

Fig. 4. Projection d'un motif asymétrique sur le plan bc .

représentation schématique d'un tel anion. Deux plans de ce type traversent la maille parallèlement au plan bc en $x \sim \frac{1}{4}$ et $x \sim \frac{3}{4}$. Entre ces plans se situent les ions ammonium. La Fig. 2 donne une projection de cet arrangement sur le plan ab . La Fig. 4 donne la projection d'un plan anionique $\text{SiP}_4\text{O}_{13}$ sur le plan bc et la Fig. 3 la projection de l'ensemble de l'arrangement sur le plan ac .

Les distances Si-O dans l'octaèdre SiO_6 rapportées dans le Tableau 2 sont très voisines de celles signalées dans les autres composés où le silicium possède cette coordination (Liebau, 1971). Les ions ammonium sont disposés entre les plans anioniques et possèdent des voisinages oxygène assez irréguliers (Tableau 2).

Références

- AVERBUCH-POUCHOT, M. T. & DURIF, A. (1976). *J. Solid State Chem.* A paraître.
 LIEBAU, F. (1971). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **94**, 239-249.

Acta Cryst. (1976). **B32**, 2960

Structure Cristalline du Polyphosphate de Lithium, LiPO_3

PAR J. C. GUITEL ET I. TORDJMAN

Laboratoire des Rayons X, CNRS, 166-X, Centre de Tri, 38042 Grenoble Cédex, France

(Reçu le 6 mai 1976, accepté le 14 mai 1976)

The crystal structure of lithium polyphosphate, LiPO_3 , has been solved with 3487 independent reflexions. The unit cell is monoclinic with $a = 16.453$ (2), $b = 5.405$ (1), $c = 13.086$ (2) Å, $\beta = 98.99$ (2)° and $Z = 20$; space group Pn . The final R for all observed reflexions is 0.034. The main characteristic of this arrangement is a (PO_3) chain with a period of ten tetrahedra in the $[10\bar{1}]$ direction.

Introduction

Les données cristallographiques et la préparation du polyphosphate de lithium, LiPO_3 , ont déjà été décrites (Grenier & Durif, 1973); nous rappellerons simplement que sa maille monoclinique $a = 16,453$ (2), $b = 5,405$ (1), $c = 13,086$ (2) Å, $\beta = 98,99$ (2)° renferme 20 unités formulaires. Les extinctions observées conduisent à deux groupes spatiaux possibles: Pn ou $P2/n$. La détermination de la structure montrera que le groupe spatial est le noncentrosymétrique Pn .

Données expérimentales

Le cristal choisi avait la forme d'un prisme à base carrée de dimension $0,20 \times 0,20 \times 0,24$ mm ne nécessitant

aucune correction d'absorption pour la longueur d'onde utilisée, celle du molybdène. Les intensités diffractées ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre Hilger & Watts. Les mesures étaient effectuées en utilisant la méthode de mesure rapide décrite par Bassi (1973). 3549 réflexions dont la fréquence au sommet était supérieure à 10 c.p.s. ont été retenues pour l'étude structurale, après normalisation par comparaison à une courbe d'étalonnage obtenue à partir de 26 mesures intégrées très soigneusement effectuées.

Détermination de la structure

L'examen de la fonction de Patterson se révèle dès le début très fructueux pour déterminer le modèle de l'enchaînement de l'anion polyphosphate. Cependant,

Tableau 1. Paramètres atomiques et coefficients de température isotropes pour LiPO₃
 O(Lij) = oxygène de liaison, P(j)-O-P(i). O(Eik) = oxygène extérieur à la chaîne et lié au phosphore P(i).

