

Structure cristalline d'une nouvelle variété polymorphique de LiAsO_3

AHMED DRISS ET TAHAR JOUINI

Département de Chimie, Faculté des Sciences, Campus Universitaire, 1060 Tunis, Tunisia

Received June 23, 1988; in revised form August 31, 1988

A high-pressure polymorph of LiAsO_3 is found. It is rhombohedral ($R\bar{3}$), $a = 4.808(3)$, $c = 14.21(2)$ Å. $D_x = 4.52$, $D_m = 4.55$ g/cm³, $Z = 6$, $V = 284.5(6)$ Å³. The crystal structure has been determined, using a hydrothermally grown crystal, by Patterson and Fourier methods and refined to a final R value of 0.049 ($R_w = 0.053$) for 238 independent reflections. LiAsO_3 (HP) has an ilmenite structure. Although the compounds of this structural type are commonly shown to be three-dimensional binary oxydes, the structural description proposed takes into account the easy cleavage of the crystals, along the (001) plane, which favors the model with layers of $(\text{AsO}_3)_n^{3-}$ anions built up from edge-sharing AsO_6 octahedra, weakly linked together by alternate layers of Li^+ cations. LiAsO_3 (HP) would then be considered to be a salt-like compound. The two polymorphs are compared to the corresponding phosphates and antimonates. LiAsO_3 (HP) provides the first example where arsenic behaves as antimony. © 1989

Academic Press, Inc.

Préparation chimique

Des monocristaux sont obtenus par voie hydrothermale en laissant séjourner, pendant 72 heures à 300°C en tube scellé, soit un mélange de Li_3AsO_4 et de $\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10}$ pris dans le rapport $\text{Li}/\text{As} = \frac{1}{2}$, soit un échantillon de $\text{LiH}_3\text{As}_2\text{O}_7$ en présence d'une petite quantité d'eau ($\frac{1}{3}$ de la masse de l'échantillon). Les cristaux obtenus sont débarrassés de leur solution mère par lavage à l'eau. Ils se présentent sous forme de rhomboèdres très facilement clivables en plaquettes triangulaires. Ils peuvent séjourner huit heures dans l'eau à 20°C sans dommages mais sont facilement solubles dans l'eau bouillante.

Caractéristiques cristallines

L'étude d'un cristal par les techniques de Weissenberg et de Buerger a montré qu'il

est de symétrie rhomboédrique. Les extinctions observées ($hkl: -h + k + l \neq 3n$) sont compatibles avec les groupes d'espaces $R3$, $R\bar{3}$, $R32$, $R3m$ et $R\bar{3}m$. L'affinement par moindres carrés des paramètres de maille effectué en utilisant les distances réticulaires déduites du cliché de poudre (tableau I) conduit aux valeurs: $a = 4,803(2)$ et $c = 14,19(1)$ Å. Elles sont proches de celles, rapportées dans le résumé, obtenues au moyen du diffractomètre à quatre cercles et utilisées pour la détermination de la structure. La masse volumique a été mesurée au picnomètre dans le bromobenzène.

Détermination et affinement de la structure

Le cristal utilisé est un rhomboèdre tronqué de dimensions approximatives

TABLEAU I
DIFFRACTOGRAMME DE POUDRE DE LiAsO₃

<i>h k l</i>	<i>d</i> _{cal}	<i>d</i> _{obs}	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>h k l</i>	<i>d</i> _{cal}	<i>d</i> _{obs}	<i>I</i> / <i>I</i> ₀
0 0 3	4,731	4,735	25	0 2 1	2,0577	2,0574	3
1 0 1	3,991	3,986	100	2 0 2	1,9957	1,9964	3
0 1 2	3,588	3,589	38	1 0 7	1,8227	1,8241	6
1 0 4	2,700	2,692	14	0 2 4	1,7942	1,7941	5
1 1 0	2,401	2,400	37	1 1 6	1,6853	1,6851	24
1 1 3	2,1413	2,1406	69	2 1 1	1,5625	1,5630	3

