

Related literature. The distorted bicapped trigonal-prismatic arrangement of Se atoms about the Pb atom is similar to that of the S atoms in Pb₃(PS₄)₂ (Post & Kramer, 1984). The P₂Se₆⁴⁻ geometry found here is typical of other P₂Q₆⁴⁻ units (Q = S or Se) such as those found in ZrP₂S₆ and ThP₂S₆ (Simon, Peters, Peters & Hahn, 1982).

After the completion of this determination we discovered the report by Becker, Brockner & Schäfer (1984) on the same structure. For reasons that are not clear from that report, they chose to refine the structure of PbPSe₃ in space group *Pn*, even though they note that *Ok0* reflections with *k* odd were not observed. Their structural refinement [$R(F) = 0.085$, 79 variables, 1388 observations] is inferior to the present one even though it involves the extra variables that result from placement of two independent formula units in the asymmetric unit. Their final results give a calculated Patterson function that is indistinguishable from that calculated from the present parameters. We conclude that their choice of space group is incorrect. As would be expected in such circumstances, the distances and angles found by Becker *et al.* (1984) are much less regular than those found here. For example, their P–Se distances range from 2.127 (22) to 2.245 (22) Å compared with 2.183 (3) to 2.199 (3) Å here. It is

probable that the structures of PbPS₃ (Becker, Brockner & Schäfer, 1983) and SnPS₃ (Dittmar & Schäfer, 1974) suffer from the same error in space-group choice.

This research was supported by the US National Science Foundation – Solid State Chemistry – grant No. DMR83-15554.

References

- BECKER, R., BROCKNER, W. & SCHÄFER, H. (1983). *Z. Naturforsch. Teil A*, **38**, 874–879.
 BECKER, R., BROCKNER, W. & SCHÄFER, H. (1984). *Z. Naturforsch. Teil A*, **39**, 357–361.
 CROMER, D. T. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*. Vol. IV, Table 2.3.1. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*. Vol. IV, Table 2.2A, Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
 DITTMAR, G. & SCHÄFER, H. (1974). *Z. Naturforsch. Teil B*, **29**, 312–317.
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.
 POST, E. & KRAMER, V. (1984). *Mater. Res. Bull.* **19**, 1607–1612.
 SIMON, V. A., PETERS, K., PETERS, E. M. & HAHN, H. (1982). *Z. Anorg. Chem.* **491**, 295–300.
 WATERS, J. M. & IBERS, J. A. (1977). *Inorg. Chem.* **16**, 3273–3277.
 ZACHARIASEN, W. H. (1968). *Acta Cryst. A* **24**, 212–216.

Acta Cryst. (1987). **C43**, 2004–2006

Structure du Germanate d'Indium et de Lithium

PAR MARCEL TOUBOUL*

Laboratoire de Chimie Minérale, Université P. et M. Curie, 4 place Jussieu, Tour 54, 75230 Paris CEDEX 05, France

ET PAUL TOLEDANO

Laboratoire de Spectrochimie du Solide, Université P. et M. Curie, 4 place Jussieu, Tour 54, 75230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 5 janvier 1987, accepté le 21 mai 1987)

Abstract. LiInGeO₄, $M_r = 258.3$, orthorhombic, *Pnma*, $a = 10.754$ (5), $b = 6.088$ (2), $c = 5.007$ (2) Å, $V = 328$ (1) Å³, $Z = 4$, $D_x = 5.237$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 16.53$ mm⁻¹, $F(000) = 464$, $T = 293$ K, final $R = 0.027$ for 1033 unique observed reflections. Monocrystals have been obtained by cooling a 2Li₂CO₃–In₂O₃–4GeO₂ melt from 1473 K. This compound has an olivine-type structure with four LiInGeO₄ motifs per cell. It is built from LiO₆ and InO₆ octahedra and GeO₄ tetrahedra joined by their apices.

Li occupies all 4(*a*) positions and In one 4(*c*) position. Analyses have been performed to disclose a possible sharing of the sites between Li and In; the refinement of the ratios of distribution showed a clear separation of the two elements in their respective positions. Likewise an attempt to reveal a partial occupation of site 4(*a*) by Ge showed the total absence of six-coordination for Ge.

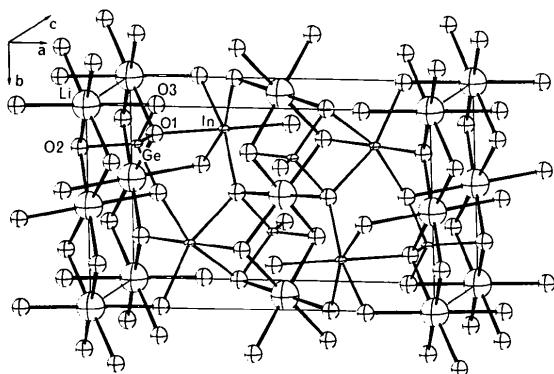
Partie expérimentale. Les composés Li₂CO₃, In₂O₃ et GeO₂, en proportion 2:1:4, sont portés à 1473 K en 12 h puis maintenus à cette température pendant 1 h; un refroidissement lent (10 K h⁻¹) conduit à des

* Auteur auquel toute correspondance doit être adressée.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques et facteurs de température isotrope*

Les écarts types sont donnés entre parenthèses. Le facteur de température isotrope équivalent, $B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$.

	x	y	z	B ou $B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$
Li	0	0	0	1,6 (1)
In	0,27199 (2)	0,25	0,99212 (5)	0,300 (5)
Ge	0,08763 (4)	0,25	0,44136 (8)	0,285 (7)
O(1)	0,0953 (2)	0,25	0,7878 (6)	0,57 (3)
O(2)	0,4406 (2)	0,25	0,2079 (6)	0,62 (3)
O(3)	0,1673 (2)	0,0319 (3)	0,2752 (4)	0,59 (2)

Fig. 1. Vue perspective de la maille de LiInGeO_4 .

monocristaux de LiInGeO_4 , accompagnés d'un mélange pulvérulent de Li_2GeO_3 et LiInGeO_4 .

