

Acta Cryst. (1956). 9, 87

**Die kristallstruktur von lithiumpolyarsenat (LiAsO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>.** VON WALTRAUD HILMER, *Institut für anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof, Deutschland* und KÄTE DORNBERGER-SCHIFF, *Arbeitsgruppe für Kristallstrukturanalyse der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Buch, Deutschland.*

(Eingegangen am 19. August 1955)

Lithiumpolyarsenat kristallisiert aus der Schmelze (Schmelzpunkt bei 745° C.) in langen durchsichtigen Nadeln. Die Substanz ist stark hygroskopisch, ihre Dichte ergab sich nach pyknometrischen Messungen zu  $D = 3,66 \text{ g.cm.}^{-3}$  (Grunze, 1952).

Drehkristallaufnahmen um drei Achsen ergaben die Gitterkonstanten:

$$a = 10,18, b = 9,43, c = 5,25 \text{ \AA} \text{ und } \beta = 110,53^\circ .$$

$$Z_{\text{ber.}} = 8,02 \approx 8 .$$

Vorhandene Reflexe:

$$hkl : h+k = 2n ,$$

$$h0l : l = 2n \ (h = 2n) ,$$

$$0k0 : k = 2n .$$

Es kommen daher nur die Raumgruppen  $C_3^2-Cc$  und  $C_{2h}^2-C2/c$  in Frage; eine Unterscheidung zwischen beiden war zunächst nicht möglich. Zum Nachweis eines Zentrums nach der Methode von Howells, Phillips & Rogers (1950) reichte die Anzahl der beobachteten Reflexe nicht aus. Da eine Prüfung auf piezoelektrischen Effekt negativ verlief, und da wir ausserdem Strukturgleichheit des (LiAsO<sub>3</sub>)<sub>x</sub> mit Diopsid (Raumgruppe  $C_{2h}^2-C2/c$ ) vermuteten, wurde vorerst angenommen, dass die Struktur ein Symmetriezentrum hat.

Die Intensitäten wurden aus Weissenberg-Aufnahmen mit Hilfe einer Vergleichsskala geschätzt und auf Lorentz- und Polarisationsfaktor korrigiert.

Zur Bestimmung der Atomlagen wurden Patterson- und Fourierprojektionen auf die *ac*- und *ab*-Ebene sowie die entsprechenden Differenzsynthesen mit  $F_{\text{beob.}} - F_{\text{ber.}}^{(\text{As}^+ \text{O})}$  und mit  $F_{\text{beob.}} - F_{\text{ber.}}^{(\text{As})}$  berechnet.

Die Lagen der As-Atome ergaben sich aus Patterson- und Fourierprojektionen auf die *ac*- und *ab*-Ebene; die letzten Verfeinerungen der Sauerstoffatome, aber auch die Lagen der Li-Atome wurden aus den in Fig. 1 gezeigten Differenzsynthesen erhalten, zu deren Berechnung die Differenzen  $F_{\text{beob.}} - F_{\text{ber.}}^{(\text{As})}$  als Koeffizienten eingesetzt wurden.

Tabelle 1. Parameter der Atomlagen im (LiAsO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
As	0.206	0.404	0.732
O <sub>I</sub>	0.372	0.409	0.881
O <sub>II</sub>	0.125	0.255	0.650
O <sub>III</sub>	0.131	0.475	0.952
Li <sub>I</sub>	0	0.111	0.750
Li <sub>II</sub>	0	-0.220	0.750

In Tabelle 1 sind die gefundenen Parameter angegeben, mit denen die in Tabelle 2 zusammengestellten Atomabstände berechnet wurden. Mit den erhaltenen Parametern ergab sich ein Diskrepanzfaktor  $R = 0,164$  für die *hk0*-Reflexe,  $R = 0,126$  für die *h0l*-Reflexe.

Die Arsenatome sind tetraedrisch von den Sauerstoffatomen umgeben, wobei benachbarte Tetraeder durch ein O-Atom verbunden sind. Die Tetraeder bilden Ketten in Richtung der *c*-Achse. Die Ketten sind leicht geknickt und enthalten die Tetraeder in einer solchen Anordnung, dass die Spitzen der Tetraeder in jeder Kette jeweils nach einer Richtung zeigen.