(0,05 × 0,05 × 0,08) mm³. La mesure des intensités des réflexions a été effectuée au moyen d'un diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-4, utilisant la longueur d'onde $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$, monochromateur à lame de graphite). Chaque réflexion était mesurée en balayage $\omega - 2\theta$, d'amplitude variable: $S^\circ = 1 + 0,35 \text{ tg } \theta$. L'ouverture du compteur, également variable, est déterminée par $D(\text{mm}) = 2 + \text{tg } \theta$. La vitesse de balayage est calculée pour chaque réflexion de manière à avoir $\sigma(I)/I \leq 0,01$. Le fond continu est mesuré à chaque extrémité du domaine balayé pendant un temps moitié de celui du balayage. 356 réflexions ont été mesurées dans l'intervalle $1-35^\circ(\theta)$ ($0 \leq h \leq 6, 0 \leq k \leq 6, -22 \leq l \leq 22$) dont 59 inobservées ($\sigma(I)/I > 0,3$). Trois réflexions de référence (300, 030 et 006) mesurées toutes les heures n'ont pas subi de variation significative au cours de la collecte ($\sigma_{\text{instabilité}} = 0,025$). Les 238 réflexions retenues ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Aucune correction d'absorption n'a été appliquée ($\mu R = 0,67$).

L'examen de la fonction de Patterson permet de localiser les atomes d'arsenic et d'oxygène respectivement dans des sites 6(c) et 18(f) du groupe d'espace $R\bar{3}$. A ce stade $R = 9\%$. Une synthèse de Fourier différence permet alors de placer l'atome de lithium dans un site 6(c). L'affinement par pleine matrice des moindres carrés des positions atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotrope, en appliquant

TABLEAU II
COORDONNÉES ATOMIQUES ET B_{eq}

$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$				
Atome	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{\text{eq}} (\text{Å}^2)$
As	0	0	0,3386(1)	0,26(2)
Li	0	0	0,139(2)	1,1(6)
O	0,038(1)	0,325(1)	0,2607(3)	0,5(1)

une correction de diffusion anormale aux atomes d'arsenic, converge vers $R = \sum |F_o - F_c| / \sum F_o = 0,049$ et $R_w = [\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2} = 0,053$. Le nombre de données par paramètre variable est 14,9.

Une synthèse de Fourier différence finale ne révèle aucun pic significatif. Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique anisotrope sont rassemblés dans les tableaux II et III.

Description et discussion de la structure

Il s'agit d'une structure de type ilménite (FeTiO₃) constituée par un empilement hexagonal compact déformé d'oxygènes, les atomes de lithium et d'arsenic occupant chacun un tiers des sites octaédriques (fig. 1). Cette description qui fait jouer aux deux cations des rôles analogues conduit à considérer ce composé comme un oxyde mixte à charpente tridimensionnelle comme le font la plupart des auteurs pour les structures de ce type. Toutefois, dans le cas présent du

TABLEAU III
FACTEURS THERMIQUES ANISOTROPES ($\times 10^4$ POUR AS ET $\times 10^3$ POUR LI ET O)

Atome	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
As	32(4)	32	4(1)	16	0	0
Li	22(9)	22	0(1)	11	0	0
O	10(3)	6(3)	1(0)	3(2)	-1(1)	0(1)

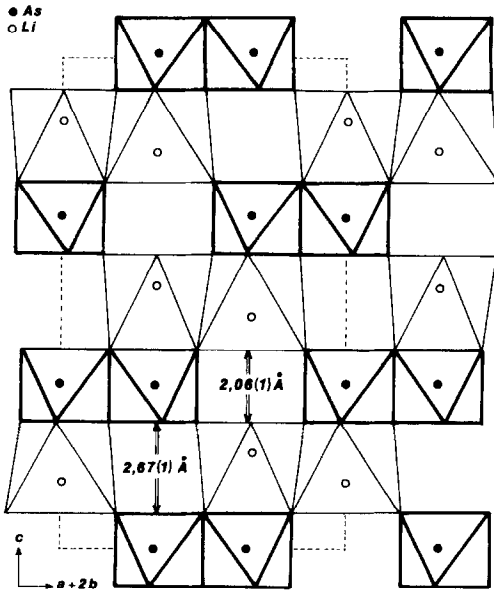


FIG. 1. Empilement des octaèdres AsO_6 et LiO_6 de plan moyen $(2 - 1 0)$ dans la structure de LiAsO_3 , rappelant celui de type ilménite.

moins, il semble discutable d'attribuer des rôles analogues à deux cations dont les moyennes des distances $\text{As}-\text{O}$ (1,83 Å) et $\text{Li}-\text{O}$ (2,16 Å) présentent une différence aussi grande, devant engendrer des comportements différents (tableau IV). En effet cela se traduit dans la structure par un écartement important (2,67(1) Å) des couches d'octaèdres AsO_6 visibles sur la

figure 1, qui permet de rendre compte des propriétés de clivage facile des cristaux parallèlement au plan (ab) . Une description plus adaptée à ce fait serait de considérer des anions $(\text{AsO}_3)_n^{n-}$ en couches infinies parallèles au plan (001) résultant de l'association, par mise en commun d'arêtes, d'octaèdres AsO_6 (fig. 2). Les cations Li^+ placés entre deux couches les lient faiblement entre elles. Il est alors préférable de considérer ce composé comme étant de type salin.

