

Die Kristallstruktur von Lithiumphosphat, Li_3PO_4

VON J. ZEMANN

Mineralogisch-Kristallographisches Institut der Universität, Lotzestrasse 16–18, Göttingen, Deutschland

(Eingegangen am 14. April 1960)

The crystal structure of orthorhombic Li_3PO_4 has been determined and carefully refined in the projections parallel to the two shortest axes. The important features of the atomic arrangement are PO_4 groups which are linked together by lithium ions in tetrahedral coordination.

Lithiumkarbonat und Lithiumphosphat unterscheiden sich durch ihre geringe Löslichkeit in Wasser beträchtlich von den analogen Natriumsalzen. Im Zusammenhang mit einer vor einiger Zeit ausgeführten Strukturbestimmung von Lithiumkarbonat (Zemann, 1957) interessierte folglich auch der Feinbau von Lithiumphosphat.

Li_3PO_4 kristallisiert rhombisch; das goniometrische Achsenverhältnis wurde von Zambonini & Malossi (1931) zu $a:1:c=0.4709:1:0.5852$ gemessen. Aus Drehkristallaufnahmen bestimmten Zambonini & Laves (1932) die Gitterkonstanten zu

$$a=4.86, b=10.26, c=6.07 \text{ kX.}$$

In dieser Arbeit wurde aus der Ähnlichkeit der kristallographischen Konstanten des Li_3PO_4 mit denen von Olivin geschlossen, dass die Kristallstruktur von Lithiumphosphat analog zu der von Olivin sei, wobei aber nicht wie bei diesem nur die Hälfte der Oktaederlücken mit Kationen besetzt sei, sondern entsprechend der Formel zwei Drittel. Bereits in einer vorläufigen Notiz konnte gezeigt werden (Zemann, 1958), dass diese Vermutung einer Überprüfung nicht in allen Punkten standhält, sondern dass mindestens zwei der drei Lithiumionen pro Formeleinheit in Tetraederlücken einer Struktur sitzen, in welcher die PO_4 -Tetraeder ähnlich gelagert sind wie die SiO_4 -Tetraeder im Olivin. Die vorliegende Arbeit bringt die vollständige Strukturbestimmung.

Elementarzelle und Gang der Strukturbestimmung

Kriställchen von Li_3PO_4 wurden durch Umkristallisieren von gefällttem Lithiumphosphat in geschmolzenem Lithiumchlorid hergestellt. Weissenberg- und Precession-Aufnahmen ergaben eine rhombische Elementarzelle mit:

$$a=6.12, b=10.53, c=4.93 \text{ \AA}, \\ a:1:c=0.581:1:0.469.$$

Die Orientierung wurde analog der Aufstellung nach Donnay & Nowacki (1954) gewählt; gegenüber Zambonini & Malossi (1931) sowie Zambonini & Laves (1932) sind die a - und c -Achsen miteinander ver-

tauscht. Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten: $d_{\text{röntg.}}=2.42 \text{ g.cm.}^{-3}$; $d_{\text{exp.}}=2.456$ (Zambonini & Malossi, 1931), $d_{\text{exp.}}=2.41$ (de Schulten, 1899). Aus den systematischen Auslöschungen ergibt sich als Raumgruppe $Pmnb-D_{2h}^{16}$ oder $P2_1nb-C_{2v}^9$. Da in $Pmnb$ eine die beobachteten Intensitäten sehr gut befriedigende Struktur gefunden wurde, ist diese die wirkliche Raumgruppe.

Zur Strukturbestimmung wurden aus integrierten Weissenbergaufnahmen im Cu-Bereich die $hk0$ - und $0kl$ -Intensitäten photometriert; wegen der Wichtigkeit der Projektion parallel $[100]$ wurden in einem vorgeschrittenen Stadium der Verfeinerung die $0kl$ -Reflexe im Bereich von Mo-Strahlung gemessen. Die Überführung der Intensitäten in die F^2 erfolgte nach den üblichen Methoden; eine Absorptionskorrektur war nicht notwendig. Zur Berechnung der Strukturamplituden wurden für Lithium und Sauerstoff die Streukurven von Berghuis *et al.* (1955), für Phosphor die von Viervoll & Øgrim (1949) verwendet, wobei dem Phosphor eine Ladung von $1+$, den Sauerstoffen eine Ladung von $1-$ gegeben wurde. Die Berechnungen wurden am Beginn mit Beevers-Lipson-Streifen, in einem vorgeschrittenen Stadium auf der IBM 650 mit Programmen von Shiono (1959) ausgeführt, die von Herrn Dr. Baur in einigen Punkten weiter ausgebaut wurden.

