1974). *Neues Jahrb. Mineral. Abh.* **121**, 208–228.

*Acta Cryst.* (1987). **C43**, 399–402

## The Structure of Pentasodium Tricopper(II) Hydrogentetraarsenate(V)

BY H. EFFENBERGER

*Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien, Dr Karl Lueger-Ring 1, A-1010 Vienna, Austria*

(Received 5 July 1986; accepted 8 October 1986)

**Abstract.**  $\text{Na}_5\text{Cu}_3\text{H}(\text{AsO}_4)_4$ ,  $M_r = 862.26$ , triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a = 5.275(1)$ ,  $b = 8.585(2)$ ,  $c = 9.297(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 116.26(1)$ ,  $\beta = 89.96(1)$ ,  $\gamma = 105.33(1)^\circ$ ,  $V = 360.8 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $D_x = 3.97 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $\mu = 13.3 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 403$ , room temperature,  $R = 0.035$  for 2451 reflections up to  $(\sin\theta)/\lambda = 0.81 \text{ \AA}^{-1}$ . The title compound is isostructural with  $\text{Na}_5\text{Cu}_3\text{H}(\text{PO}_4)_4$ . In the arsenate compound the three Na atoms are [2+2+2] ([4+4] in the phosphate compound), [5+2] and [5+1] coordinated; the Cu

atoms are [4] and [4+1] coordinated (the fifth Cu—O bond is only 2.18 Å). Half of the arsenate groups are connected by an extremely short (symmetrically restricted) hydrogen bond with an O...O distance of 2.427(4) Å.

**Introduction.** Recently the crystal structure of  $\text{Na}_5\text{Cu}_3\text{H}(\text{PO}_4)_4$  was determined (Effenberger, 1985). In this compound two of the four phosphate groups are connected by a hydrogen bond *via* a centre of