Il existe une variété polymorphique de LiAsO_3 de densité 3,66 obtenue à la pression atmosphérique (1). La densité et les conditions de préparations de la nouvelle variété permettent de la considérer comme étant la forme haute pression. Sa comparaison avec des composés de formulation analogue montre qu'elle se rapproche davantage des sels de l'antimoine et du niobium: NaSbO_3 (type ilménite), LiSbO_3 et LiNbO_3 (surstructures du corindon), que de ceux de l'arsenic et notamment de son polymorphe $(\text{LiAsO}_3)_n$ (1) qui comporte un enchaînement linéaire infini de tétraèdres AsO_4 partageant des sommets analogue à celui qui se manifeste dans $(\text{LiPO}_3)_n$ (2) et dans la diopside.

Si les structures d'arséniates condensés présentent quelques fois des ressemblances avec ceux des phosphates correspondants,

TABLEAU IV

DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET ANGLES (°) DE LIAISONS DANS LiAsO_3

$\text{As}-\text{O}$	1,813(5) 3×	$\text{Li}-\text{O}$	2,04(1) 3×
	1,844(5) 3×		2,27(3) 3×
$\text{O}-\text{As}-\text{O}$	81,2(2) 3×	$\text{O}-\text{Li}-\text{O}$	68,6(7) 3×
	87,9(2) 3×		91,2(4) 3×
	94,8(2) 3×		96,2(3) 3×
	97,0(3) 3×		100,3(9) 3×
	167,9(3) 3×		158(1) 3×

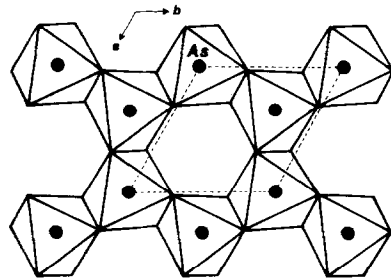


FIG. 2. Association des octaèdres AsO_6 dans un feuillet $(\text{AsO}_3)_n^{n-}$ de la structure de LiAsO_3 .

comme le prouve $(\text{LiAsO}_3)_n$, très fréquemment elles en diffèrent (3-7). En effet l'arsenic y manifeste un comportement intermédiaire entre ceux du phosphore et de l'antimoine en adoptant à la fois les coordinences tétraédrique et octaédrique comme nous l'avions précédemment annoncé (4, 8). Mais on n'a à notre connaissance jamais signalé jusqu'ici d'analogies structurales entre arséniates et antimoniates. La forme haute pression de LiAsO_3 semble être le premier exemple de composé dans la chimie des arséniates condensés où l'arsenic exerce exclusivement la coordinence six et présente une structure de même type que celles d'antimoniates de formulation analogue.

Références

1. W. HILMER ET K. DORNBERGER-SCIFF, *Acta Crystallogr.* **9**, 87 (1956).
2. D. E. C. CORBRIDGE, "The Structural Chemistry of Phosphorus," p. 146, Elsevier, Amsterdam/New York (1974).
3. A. DRISS, T. JOUINI, ET M. OMEZZINE, *Acta Crystallogr. Sect. C* **44**, 788-791 (1988).
4. D. NGUYEN-HUY ET T. JOUINI, *Acta Crystallogr. Sect. B* **34**, 3727-3729 (1978).
5. A. DRISS, T. JOUINI, A. DURIF, ET M. T. AVERBUCH-POUCHOT, *Acta Crystallogr. Sect. C* **44**, 1507-1510 (1988).
6. A. BOUDJADA ET M. T. AVERBUCH-POUCHOT, *J. Solid State Chem.* **51**, 76-82 (1984).
7. A. DRISS ET T. JOUINI, *J. Solid State Chem.*, à paraître (1989).
8. T. JOUINI, Thèse de Doctorat es Sciences Physiques, Orsay (1972).