Ungefähre Lagen für den Phosphor und die Sauerstoffe konnten den Patterson-Projektionen entnommen werden. Die Struktur wurde schrittweise mit Fourier-Synthesen und $(F_o - F_c)$ -Synthesen verfeinert, wobei alle Lithiumionen eindeutig lokalisiert werden konnten. Für die verschiedenen Atomarten wurden individuelle isotrope Temperaturfaktoren bestimmt.

Ergebnisse

Tabelle 1 gibt die Atomparameter (bezogen auf die Aufstellung $Pmnb$) und die B -Werte der individuellen Temperaturfaktoren. Die Tabellen 2 und 3 bringen für dieses Modell die Gegenüberstellung von F_o und F_c . In der $hk0$ -Projektion beträgt der R -Wert für alle Reflexe $R'_{\text{Cu}, hk0}=0.059$. In der $0kl$ -Projektion ist er im Mo-Bereich für die beobachteten Reflexe $R_{\text{Mo}, 0kl}=0.078$ (für alle Reflexe im Mo-Bereich erhält man

Tabelle 1. *Parameter*

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
8 Li(1)	0,495	0,162	0,304	1,1
4 Li(2)	0,750	0,422	0,196	1,1
4 P	0,250	0,411 ₅	0,308	0,5
8 O(1)	0,042	0,342	0,205	0,9
4 O(2)	0,250	0,052	0,295	0,9
4 O(3)	0,750	0,090	0,125	0,9

$R'_{\text{Mo},0kl}=0,159$, was davon herrührt, dass im Mo-Bereich nur etwa die Hälfte der möglichen Reflexe beobachtet ist). Für den mit Cu-Strahlung erreichbaren Bereich ist der Gesamt-*R*-Wert $R'_{\text{Cu},0kl}=0,056$. Daraus ist klar, dass alle Atompositionen einschliesslich der für die Lithiumionen gut belegt sind. Vernachlässigt man bei der Berechnung der F_c das Li(2),

Tabelle 2. *Vergleich zwischen F_o und F_c für die $hk0$ -Reflexe*

Die F 's beziehen sich auf $\text{Li}_{12}\text{P}_4\text{O}_{16}$; die mit einem * bezeichneten F_o wurden gegenüber der Messung um 10% erhöht, da sie anscheinend durch Extinktion zu klein waren. Die in Klammern stehenden F_o wurden nicht beobachtet, an ihre Stelle ist der Wert nach Hamilton (1955) gesetzt

<i>hk0</i>	F_o	F_c	<i>hk0</i>	F_o	F_c	<i>hk0</i>	F_o	F_c	<i>hk0</i>	F_o	F_c
0, 2	28,0	31,1	1, 12	17,4	13,7	3, 8	46,2	46,4	5, 6	18,6	-18,5
0, 4	69,0*	-72,6	2, 0	41,3	-40,7	3, 10	12,0	10,5	5, 8	16,2	-16,1
0, 6	17,9	-18,0	2, 2	68,0	-70,1	3, 12	19,2	-18,5	5, 10	19,2	-16,7
0, 8	26,7	-27,4	2, 4	(4,2)	2,2	4, 0	84,0	86,6	6, 0	37,2	-36,2
0, 10	(2,1)	-1,4	2, 6	82,4*	85,6	4, 2	24,6	22,3	6, 2	24,6	-23,9
0, 12	32,9	36,3	2, 8	16,8	16,1	4, 4	33,6	-36,1	6, 4	15,0	14,0
1, 2	49,8	54,9	2, 10	33,0	-32,0	4, 6	25,2	-25,6	6, 6	31,8	35,2
1, 4	11,4	11,8	2, 12	8,4	-8,6	4, 8	21,6	-18,7	6, 8	11,4	10,5
1, 6	27,6	-27,7	3, 2	7,2	-9,3	4, 10	6,6	5,8	7, 2	6,6	-7,9
1, 8	36,0	-34,8	3, 4	33,6	-31,7	5, 2	40,2	39,5	7, 4	21,0	-18,9
1, 10	20,4	-18,2	3, 6	15,6	14,8	5, 4	(6,0)	3,6			