	x	y	z	B		x	y	z	B
P(1)	0,500	0,8117 (4)	0,500	0,48	O(E3B)	0,7227 (4)	0,7169 (14)	0,4033 (5)	0,81
P(2)	0,59249 (15)	0,1526 (4)	0,3871 (2)	0,46	O(E4A)	0,7527 (4)	0,2455 (15)	0,1238 (6)	1,05
P(3)	0,69745 (16)	0,8092 (4)	0,2959 (2)	0,61	O(E4B)	0,8294 (4)	0,3495 (15)	0,3014 (6)	1,19
P(4)	0,80915 (15)	0,1719 (4)	0,2179 (2)	0,48	O(E5A)	0,8333 (5)	0,7833 (15)	0,0433 (6)	1,19
P(5)	0,90816 (15)	0,8398 (4)	0,1150 (2)	0,59	O(E5B)	0,9456 (5)	0,6418 (16)	0,1834 (6)	1,32
P(6)	0,07331 (15)	0,1581 (4)	0,4086 (2)	0,52	O(E6A)	0,0368 (4)	0,3559 (14)	0,3366 (5)	0,79
P(7)	0,17433 (16)	0,8247 (4)	0,3102 (2)	0,67	O(E6B)	0,1507 (4)	0,2112 (14)	0,4845 (5)	0,82
P(8)	0,28662 (16)	0,1884 (4)	0,2316 (2)	0,54	O(E7A)	0,1524 (4)	0,6592 (15)	0,2176 (5)	0,86
P(9)	0,38988 (15)	0,8475 (4)	0,1381 (2)	0,67	O(E7B)	0,2277 (5)	0,7359 (15)	0,4054 (6)	1,34
P(10)	0,48161 (5)	0,1899 (4)	0,02197 (8)	0,63	O(E8A)	0,2594 (4)	0,2757 (14)	0,1244 (5)	1,29
O(L12)	0,5376 (3)	0,9559 (11)	0,4058 (4)	0,69	O(E8B)	0,3277 (4)	0,3601 (15)	0,3072 (6)	1,47
O(L23)	0,6420 (4)	0,0514 (11)	0,2994 (5)	1,09	O(E9A)	0,3298 (4)	0,7979 (15)	0,0439 (6)	1,22
O(L34)	0,7772 (3)	0,9188 (11)	0,2546 (5)	1,25	O(E9B)	0,4456 (4)	0,6511 (15)	0,1853 (5)	0,97
O(L45)	0,8948 (4)	0,0786 (12)	0,1861 (4)	0,95	O(E10A)	0,4185 (4)	0,3264 (14)	0,9510 (5)	0,80
O(L51)	0,4789 (4)	0,0544 (11)	0,5552 (5)	1,17	O(E10B)	0,5575 (4)	0,3243 (14)	0,6795 (5)	1,04
O(L67)	0,0904 (4)	0,9228 (11)	0,3419 (4)	0,69	Li(1)	0,3174 (9)	0,507 (3)	0,4469 (11)	1,11 (25)
O(L78)	0,2086 (4)	0,0842 (11)	0,2705 (5)	1,30	Li(2)	0,4339 (9)	0,520 (2)	0,3236 (12)	1,06 (23)
O(L89)	0,3433 (4)	0,9473 (10)	0,2284 (5)	0,79	Li(3)	0,5497 (10)	0,493 (2)	0,2016 (12)	1,29 (25)
O(L910)	0,4446 (4)	0,0822 (12)	0,1208 (4)	1,08	Li(4)	0,6651 (10)	0,493 (3)	0,0827 (12)	1,61 (30)
O(L106)	0,0024 (4)	0,0649 (10)	0,4677 (4)	0,85	Li(5)	0,7429 (13)	0,007 (1)	0,0134 (18)	1,24 (7)
O(E1A)	0,4244 (4)	0,6757 (15)	0,4580 (6)	1,11	Li(6)	0,8184 (10)	0,480 (3)	0,4438 (13)	1,30 (30)
O(E1B)	0,5665 (4)	0,6880 (15)	0,5713 (6)	1,35	Li(7)	0,9332 (9)	0,522 (2)	0,3227 (12)	0,71 (23)
O(E2A)	0,5400 (4)	0,3554 (15)	0,3366 (6)	1,08	Li(8)	0,0506 (11)	0,462 (3)	0,2034 (14)	1,71 (31)
O(E2B)	0,6517 (4)	0,2027 (13)	0,4834 (5)	0,84	Li(9)	0,1679 (10)	0,525 (3)	0,0813 (13)	1,49 (29)
O(E3A)	0,6538 (4)	0,6429 (14)	0,2133 (5)	0,87	Li(10)	0,2460 (6)	0,0397 (7)	0,0081 (9)	0,87 (8)