Wir haben hier also Ketten, die ähnlich gebaut und angeordnet sind wie die Ketten im Diopsid. Die Umgebung der Li-Atome unterscheidet sich jedoch von der Umgebung der Ca- und Mg-Atome im Diopsid. Li<sub>II</sub>,

Tabelle 2. Abstände der nächsten Nachbarn in (LiAsO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>\*

As-O Tetraeder	Li <sub>I</sub> <sup>5</sup> -O <sub>II</sub> <sup>5</sup>	2.04 Å	(O <sub>I</sub> <sup>1</sup> -O <sub>I</sub> <sup>2</sup> )	3.33**
As <sup>1</sup> -O <sub>I</sub> <sup>1</sup>	Li <sub>I</sub> <sup>5</sup> -O <sub>II</sub> <sup>7</sup>	2.04	(O <sub>I</sub> <sup>1</sup> -O <sub>II</sub> <sup>5</sup> )	4.57 Å††
As <sup>1</sup> -O <sub>II</sub> <sup>1</sup>	(Li <sub>I</sub> <sup>5</sup> -O <sub>I</sub> <sup>1</sup> )	2.54	(O <sub>I</sub> <sup>3</sup> -O <sub>II</sub> <sup>1</sup> )	4.57††
As <sup>1</sup> -O <sub>III</sub> <sup>1</sup>	(Li <sub>I</sub> <sup>5</sup> -O <sub>I</sub> <sup>3</sup> )	2.54		
As <sup>1</sup> -O <sub>III</sub> <sup>4</sup>	O <sub>I</sub> <sup>12</sup> -O <sub>II</sub> <sup>5</sup>	2.91‡		
O <sub>I</sub> <sup>1</sup> -O <sub>II</sub> <sup>1</sup>	O <sub>I</sub> <sup>12</sup> -O <sub>II</sub> <sup>7</sup>	2.91‡	Li <sub>II</sub> -O Tetraeder	
O <sub>I</sub> <sup>1</sup> -O <sub>III</sub> <sup>1</sup>	O <sub>I</sub> <sup>4</sup> -O <sub>II</sub> <sup>5</sup>	2.91‡	Li <sub>II</sub> <sup>6</sup> -O <sub>I</sub> <sup>2</sup>	2.06 Å
O <sub>I</sub> <sup>1</sup> -O <sub>III</sub> <sup>4</sup>	O <sub>I</sub> <sup>4</sup> -O <sub>II</sub> <sup>7</sup>	2.91‡	Li <sub>II</sub> <sup>6</sup> -O <sub>I</sub> <sup>4</sup>	2.06
O <sub>II</sub> <sup>1</sup> -O <sub>III</sub> <sup>1</sup>	O <sub>II</sub> <sup>5</sup> -O <sub>II</sub> <sup>7</sup>	3.07‡	Li <sub>II</sub> <sup>6</sup> -O <sub>II</sub> <sup>5</sup>	2.06
O <sub>II</sub> <sup>1</sup> -O <sub>III</sub> <sup>4</sup>	O <sub>I</sub> <sup>12</sup> -O <sub>I</sub> <sup>4</sup>	3.85§	Li <sub>II</sub> <sup>6</sup> -O <sub>II</sub> <sup>7</sup>	2.06
O <sub>II</sub> <sup>1</sup> -O <sub>III</sub> <sup>1</sup>	(O <sub>I</sub> <sup>1</sup> -O <sub>I</sub> <sup>2</sup> )	3.00**	O <sub>I</sub> <sup>2</sup> -O <sub>II</sub> <sup>7</sup>	2.91†
O <sub>III</sub> <sup>1</sup> -O <sub>III</sub> <sup>4</sup>	(O <sub>I</sub> <sup>3</sup> -O <sub>I</sub> <sup>4</sup> )	3.00**	O <sub>I</sub> <sup>4</sup> -O <sub>II</sub> <sup>5</sup>	2.91†
	(O <sub>I</sub> <sup>1</sup> -O <sub>I</sub> <sup>3</sup> )	3.14**	O <sub>I</sub> <sup>5</sup> -O <sub>II</sub> <sup>7</sup>	3.19†
Li <sub>I</sub> -O Tetraeder (Oktaeder)	(O <sub>I</sub> <sup>12</sup> -O <sub>I</sub> <sup>3</sup> )	3.14**	O <sub>I</sub> <sup>7</sup> -O <sub>II</sub> <sup>5</sup>	3.19†
Li <sub>I</sub> <sup>2</sup> -O <sub>I</sub> <sup>2</sup>	(O <sub>I</sub> <sup>1</sup> -O <sub>II</sub> <sup>7</sup> )	3.26**	O <sub>I</sub> <sup>7</sup> -O <sub>II</sub> <sup>7</sup>	3.33†
Li <sub>I</sub> <sup>2</sup> -O <sub>I</sub> <sup>4</sup>	(O <sub>I</sub> <sup>3</sup> -O <sub>II</sub> <sup>5</sup> )	3.26**	O <sub>II</sub> <sup>5</sup> -O <sub>II</sub> <sup>7</sup>	4.07†