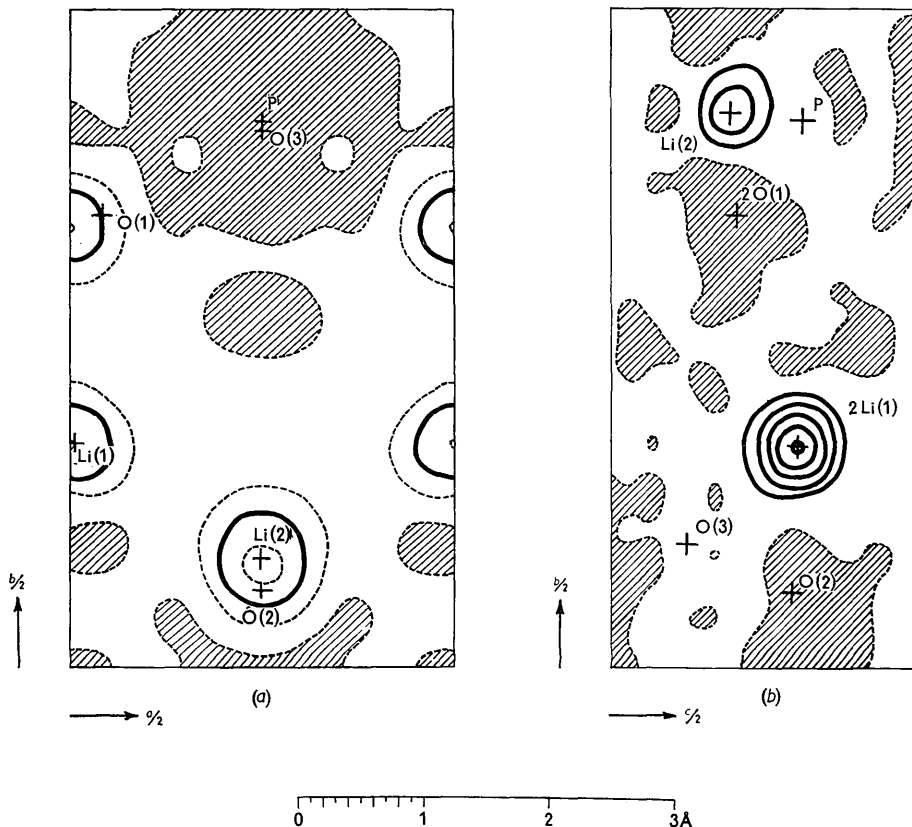


Fig. 1. ($F_o - F_{\text{PO}_4}$)-Synthesen (a) parallel [001] und (b) parallel [100]. Fig. 1(a) wurde aus den Daten bis $\sin \theta/\lambda = 0,65 \text{ \AA}^{-1}$ und einem Konvergenzfaktor für die Fouriersynthese von $\exp(-2,0 (\sin \theta/\lambda)^2)$ erhalten, Fig. 1(b) aus den Daten bis $\sin \theta/\lambda = 1,40 \text{ \AA}^{-1}$ und einem Konvergenzfaktor $\exp(-0,5 (\sin \theta/\lambda)^2)$. In Fig. 1(a) sind die Höhenschichtlinien 2 $e \cdot \text{\AA}^{-2}$ stark und die Höhenschichtlinien 1 und 3 $e \cdot \text{\AA}^{-2}$ gestrichelt gezeichnet, in Fig. 1(b) die Höhenschichtlinien von 2 zu 2 $e \cdot \text{\AA}^{-2}$ stark. Die negativen Gebiete sind schraffiert. Die Unruhe des Untergrundes beträgt in Fig. 1(a) weniger als $\pm 1 e \cdot \text{\AA}^{-2}$, in Fig. 1(b) weniger als $2 e \cdot \text{\AA}^{-2}$.

Tabelle 3. Vergleich zwischen F_o und F_c für die Okl-Reflexe

Die F 's beziehen sich auf $\text{Li}_{12}\text{P}_4\text{O}_{16}$; die mit einem * bezeichneten F_o wurden gegenüber der Messung um 10% erhöht, da sie anscheinend durch Extinktion zu klein waren. Die in Klammern stehenden F_o wurden nicht beobachtet, an ihre Stelle ist der Wert nach Hamilton (1955) gesetzt