Tableau 2. Facteurs de température anisotropes, β_{ij} × 10⁵

	β ₁₁	β ₂₂	β ₃₃	β ₁₂	β ₁₃	β ₂₃
P(1)	38 (6)	548 (60)	68 (8)	-28 (16)	24 (6)	-19 (19)
P(2)	46 (7)	394 (60)	60 (10)	-11 (16)	-2 (6)	10 (19)
P(3)	50 (6)	424 (59)	126 (10)	-1 (17)	22 (6)	19 (20)
P(4)	41 (7)	529 (59)	52 (9)	-1 (15)	-13 (6)	-43 (18)
P(5)	58 (7)	398 (56)	113 (10)	72 (16)	35 (6)	78 (20)
P(6)	45 (6)	639 (59)	45 (9)	-55 (15)	-7 (6)	-16 (19)
P(7)	66 (7)	485 (61)	119 (10)	17 (15)	28 (6)	-50 (20)
P(8)	54 (6)	640 (62)	47 (9)	-20 (17)	7 (6)	-51 (19)
P(9)	57 (7)	628 (64)	107 (11)	64 (17)	26 (7)	38 (21)
P(10)	70 (7)	499 (62)	83 (8)	2 (17)	5 (6)	23 (20)
O(L12)	88 (2)	632 (167)	56 (24)	-58 (48)	-3 (18)	0 (53)
O(L23)	110 (21)	1056 (21)	147 (29)	82 (51)	62 (21)	144 (60)
O(L34)	97 (20)	800 (194)	324 (39)	-80 (49)	166 (23)	-10 (69)
O(L45)	84 (20)	1048 (192)	124 (29)	-84 (50)	50 (20)	-128 (60)
O(L51)	119 (22)	809 (182)	218 (33)	-22 (50)	78 (24)	-118 (62)
O(L67)	52 (18)	594 (164)	123 (29)	38 (43)	6 (18)	-62 (54)
O(L78)	107 (20)	641 (181)	298 (36)	-11 (48)	16 (2)	61 (64)
O(L89)	92 (20)	634 (185)	110 (29)	160 (46)	46 (20)	24 (56)
O(L910)	117 (23)	999 (191)	150 (28)	-86 (53)	81 (20)	-44 (63)
O(L106)	89 (20)	695 (167)	141 (28)	61 (47)	71 (21)	127 (57)
O(E1A)	65 (22)	1085 (249)	221 (38)	-206 (59)	57 (23)	-17 (8)
O(E1B)	129 (21)	1154 (196)	203 (33)	20 (49)	34 (2)	95 (64)
O(E2A)	87 (19)	738 (187)	225 (32)	151 (49)	32 (20)	193 (63)
O(E2B)	102 (21)	518 (212)	98 (28)	42 (58)	-48 (19)	-123 (66)
O(E3A)	59 (17)	1075 (209)	102 (24)	-49 (49)	-5 (16)	-205 (60)
O(E3B)	63 (17)	1064 (191)	68 (24)	25 (45)	-14 (17)	136 (53)
O(E4A)	92 (17)	1062 (158)	118 (26)	153 (40)	-43 (17)	1 (48)
O(E4B)	92 (20)	1161 (199)	171 (29)	13 (50)	-18 (18)	-271 (61)
O(E5A)	92 (24)	918 (236)	204 (36)	50 (64)	-32 (23)	-97 (76)
O(E5B)	100 (25)	1006 (227)	255 (36)	55 (62)	18 (23)	47 (71)
O(E6A)	100 (21)	816 (191)	52 (21)	60 (53)	8 (17)	177 (53)
O(E6B)	85 (22)	765 (224)	91 (31)	25 (60)	-9 (21)	-46 (69)
O(E7A)	119 (21)	795 (167)	64 (23)	-60 (48)	22 (17)	-24 (51)
O(E7B)	177 (22)	968 (152)	140 (27)	125 (44)	-9 (19)	-44 (50)
O(E8A)	188 (24)	677 (204)	164 (31)	94 (54)	27 (21)	-126 (60)
O(E8B)	152 (25)	1065 (234)	227 (34)	-90 (63)	17 (23)	-70 (72)
O(E9A)	78 (22)	1376 (244)	182 (34)	51 (64)	15 (22)	40 (77)
O(E9B)	91 (19)	1067 (195)	104 (24)	61 (48)	12 (17)	43 (56)
O(E10A)	66 (17)	970 (167)	76 (24)	102 (43)	-17 (16)	185 (54)
O(E10B)	119 (22)	889 (218)	116 (31)	-35 (55)	0 (20)	40 (70)

Tableau 4. Principales distances interatomiques et angles des liaisons dans l'arrangement atomique de LiPO_3