\* Die unteren Indices (römische Zahlen) unterscheiden kristallographisch nicht gleichwertige Atome, die oberen (arabische Ziffern) unterscheiden die 8 kristallographisch gleichwertigen Atome einer Punktlage innerhalb einer Zelle. O' liegt in der benachbarten Zelle. † Tetraederkanten. ‡ Tetraederkanten = Oktaederkanten.

§ Tetraederkante = Oktaederdiagonale.

\*\* Oktaederkanten.

†† Oktaederdiagonale.

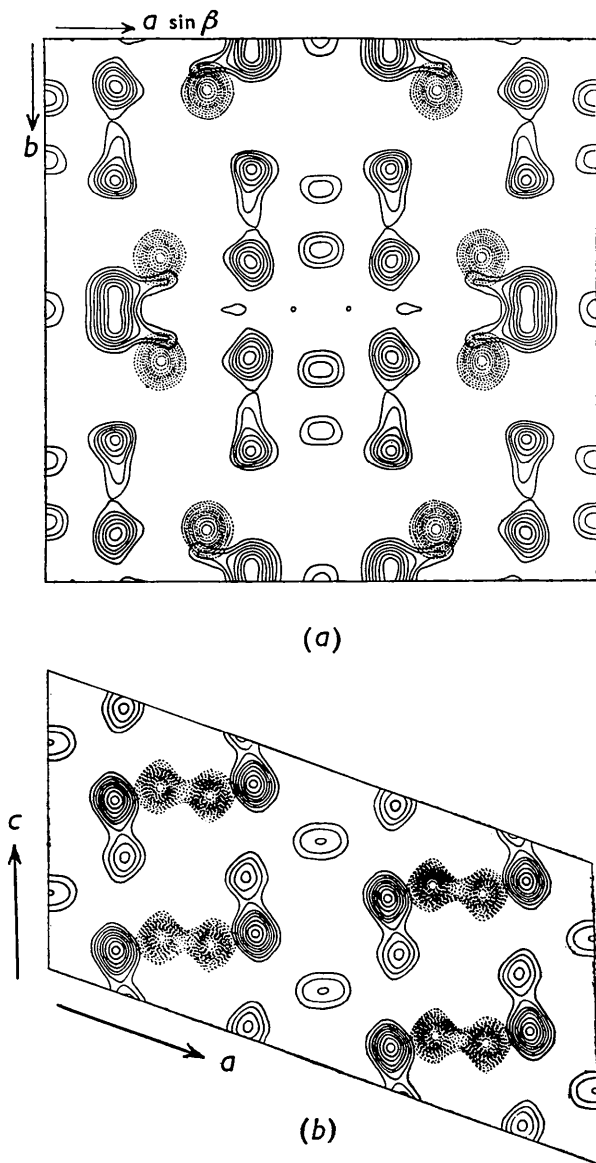


Fig. 1. Differenzsynthesen:

(a)  $q(x, y) - \rho_{As}(x, y)$ ;      (b)  $q(x, z) - \rho_{As}(x, z)$ .