Okl	F_o	F_c	Okl	F_o	F_c	Okl	F_o	F_c	Okl	F_o	F_c
2, 0	28,7	31,1	24, 2	(3,1)	-3,7	5, 5	16,4	-17,1	18, 7	(3,2)	-4,0
4, 0	70,7*	-72,6	25, 2	(2,9)	2,8	6, 5	(2,5)	-1,7	19, 7	4,4	5,2
6, 0	18,3	-18,0	26, 2	(2,6)	-0,1	7, 5	16,3	-16,2	20, 7	4,2	-4,3
8, 0	27,4	-27,4	27, 2	(2,3)	0,4	8, 5	(2,6)	2,5	21, 7	(2,8)	-1,1
10, 0	(2,1)	-1,4	28, 2	6,0	4,6	9, 5	20,4	20,3	22, 7	3,6	-1,4
12, 0	33,6	36,3	29, 2	(1,1)	-0,1	10, 5	(2,8)	0,0	23, 7	(2,3)	-2,2
14, 0	(2,7)	3,2	1, 3	(1,6)	-1,6	11, 5	12,8	13,3	24, 7	(1,9)	1,5
16, 0	23,0	-22,5	2, 3	29,8	-30,5	12, 5	(3,0)	-0,3	25, 7	(1,4)	0,9
18, 0	(3,2)	-3,9	3, 3	16,3	-18,3	13, 5	(3,1)	-1,9	0, 8	17,0	-17,0
20, 0	9,5	6,4	4, 3	5,6	-4,2	14, 5	(3,2)	1,2	1, 8	4,4	1,7
22, 0	4,7	4,8	5, 3	33,2	34,5	15, 5	(3,2)	1,2	2, 8	4,4	-3,2
24, 0	6,2	6,0	6, 3	13,8	13,2	16, 5	(3,3)	-0,4	3, 8	4,4	-3,5
26, 0	(2,9)	-0,7	7, 3	26,4	27,6	17, 5	4,7	-6,0	4, 8	6,3	7,9
28, 0	9,0	-7,0	8, 3	12,9	12,6	18, 5	(3,4)	-0,6	5, 8	4,5	-7,1
1, 1	12,0	9,9	9, 3	25,5	-27,2	19, 5	9,5	-8,7	6, 8	(3,2)	3,3
2, 1	43,4	44,0	10, 3	11,6	11,6	20, 5	(3,3)	0,8	7, 8	(3,2)	2,1
3, 1	8,7	10,2	11, 3	21,5	-22,5	21, 5	(3,2)	3,0	8, 8	4,6	4,6
4, 1	16,2	-15,9	12, 3	(2,6)	-3,1	22, 5	(3,1)	0,2	9, 8	(3,3)	3,1
5, 1	25,1	-25,5	13, 3	(2,8)	-1,4	23, 5	4,0	4,7	10, 8	(3,3)	0,9
6, 1	22,8	-23,1	14, 3	16,8	-16,3	24, 5	(2,6)	-0,6	11, 8	(3,4)	-2,4
7, 1	17,1	-17,6	15, 3	(3,0)	2,2	25, 5	(2,4)	-1,1	12, 8	4,8	-7,2
8, 1	12,7	-13,1	16, 3	6,2	-5,8	26, 5	(2,0)	-0,2	13, 8	(3,4)	1,1
9, 1	14,7	14,7	17, 3	10,2	11,0	27, 5	(1,5)	-0,9	14, 8	(3,3)	-1,1
10, 1	15,8	-16,3	18, 3	6,6	5,5	0, 6	13,8	15,6	15, 8	(3,3)	2,3
11, 1	12,9	13,3	19, 3	10,6	9,4	1, 6	6,2	5,9	16, 8	4,5	5,1
12, 1	2,5	2,4	20, 3	(3,4)	3,3	2, 6	3,6	4,3	17, 8	(3,1)	-1,1
13, 1	2,6	1,8	21, 3	4,7	-5,5	3, 6	20,6	20,8	18, 8	(3,0)	0,9
14, 1	22,9	22,7	22, 3	(3,3)	1,6	4, 6	7,4	-8,1	19, 8	(2,8)	0,9
15, 1	2,9	-2,1	23, 3	4,4	-6,8	5, 6	16,8	16,7	20, 8	(2,6)	-1,5
16, 1	9,4	9,5	24, 3	(3,0)	0,3	6, 6	7,6	-7,5	21, 8	(2,4)	1,6
17, 1	6,2	-6,4	25, 3	(2,7)	0,9	7, 6	11,7	-11,4	22, 8	(2,1)	-1,3
18, 1	6,4	-6,5	26, 3	(2,5)	-2,6	8, 6	(2,8)	-3,6	23, 8	(1,7)	-1,7
19, 1	4,6	-4,3	27, 3	(2,1)	2,2	9, 6	16,5	-15,8	24, 8	(1,1)	-2,1