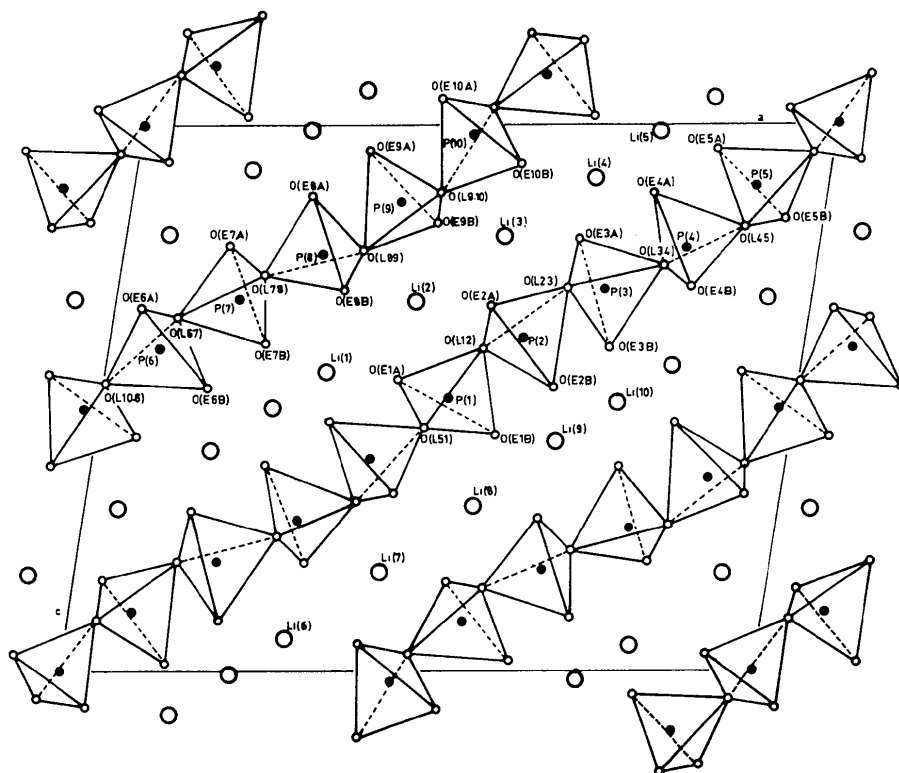
Tétraèdre P(1)O ₄	P(1)-O(L12)	1,568 (6)	P(1)-O(L51)	1,576 (6)
	P(1)-O(E1A)	1,475 (7)	P(1)-O(E1B)	1,483 (7)
	O(L12)-O(L51)	2,435 (9)	O(L12)-P(1)-O(L51)	101,5 (3)
	O(L12)-O(E1A)	2,455 (10)	O(L12)-P(1)-O(E1A)	107,5 (3)
	O(L12)-O(E1B)	2,472 (9)	O(L12)-P(1)-O(E1B)	108,2 (3)
	O(L51)-O(E1A)	2,514 (10)	O(L51)-P(1)-O(E1A)	110,9 (3)
	O(L51)-O(E1B)	2,452 (10)	O(L51)-P(1)-O(E1B)	106,5 (3)
	O(E1A)-O(E1B)	2,569 (10)	O(E1A)-P(1)-O(E1B)	120,5 (4)
Tétraèdre P(2)O ₄	P(2)-O(L12)	1,607 (6)	P(2)-O(L23)	1,605 (7)
	P(2)-O(E2A)	1,485 (8)	P(2)-O(E23)	1,493 (7)
	O(L12)-O(L23)	2,487 (9)	O(L12)-P(2)-O(L23)	101,4 (3)
	O(L12)-O(E2A)	2,544 (10)	O(L12)-P(2)-O(E2A)	110,6 (4)
	O(L12)-O(E2B)	2,525 (9)	O(L12)-P(2)-O(E2B)	108,9 (3)
	O(L23)-O(E2A)	2,453 (10)	O(L23)-P(2)-O(E2A)	105,0 (4)
	O(L23)-O(E2B)	2,524 (9)	O(L23)-P(2)-O(E2B)	109,0 (4)
	O(E2A)-O(E2B)	2,579 (9)	O(E2A)-P(2)-O(E2B)	119,4 (4)
Tétraèdre P(3)O ₄	P(3)-O(L23)	1,601 (6)	P(3)-O(L34)	1,610 (7)
	P(3)-O(E3A)	1,500 (7)	P(3)-O(E3B)	1,487 (7)
	O(L23)-O(L34)	2,496 (9)	O(L23)-P(3)-O(L34)	102,0 (3)
	O(L23)-O(E3A)	2,500 (9)	O(L23)-P(3)-O(E3A)	107,3 (3)
	O(L23)-O(E3B)	2,513 (9)	O(L23)-P(3)-O(E3B)	108,9 (3)
	O(L34)-O(E3A)	2,512 (9)	O(L34)-P(3)-O(E3A)	107,6 (3)
	O(L34)-O(E3B)	2,515 (10)	O(L34)-P(3)-O(E3B)	108,5 (3)
	O(E3A)-O(E3B)	2,598 (9)	O(E3A)-P(3)-O(E3B)	120,8 (4)
Tétraèdre P(4)O ₄	P(4)-O(L34)	1,568 (7)	P(4)-O(L45)	1,615 (7)
	P(4)-O(E4A)	1,476 (7)	P(4)-O(E4B)	1,452 (8)
	O(L34)-O(L45)	2,419 (9)	O(L34)-P(4)-O(L45)	98,9 (3)
	O(L34)-O(E4A)	2,448 (10)	O(L34)-P(4)-O(E4A)	107,0 (4)
	O(L34)-O(E4B)	2,523 (10)	O(L34)-P(4)-O(E4B)	113,2 (4)
	O(L45)-O(E4A)	2,523 (9)	O(L45)-P(4)-O(E4A)	109,3 (4)