Die Elektronendichte von Arsen wurde nachträglich aus  $q(x, y)$  bzw.  $q(x, z)$  mit viermal so grossem Konturintervall gestrichelt eingezeichnet.

das seiner Lage nach dem Ca im Diopsid (mit 8 nächsten Nachbarn) entspricht, ist nur von 4 O-Atomen tetraedrisch umgeben. Li<sub>I</sub>, welches dem Mg im Diopsid (von 6 O-Atomen umgeben) entspricht, besitzt 4 näher liegende O-Atome und 2 O-Atome in grösserem Abstand. Diese 6 Sauerstoffatome liegen in den Ecken eines etwas verzerrten Oktaeders, in dem das Li-Atom von einer der längsten Kanten abgerückt erscheint. Berücksichtigt man nur die 4 nächstliegenden O-Atome, so ergibt sich ein noch wesentlich stärker verzerrtes Tetraeder.

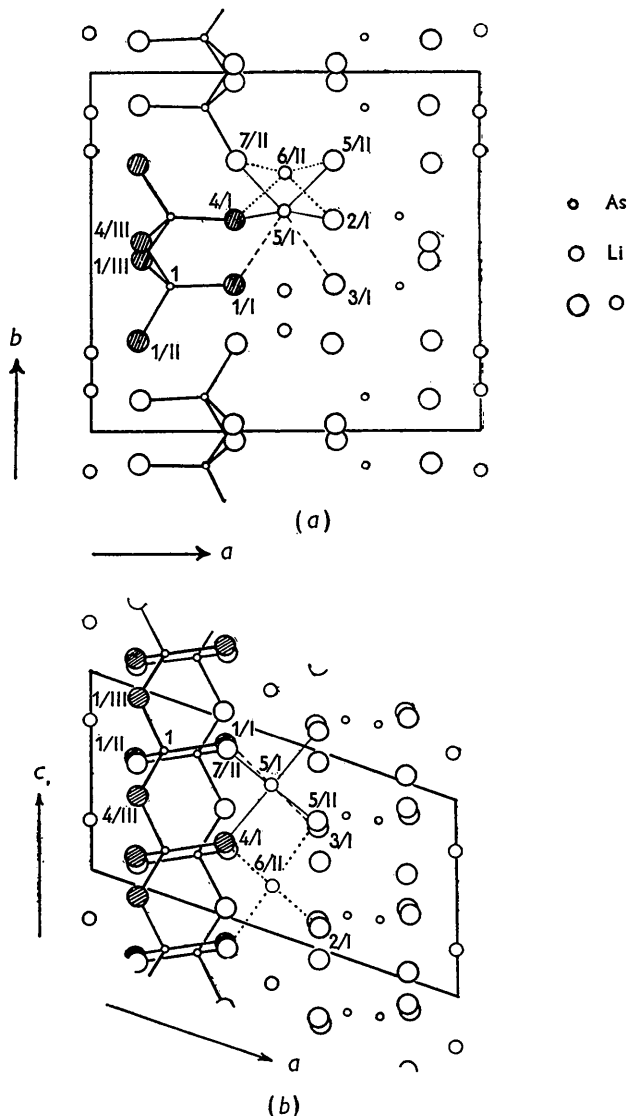


Fig. 2. Atomlagen:

(a) Projektion auf die *ab*-Ebene;

(b) Projektion auf die *ac*-Ebene.

Die Ziffern beziehen sich auf die Bezeichnungen der Atome in den Tabellen. Die Sauerstoffatome einer Kette sind schraffiert.

—————: Li<sub>I</sub>-O-Bindungen zu den Tetraeder (Oktaeder)-Ecken;  
 - - - - -: Li<sub>I</sub>-O-Bindungen zu den Oktaeder-Ecken;  
 ········: Li<sub>I</sub>-O-Bindungen zu den Tetraeder-Ecken.

Herrn Prof. Dr E. Thilo danken wir für die Anregung zur Durchführung dieser Arbeit, für sein ständiges Interesse und zahlreiche fördernde Diskussionen.

#### Literatur

- GRUNZE, H. (1952). Diplomarbeit, Humboldt-Universität.  
 HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 210.