20, 1	(3,4)	-3,7	28, 3	(1,7)	-0,6	10, 6	(3,0)	3,6	1, 9	(3,3)	-2,6
21, 1	(3,4)	3,2	0, 4	10,5	8,6	11, 6	(3,1)	2,5	2, 9	14,1	-11,8
22, 1	(3,3)	-2,7	1, 4	7,2	-6,9	12, 6	10,9	7,4	3, 9	(3,3)	2,1
23, 1	(3,2)	3,6	2, 4	2,8	-3,2	13, 6	4,6	5,6	4, 9	6,7	-4,4
24, 1	(3,1)	-1,8	3, 4	25,5	-27,0	14, 6	(3,3)	0,6	5, 9	(3,3)	-1,2
25, 1	(2,9)	-0,4	4, 4	(2,1)	-1,4	15, 6	(3,3)	1,9	6, 9	4,7	4,9
26, 1	(2,7)	3,3	5, 4	21,0	-22,3	16, 6	4,7	-4,7	7, 9	(3,4)	-1,6
27, 1	(2,4)	-1,4	6, 4	10,2	10,3	17, 6	(3,4)	0,9	8, 9	6,7	7,2
28, 1	(2,0)	1,2	7, 4	12,8	12,9	18, 6	(3,3)	-2,5	9, 9	4,7	3,7
29, 1	(1,4)	-0,8	8, 4	3,3	-3,0	19, 6	6,5	-6,1	10, 9	6,7	6,6
0, 2	92,1*	-97,8	9, 4	20,2	19,2	20, 6	(3,2)	0,7	11, 9	(3,3)	1,7
1, 2	8,9	8,1	10, 4	10,3	-9,4	21, 6	4,3	-5,6	12, 9	(3,3)	-2,2
2, 2	9,9	-10,1	11, 4	(2,7)	-2,1	22, 6	(2,8)	2,1	13, 9	(3,2)	-1,3
3, 2	7,4	6,8	12, 4	(2,8)	0,3	23, 6	3,7	3,9	14, 9	11,0	-10,0
4, 2	35,0	37,0	13, 4	7,1	-7,1	24, 6	(2,4)	1,7	15, 9	(3,1)	0,7
5, 2	16,6	17,2	14, 4	(3,0)	1,0	25, 6	8,0	5,1	16, 9	(2,9)	-3,7
6, 2	1,7	2,0	15, 4	(3,1)	-2,4	26, 6	(1,9)	-0,4	17, 9	(2,8)	-0,3
7, 2	3,7	-2,6	16, 4	(3,2)	-0,4	1, 7	4,0	5,6	18, 9	3,7	3,8
8, 2	16,1	17,4	17, 4	(3,3)	-0,9	2, 7	15,6	14,6	19, 9	(2,4)	-1,7
9, 2	8,4	-8,3	18, 4	(3,3)	3,4	3, 7	7,0	-6,8	20, 9	(2,2)	3,2
10, 2	7,1	6,6	19, 4	8,2	6,6	4, 7	10,8	9,9	21, 9	(1,9)	0,2
11, 2	(2,4)	1,5	20, 4	(3,4)	1,2	5, 7	5,9	6,0	22, 9	(1,3)	1,4
12, 2	21,0	-21,8	21, 4	6,6	6,3	6, 7	4,2	-4,7	0,10	14,2	13,5
13, 2	(2,7)	2,1	22, 4	(2,8)	-2,1	7, 7	8,6	6,6	1,10	6,7	-4,0
14, 2	(2,8)	-2,6	23, 4	4,3	-4,1	8, 7	13,8	-11,6	2,10	(3,4)	2,6
15, 2	(2,9)	-0,5	24, 4	(2,8)	0,0	9, 7	10,9	10,6	3,10	6,7	-5,0
16, 2	12,9	13,7	25, 4	5,1	-5,7	10, 7	10,1	-7,8	4,10	6,7	-6,3
17, 2	(3,2)	0,9	26, 4	(2,3)	0,8	11, 7	4,6	-5,5	5,10	(3,4)	0,3
18, 2	(3,2)	0,5	27, 4	(1,9)	-1,0	12, 7	(3,3)	3,3	6,10	(3,3)	-2,4
19, 2	(3,3)	-2,5	28, 4	(1,2)	-0,5	13, 7	(3,4)	2,4	7,10	(3,3)	3,0
20, 2	(3,4)	-4,4	1, 5	6,3	-6,0	14, 7	10,6	10,5	8,10	(3,3)	-3,6
21, 2	4,7	-3,3	2, 5	(2,3)	1,3	15, 7	(3,4)	-1,8	9,10	(3,2)	3,8
22, 2	(3,3)	-1,8	3, 5	11,6	13,5	16, 7	4,7	4,3	10,10	(3,2)	-1,0
23, 2	(3,2)	2,1	4, 5	3,3	-4,0	17, 7	(3,3)	2,0	11,10	(3,1)	1,3