	O(L45)-O(E4B)	2,467 (10)	O(L45)-P(4)-O(E4B)	106,9 (4)
	O(E4A)-O(E4B)	2,528 (10)	O(E4A)-P(4)-O(E4B)	119,3 (4)
Tétraèdre P(5)O ₄	P(5)-O(L45)	1,626 (7)	P(5)-O(L51)	1,603 (7)
	P(5)-O(E5A)	1,460 (7)	P(5)-O(E5B)	1,467 (8)
	O(L45)-O(L51)	2,478 (9)	O(L45)-P(5)-O(L51)	100,2 (3)
	O(L45)-O(E5A)	2,545 (9)	O(L45)-P(5)-O(E5A)	110,4 (4)
	O(L45)-O(E5B)	2,506 (10)	O(L45)-P(5)-O(E5B)	108,1 (4)
	O(L51)-O(E5A)	2,532 (10)	O(L51)-P(5)-O(E5A)	111,4 (4)
	O(L51)-O(E5B)	2,459 (11)	O(L51)-P(5)-O(E5B)	106,3 (4)
	O(E5A)-O(E5B)	2,512 (10)	O(E5A)-P(5)-O(E5B)	118,1 (4)
Chaîne ...P(1)...P(5)	P(1)-P(2)	2,933 (2)	P(1)-O(L12)-P(2)	134,9 (4)
	P(2)-P(3)	2,916 (3)	P(2)-O(L23)-P(3)	130,9 (4)
	P(3)-P(4)	2,977 (3)	P(3)-O(L34)-P(4)	138,9 (4)
	P(4)-P(5)	2,896 (3)	P(4)-O(L45)-P(5)	126,6 (4)
	P(5)-P(1)	2,969 (2)	P(5)-O(L51)-P(1)	138,1 (4)
	Tétraèdre P(6)O ₄	P(6)-O(L67)	1,592 (7)	P(6)-O(L106)
P(6)-O(E6A)		1,489 (7)	P(6)-O(E6B)	1,517 (7)
O(L67)-O(L106)		2,480 (9)	O(L67)-P(6)-O(L106)	102,7 (3)
O(L67)-O(E6A)		2,499 (10)	O(L67)-P(6)-O(E6A)	108,3 (3)
O(L67)-O(E6B)		2,514 (9)	O(L67)-P(6)-O(E6B)	107,8 (3)
O(L106)-O(E6A)		2,458 (10)	O(L106)-P(6)-O(E6A)	106,4 (3)
O(L106)-O(E6B)		2,546 (10)	O(L106)-P(6)-O(E6B)	110,5 (3)
O(E6A)-O(E6B)		2,598 (10)	O(E6A)-P(6)-O(E6B)	119,6 (4)
Tétraèdre P(7)O ₄	P(7)-O(L67)	1,595 (7)	P(7)-O(L78)	1,627 (6)
	P(7)-O(E7A)	1,504 (7)	P(7)-O(E78)	1,487 (8)
	O(L67)-O(L78)	2,449 (9)	O(L67)-P(7)-O(L78)	98,9 (3)
	O(L67)-O(E7A)	2,498 (10)	O(L67)-P(7)-O(E7A)	107,3 (4)
	O(L67)-O(E7B)	2,499 (9)	O(L67)-P(7)-O(E7B)	108,2 (4)
	O(L78)-O(E7A)	2,532 (10)	O(L78)-P(7)-O(E7A)	107,8 (4)
	O(L78)-O(E7B)	2,566 (10)	O(L78)-P(7)-O(E7B)	110,8 (4)
	O(E7A)-O(E7B)	2,607 (10)	O(E7A)-P(7)-O(E7B)	121,2 (4)