Table 3 (cont.)

OkI	F_o	F_c	OkI	F_o	F_c	OkI	F_o	F_c	OkI	F_o	F_c
12,10	4,3	5,8	5,11	(3,1)	-2,7	0,12	6,8	-6,7	12,12	(1,9)	-2,7
13,10	(2,9)	-3,8	6,11	(3,1)	-2,7	1,12	(2,8)	1,9	13,12	(1,7)	2,2
14,10	(2,8)	0,7	7,11	(3,1)	-2,0	2,12	(2,8)	-1,1	14,12	(1,3)	-0,3
15,10	3,8	-3,6	8,11	(3,0)	-0,3	3,12	(2,8)	4,1	1,13	(2,1)	-2,4
16,10	5,0	-4,7	9,11	(2,9)	0,8	4,12	(2,7)	3,0	2,13	(2,1)	-0,3
17,10	(2,3)	0,7	10,11	(2,8)	-2,4	5,12	(2,7)	2,0	3,13	(2,1)	-0,4
18,10	(2,1)	-0,6	11,11	(2,7)	2,2	6,12	(2,6)	0,7	4,13	(2,0)	2,4
19,10	(1,8)	2,2	12,11	(2,6)	0,0	7,12	(2,6)	-2,5	5,13	3,9	3,9
20,10	(1,3)	1,8	13,11	(2,5)	1,2	8,12	(2,5)	1,7	6,13	(1,9)	1,0
1,11	(3,2)	2,4	14,11	3,3	4,5	9,12	(2,3)	-3,4	7,13	3,5	3,2
2,11	(3,2)	4,0	15,11	(2,1)	-0,8	10,12	(2,2)	1,0	8,13	(1,6)	-1,6
3,11	(3,2)	-0,1	16,11	(1,9)	1,4	11,12	(2,1)	-0,3	9,13	(1,3)	-2,3
4,11	(3,2)	-1,5	17,11	(1,5)	-1,8						

welches zur Streuamplitude am wenigsten beiträgt, so steigen die R -Werte um etwa 0,04. Zum anschaulichen Beweis der Lokalisierung der Lithiumpositionen werden in Fig. 1 die $(F_o - F'_{c, \text{PO}_4})$ -Projektionen gebracht, aus welchen man sofort ersieht, dass die Elektronendichte an den Stellen der Li-Maxima weit über die Unruhe des Untergrundes herausragt, womit kein Zweifel an der Richtigkeit der Struktur möglich ist.

Beschreibung der Struktur und Diskussion

Fig. 2 zeigt die Projektion der Atomschwerpunkte parallel $[100]$; Tabelle 4 gibt die interatomaren Abstände und Bindungswinkel. Man sieht, dass im Li_3PO_4 die Phosphatgruppen durch verzerrt tetraedrisch ko-

ordiniertes Lithium miteinander verknüpft sind, wobei die Koordinationspolyeder um die Lithiumionen zum Teil Kanten gemeinsam haben ($\text{O}(1)'-\text{O}(2)$). Die Strukturformel lautet in der Schreibweise von Machatschki (1947) ${}^{\infty}\text{Li}_3^{\text{Li}}\text{PO}_4$ rh. Die PO_4 -Tetraeder liegen im Prinzip analog wie im Olivin (Bragg & Brown, 1926; Below *et al.*, 1951), wenn auch mit z.T. beträchtlich verschiedenen Parametern. Die Lithiumionen besetzen jedoch nicht Oktaederlücken dieser Anordnung, sondern ausschliesslich Tetraederlücken. Die gefundene Struktur stellt somit einen neuen Typ dar, der mit Cu_3AsS_4 (Pauling & Weinbaum, 1934) manche Ähnlichkeit hat. In Cu_3AsS_4 verknüpfen nämlich tetraedrisch koordinierte Cu-Atome die AsS_4 -Tetraeder; die Art der Verknüpfung ist jedoch in den beiden Typen prinzipiell verschieden, was man leicht

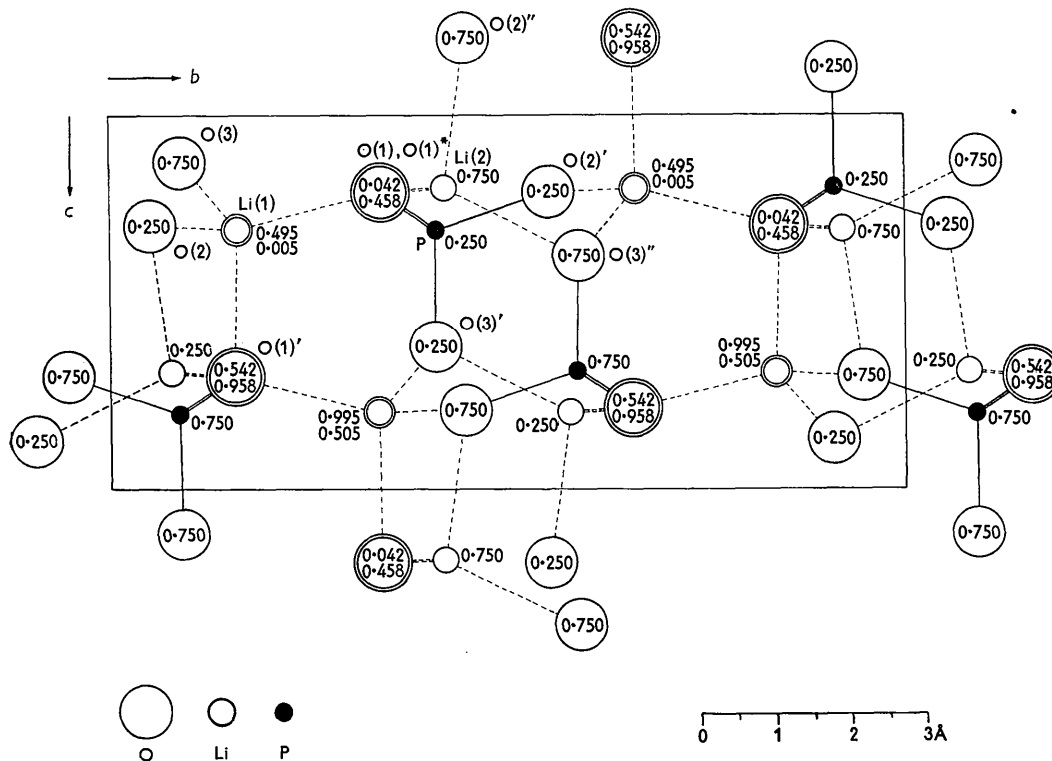


Fig. 2. Projektion der Struktur von Li_3PO_4 parallel $[100]$.

daraus ersieht, dass die Sauerstoffe in Li_3PO_4 in einer verzerrten hexagonalen Dichtestpackung angeordnet sind, die Schwefel in Cu_3AsS_4 aber in einer kubischen Dichtestpackung.

Die P-O-Abstände wurden in Li_3PO_4 um etwa 0,02 bis 0,03 Å grösser gefunden als in einer Reihe anderer sorgfältig bestimmter Phosphate (vgl. z.B. Baur, 1959; Geller & Durand, 1960; dort auch weitere Zitate). Es ist jedoch schwer zu entscheiden, ob dieser Unterschied reell ist, oder ob sich die Fehlergrenzen

Tabelle 4. *Interatomare Abstände und Winkel*PO₄-Gruppe

P-O(1)	1.55 Å	(2 ×)		
P-O(2)'	1.56	(1 ×)		
P-O(3)'	1.56	(1 ×)		
O(1)-O(1)*	2.55	(1 ×)	☆ O(1)-P-O(1)*	110°
O(1)-O(2)'	2.55	(2 ×)	☆ O(1)-P-O(2)'	110
O(1)-O(3)'	2.53	(2 ×)	☆ O(1)-P-O(3)'	109
O(2)''-O(3)'	2.55	(1 ×)	☆ O(2)''-P-O(3)'	110

Koordinationspolyeder um Li(1)

Li(1)-O(1)'	2.00 Å			
Li(1)-O(1)*	1.97			
Li(1)-O(2)	1.90			
Li(1)-O(3)	1.95			
O(1)''-O(1)*	3.17		☆ O(1)''-Li(1)-O(1)*	107°
O(1)''-O(2)	2.92		☆ O(1)''-Li(1)-O(2)	97
O(1)''-O(3)	3.21		☆ O(1)''-Li(1)-O(3)	109
O(1)*-O(2)	3.34		☆ O(1)*-Li(1)-O(2)	119
O(1)*-O(3)	3.22		☆ O(1)*-Li(1)-O(3)	111
O(2)-O(3)	3.20		☆ O(2)-Li(1)-O(3)	113

Koordinationspolyeder um Li(2)