Tableau 4 (suite)

Tétraèdre P(8)O ₄			
P(8)–O(L78)	1,560 (7)	P(8)–O(L89)	1,608 (6)
P(8)–O(E8A)	1,480 (7)	P(8)–O(E8B)	1,446 (8)
O(L78)–O(L89)	2,484 (9)	O(L78)–P(8)–O(L89)	103,1 (3)
O(L78)–O(E8A)	2,434 (10)	O(L78)–P(8)–O(E8A)	106,3 (4)
O(L78)–O(E8B)	2,452 (9)	O(L78)–P(8)–O(E8B)	109,2 (4)
O(L89)–O(E8A)	2,515 (9)	O(L89)–P(8)–O(E8A)	108,9 (4)
O(L89)–O(E8B)	2,487 (10)	O(L89)–P(8)–O(E8B)	108,9 (4)
O(E8A)–O(E8B)	2,520 (10)	O(E8A)–P(8)–O(E8B)	118,9 (4)
Tétraèdre P(9)O ₄			
P(9)–O(L89)	1,600 (7)	P(9)–O(L910)	1,593 (7)
P(9)–O(E9A)	1,479 (7)	P(9)–O(E9B)	1,475 (7)
O(L89)–O(L910)	2,456 (9)	O(L89)–P(9)–O(L910)	100,5 (3)
O(L89)–O(E9A)	2,523 (10)	O(L89)–P(9)–O(E9A)	109,9 (4)
O(L89)–O(E9B)	2,454 (10)	O(L89)–P(9)–O(E9B)	105,8 (3)
O(L910)–O(E9A)	2,521 (9)	O(L910)–P(9)–O(E9A)	110,2 (4)
O(L910)–O(E9B)	2,477 (10)	O(L910)–P(9)–O(E9B)	107,6 (4)
O(E9A)–O(E9B)	2,568 (9)	O(E9A)–P(9)–O(E9B)	120,6 (4)
Tétraèdre P(10)O ₄			
P(10)–O(L910)	1,622 (6)	P(10)–O(L106)	1,611 (6)
P(10)–O(E10A)	1,478 (7)	P(10)–O(E10B)	1,490 (7)
O(L910)–O(L106)	2,480 (10)	O(L910)–P(10)–O(L106)	100,2 (3)
O(L910)–O(E10A)	2,561 (9)	O(L910)–P(10)–O(E10A)	111,3 (3)
O(L910)–O(E10B)	2,461 (10)	O(L910)–P(10)–O(E10B)	104,3 (3)
O(L106)–O(E10A)	2,518 (9)	O(L106)–P(10)–O(E10A)	109,1 (3)
O(L106)–O(E10B)	2,568 (9)	O(L106)–P(10)–O(E10B)	111,7 (3)
O(E10A)–O(E10B)	2,549 (9)	O(E10A)–P(10)–O(E10B)	118,3 (4)
Chaîne ...P(6)...P(10)			
P(6)–P(7)	2,889 (3)	P(6)–O(L67)–P(7)	130,0 (4)
P(7)–P(8)	2,990 (3)	P(7)–O(L78)–P(8)	139,5 (4)
P(8)–P(9)	2,904 (3)	P(8)–O(L89)–P(9)	129,7 (4)
P(9)–P(10)	2,956 (3)	P(9)–O(L910)–P(10)	133,7 (4)
P(10)–P(6)	2,953 (3)	P(10)–O(L106)–P(6)	135,4 (4)
Tétraèdre Li(1)O ₄			
Li(1)–O(E5A)	1,970 (17)	Li(1)–O(E1A)	2,004 (18)
Li(1)–O(E7B)	1,940 (17)	Li(1)–O(E8B)	2,024 (17)
O(E5A)–Li(1)–O(E1A)	106,8 (8)	O(E1A)–Li(1)–O(E8B)	92,7 (7)
O(E5A)–Li(1)–O(E7B)	133,9 (9)	O(E1A)–Li(1)–O(E7B)	111,0 (8)
O(E5A)–Li(1)–O(E8B)	103,9 (7)	O(E7B)–Li(1)–O(E8B)	99,4 (7)
Tétraèdre Li(2)O ₄			
Li(2)–O(E1A)	1,976 (18)	Li(2)–O(E2A)	1,946 (17)
Li(2)–O(E8B)	1,935 (17)	Li(2)–O(E9B)	1,980 (18)
O(E1A)–Li(2)–O(E2A)	108,1 (8)	O(E2A)–Li(2)–O(E8B)	126,1 (8)
O(E1A)–Li(2)–O(E8B)	95,3 (7)	O(E2A)–Li(2)–O(E9B)	91,6 (7)
O(E1A)–Li(2)–O(E9B)	133,9 (8)	O(E8B)–Li(2)–O(E9B)	105,8 (8)
Tétraèdre Li(3)O ₄			
Li(3)–O(E2A)	1,948 (18)	Li(3)–O(E3A)	1,879 (17)
Li(3)–O(E9B)	1,897 (17)	Li(3)–O(E10B)	1,996 (18)
O(E2A)–Li(3)–O(E3A)	107,1 (8)	O(E3A)–Li(3)–O(E9B)	127,9 (9)
O(E2A)–Li(3)–O(E9B)	94,1 (7)	O(E3A)–Li(3)–O(E10B)	94,9 (7)
O(E2A)–Li(3)–O(E10B)	130,0 (9)	O(E9B)–Li(3)–O(E10B)	106,7 (8)
Tétraèdre Li(4)O ₄			
Li(4)–O(E3A)	1,924 (18)	Li(4)–O(E4A)	1,983 (19)
Li(4)–O(E10B)	1,979 (19)	Li(4)–O(E6B)	2,037 (19)
O(E3A)–Li(4)–O(E4A)	102,1 (8)	O(E4A)–Li(4)–O(E10B)	108,4 (8)
O(E3A)–Li(4)–O(E10B)	94,0 (8)	O(E4A)–Li(4)–O(E6B)	135,1 (9)
O(E3A)–Li(4)–O(E6B)	102,3 (8)	O(E10B)–Li(4)–O(E6B)	106,6 (8)
Tétraèdre Li(5)O ₄			
Li(5)–O(E4A)	1,922 (20)	Li(5)–O(E5A)	1,911 (19)
Li(5)–O(E6B)	1,915 (19)	Li(5)–O(E7B)	1,969 (19)
O(E4A)–Li(5)–O(E5A)	107,4 (8)	O(E5A)–Li(5)–O(E6B)	102,6 (8)
O(E4A)–Li(5)–O(E6B)	122,1 (9)	O(E5A)–Li(5)–O(E7B)	126,9 (9)
O(E4A)–Li(5)–O(E7B)	93,1 (8)	O(E6B)–Li(5)–O(E7B)	106,5 (8)