Li(2)-O(1)	1.98 Å	(2 ×)		
Li(2)-O(2)''	2.00	(1 ×)		
Li(2)-O(3)''	1.98	(1 ×)		
O(1)-O(1)*	3.57	(1 ×)	☆ O(1)-Li(2)-O(1)*	125°
O(1)-O(2)''	2.92	(2 ×)	☆ O(1)-Li(2)-O(2)''	95
O(1)-O(3)''	3.27	(2 ×)	☆ O(1)-Li(2)-O(3)''	112
O(2)''-O(3)''	3.23	(1 ×)	☆ O(2)''-Li(2)-O(3)''	109

doch überlappen. Die Li-O-Abstände wurden ebenfalls in der üblichen Grösse für Lithium in 4-Koordination gefunden. Etwas klein gegenüber den besten Literaturwerten (vgl. z.B. Dachs, 1959: Li-O = 1,96 Å in LiOH) ist nur der Abstand Li(1)-O(2), nämlich 1,90 Å.

Unter Berücksichtigung aller Fehlerquellen wird man annehmen dürfen, dass die in Tabelle 4 angegebenen interatomaren Abstände folgende Fehlergrenzen nicht wesentlich überschreiten: P-O: ± 0,02, O-O: ± 0,03, Li-O: ± 0,05 Å; die wahrscheinlichen mittleren Fehler sind natürlich geringer.

Die Pauling'schen Regeln sind in Li_3PO_4 sehr gut erfüllt. Da jeder Sauerstoff jeweils einer Phosphat-

gruppe und drei LiO_4 -Tetraedern angehört, so ist — unter Annahme rein elektrostatischer Bindung — seine Ladung gleich der Summe der Bindungsstärken ($2 = \frac{5}{4} + 3 \times \frac{1}{4}$).

Das von Matias & Bondarewa (1957) beschriebene natürliche Lithiumphosphat ist wohl sicher dieselbe Phase, für welche hier die Struktur bestimmt wurde. Ferner ist aus Pulveraufnahmen zu schliessen, dass aus geschmolzenem LiCl kristallisiertes Li_3AsO_4 praktisch sicher zu Li_3PO_4 streng isotop ist.

Grossen Anteil an der Ausführung dieser Arbeit, und zwar sowohl beim Datensammeln als auch bei den Berechnungen, hat meine Frau, Dr. A. Zemmann. Vielen Dank schulde ich ferner den Herren Prof. Dr. G. A. Jeffrey und Dr. R. Shiono, Pittsburgh, für die Überlassung von kristallographischen Programmen für die IBM 650 und Herrn Dr. W. H. Baur für ihre Erprobung und Erweiterung.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat diese Untersuchung grosszügig unterstützt; auch die Metallgesellschaft AG, Frankfurt/Main und die Hans-Heinrich-Hütte, Langelsheim, haben finanziell geholfen. Dafür sage ich meinen besten Dank.

Literatur

- BAUR, W. H. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 988.
 BELOV, N. V., BELOVA, E. N., ANDRIANOVA, N. H. & SMIRNOVA, P. F. (1951). *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.* **81**, 399.
 BERGHUIS, J., HAANAPPEL, IJ. M., POTTERS, M., LOOPSTRA, B. O., MACGILLAVRY, C. H. & VEENENDAAL, A. L. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 478.
 BRAGG, W. L. & BROWN, G. B. (1926). *Z. Kristallogr.* **63**, 538.
 DACHS, H. (1959). *Z. Kristallogr.* **112**, 60.
 DE SCHULTEN, M. A. (1899). *Bull. Soc. Chim. Paris*, (III), **1**, 476.
 DONNAY, J. D. H. & NOWACKI, W. (1954). *Crystal Data. Geol. Soc. America*, Memoir 60.
 GELLER, S. & DURAND, J. L. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 325.
 HAMILTON, W. C. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 185.
 MACHATSCHKI, F. (1947). *Monatsh. Chem.* **77**, 333.
 MATIAS, W. W. & BONDAREWA, A. M. (1957). *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.* **112**, 124.
 PAULING, L. & WEINBAUM, S. (1934). *Z. Kristallogr.* **88**, 48.
 SHIONO, R. (1959). Univ. of Pittsburgh Computation and Data Processing Center Techn. Report Nr. 9.
 VIERVOLL, H. & ØGRIM, O. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 277.
 ZAMBONINI, F. & MALOSSI, L. (1931). *Z. Kristallogr.* **80**, 442.
 ZAMBONINI, F. & LAVES, F. (1932). *Z. Kristallogr.* **83**, 26.
 ZEMANN, J. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 664.
 ZEMANN, J. (1958). *Naturwiss.* **45**, 182.