Tableau 4 (suite)

Tétraèdre Li(6)O ₄			
Li(6)–O(E3B)	2,036 (19)	Li(6)–O(E4B)	2,028 (20)
Li(6)–O(E9A)	1,983 (20)	Li(6)–O(E10A)	1,942 (19)
O(E3B)–Li(6)–O(E4B)	98,9 (8)	O(E4B)–Li(6)–O(E9A)	109,2 (8)
O(E3B)–Li(6)–O(E9A)	129,6 (9)	O(E4B)–Li(6)–O(E10A)	91,9 (8)
O(E3B)–Li(6)–O(E10A)	106,9 (8)	O(E9A)–Li(6)–O(E10A)	112,5 (9)
Tétraèdre Li(7)O ₄			
Li(7)–O(E4B)	1,930 (17)	Li(7)–O(E5B)	1,974 (18)
Li(7)–O(E10A)	1,916 (18)	Li(7)–O(E6A)	1,913 (17)
O(E4B)–Li(7)–O(E5B)	103,9 (8)	O(E5B)–Li(7)–O(E10A)	135,5 (9)
O(E4B)–Li(7)–O(E10A)	95,8 (7)	O(E5B)–Li(7)–O(E6A)	91,2 (7)
O(E4B)–Li(7)–O(E6A)	122,9 (8)	O(E10A)–Li(7)–O(E6A)	110,5 (8)
Tétraèdre Li(8)O ₄			
Li(8)–O(E5B)	1,966 (20)	Li(8)–O(E1B)	1,963 (20)
Li(8)–O(E6A)	1,882 (20)	Li(8)–O(E7A)	1,972 (20)
O(E5B)–Li(8)–O(E1B)	108,8 (9)	O(E1B)–Li(8)–O(E6A)	137,8 (9)
O(E5B)–Li(8)–O(E6A)	92,4 (8)	O(E1B)–Li(8)–O(E7A)	94,4 (8)
O(E5B)–Li(8)–O(E7A)	117,6 (9)	O(E6A)–Li(8)–O(E7A)	107,5 (9)
Tétraèdre Li(9)O ₄			
Li(9)–O(E1B)	2,017 (19)	Li(9)–O(E2B)	1,941 (19)
Li(9)–O(E7A)	1,977 (20)	Li(9)–O(E8A)	2,036 (19)
O(E1B)–Li(9)–O(E2B)	111,2 (9)	O(E2B)–Li(9)–O(E7A)	107,0 (9)
O(E1B)–Li(9)–O(E7A)	92,6 (9)	O(E2B)–Li(9)–O(E8A)	134,6 (9)
O(E1B)–Li(9)–O(E8A)	102,1 (8)	O(E7A)–Li(9)–O(E8A)	100,7 (8)
Tétraèdre Li(10)O ₄			
Li(10)–O(E2B)	2,019 (18)	Li(10)–O(E3B)	1,896 (18)
Li(10)–O(E8A)	1,971 (19)	Li(10)–O(E9A)	1,906 (19)
O(E2B)–Li(10)–O(E3B)	105,5 (6)	O(E3B)–Li(10)–O(E8A)	95,4 (8)
O(E2B)–Li(10)–O(E8A)	122,3 (6)	O(E3B)–Li(10)–O(E9A)	135,2 (9)
O(E2B)–Li(10)–O(E9A)	95,9 (6)	O(E8A)–Li(10)–O(E9A)	105,3 (8)

Fig. 1. Projection sur le plan *ac* de l'ensemble de l'arrangement atomique de LiPO₃.

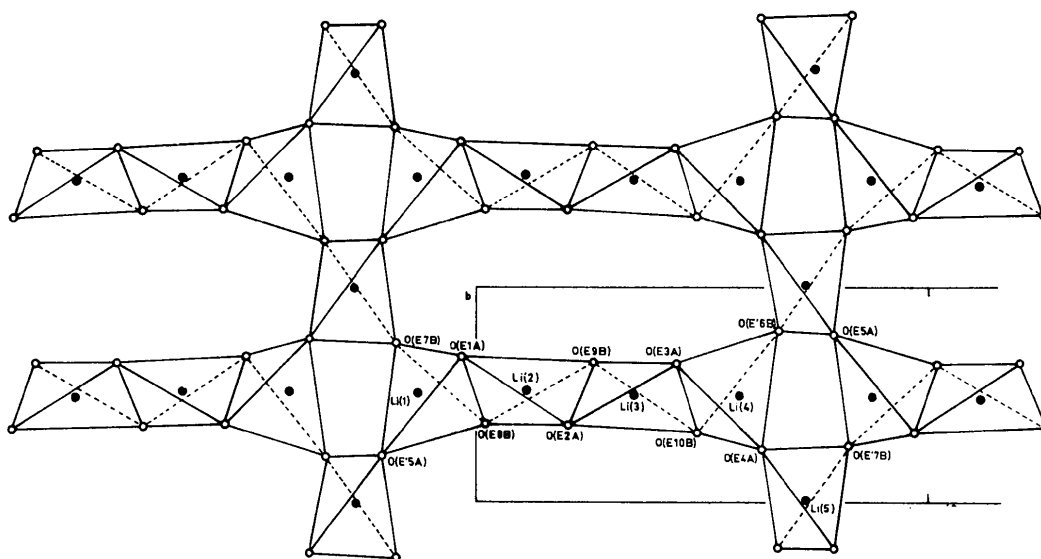


Fig. 2. Projection suivant la direction $[101]$ de l'enchaînement des cations associés dans LiPO_3 . L'axe horizontal est $(a-c)/2$.

La Fig. 2 représente l'enchaînement des cations associés projeté sur un plan $b, (a-c)/2$. Tous les atomes de Li se trouvent dans des tétraèdres d'oxygène qui s'enchaînent soit par des arêtes soit par des sommets pour former un réseau bidimensionnel. Les atomes d'oxygène qui composent les tétraèdres LiO_4 sont tous des atomes d'oxygène extérieurs de la chaîne $(\text{PO}_3)_\infty$.

Il s'agit du deuxième exemple de chaîne de période dix tétraèdres. Le premier exemple était fourni par le

polyphosphate de baryum potassium: $\text{Ba}_2\text{K}(\text{PO}_3)_5$ (Martin, Tordjman & Durif, 1975).

Références

- BASSI, G. C. (1973). *J. Appl. Cryst.* **6**, 280–284.
 GRENIER, J. C. & DURIF, A. (1973). *Z. Kristallogr.* **137**, 10–16.
 MARTIN, C., TORDJMAN, I. & DURIF, A. (1975). *Z. Kristallogr.* **141**, 403–411.
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.

Acta Cryst. (1976). B32, 2966

The Crystal Structure of the Solid Electrolyte: Silver Iodide- N,N,N,N',N',N' -Hexamethyl-1,3-propylenediamine Diiodide(I)

BY M. M. THACKERAY AND J. COETZER

National Physical Research Laboratory, CSIR, P.O.Box 395, Pretoria 0001, South Africa

(Received 5 April 1976; accepted 7 May 1976)

The structure of the solid electrolyte $\text{Ag}_{21}\text{I}_{25}(\text{C}_9\text{H}_{24}\text{N}_2)_2$ has been solved by direct methods and refined to $R=0.122$ with 2567 independent reflexions. The crystals are monoclinic ($C2/c$) with $a=22.46$ (2), $b=12.97$ (2), $c=30.59$ (2) Å, $\beta=104.15$ (5)°, $Z=4$. Intensities were collected on a four-circle diffractometer with $\text{Mo K}\alpha$ radiation. The structure consists of a three-dimensional I lattice which contains conduction pathways for the Ag^+ ions. The I lattice is interrupted to contain the diamine chains.

Introduction

Numerous solid electrolytes with ionic conductivities of up to $0.11 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ have been synthesized by reacting AgI with various quaternary amine iodides (Owens, 1970; Owens Christie & Tiedeman 1971; Coetzer & Thackeray, 1976). Structural studies of several conducting phases have been undertaken to investigate the

structure-conductivity relationships of these electrolyte systems (Geller & Lind, 1970; Geller & Owens, 1972; Geller, Skarstad & Wilber, 1975; Coetzer, Kruger & Thackeray, 1976). The structures consist of face-sharing I tetrahedra and octahedra which provide a network of passageways along which the Ag^+ ions are able to diffuse. Ag^+ ions are located in tetrahedral and octahedral sites and as there are generally three to four