Le cristal étudié a la forme d'un prisme à base triangulaire de dimensions suivant les axes $0,2 \times 0,3 \times 0,15$ mm (volume = $0,0036$ mm³). Diffractomètre quatre cercles Philips PW1100 (Centre de Spectrochimie, Université P. et M. Curie), monochromateur de graphite, balayage $\omega-2\theta$. Les paramètres de la maille affinés par moindres carrés à partir de 25 réflexions. L'absorption a été corrigée à l'aide du programme *ABSORPT* utilisant la méthode numérique de Coppens, Leiserowitz & Rabinovich (1965); les facteurs de correction varient de 1 à 1,79. Limites de l'enregistrement $(\sin\theta)/\lambda \leq 1,08 \text{ Å}^{-1}$; $-19 \leq h \leq 19$; $0 \leq k \leq 11$; $0 \leq l \leq 9$. Réflexions standards mesurées toutes les deux heures sans variation d'intensité: 420, 022 et $4\bar{2}0$. 2481 réflexions mesurées dans l'intervalle $2 \leq \theta \leq 50^\circ$. 1073 réflexions indépendantes. Les réflexions équivalentes ont été moyennées, $R_{\text{int}} = 0,03$. 1033 réflexions retenues: $I > 1,5\sigma(I)$. La structure est de type olivine. Affinements par moindres carrés en matrice totale à partir des valeurs de F grâce au programme *LINEX* (Becker & Coppens, 1975) qui traite également l'extinction secondaire. 25 paramètres affinés: facteur d'échelle, coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermique anisotrope pour l'indium et le germanium et isotrope pour l'oxygène et le lithium.

Tableau 2. *Distances interatomiques (Å)*

La numérotation des atomes générés à partir d'une position initiale répond aux conventions suivantes: le premier nombre indique le numéro de l'opération de symétrie appliquée et le second la translation effectuée à partir de l'atome de l'unité asymétrique. Code des opérations de symétrie: (0) x, y, z ; (i) $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z$; (ii) $\bar{x}, \frac{1}{2}+y, \bar{z}$; (iii) $\frac{1}{2}-x, \bar{y}, \frac{1}{2}+z$; (iv) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$; (v) $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z$; (vi) $x, \frac{1}{2}-y, z$. Code des translations: (0) position initiale; (1) $\bar{1}00$; (2) $30\bar{1}$; (4) $00\bar{1}$; (5) $0\bar{1}1$. Le nombre (0,0) correspondant à l'atome en position initiale est omis.

Octaèdre LiO_6

Li-O(1 ^{0,3})	2,120 (2)
-O(1 ^{ii,5})	2,120 (2)
-O(2 ^{i,1})	2,205 (2)
-O(2 ^{iii,3})	2,205 (2)
-O(3)	2,274 (2)
-O(3 ^{iv,0})	2,274 (2)

Octaèdre InO_6

In-O(2 ^{0,4})	2,111 (2)
-O(3 ^{iii,0})	2,133 (2)
-O(3 ^{v,0})	2,133 (2)
-O(1)	2,158 (3)
-O(3 ^{0,4})	2,245 (2)
-O(3 ^{vi,4})	2,245 (2)

Tétraèdre GeO_4

Ge-O(1)	1,737 (3)
-O(2 ^{i,1})	1,748 (3)
-O(3)	1,786 (2)
-O(3 ^{vi,0})	1,786 (2)

$R = 0,027$; $wR = 0,029$; $S = 2,81$; $w = 1/\sigma^2(F_o)$. Au dernier cycle $\Delta/\sigma < 10^{-4}$. $\Delta\rho_{\text{max}} = 3,36$, $\Delta\rho_{\text{min}} = -3,00$ e Å^{-3} . L'extinction secondaire isotrope a été traitée selon la méthode de Becker & Coppens (1975): extinction de type I dominée par la désorientation de la mosaïque disposée suivant une distribution gaussienne; facteur d'extinction secondaire $g = 37 \times 10^{-6}$. Les facteurs de diffusion sont extraits des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). La Fig. 1 a été tracée à l'aide du programme *ORTEP* (Johnson, 1965).

Le Tableau 1 rassemble les valeurs finales des coordonnées atomiques avec leurs écarts types ainsi que les facteurs de température, isotrope pour le lithium et l'oxygène et isotrope équivalent B_{eq} pour les autres atomes. Les principales distances interatomiques calculées avec le programme *ORFFE* (Busing, Martin & Levy, 1964) sont reportées dans le Tableau 2.* La Fig. 1 montre une vue perspective de la maille de LiInGeO_4 .

Littérature. Genkina, Timofeeva & Bykov (1986); Paques-Ledent (1974, 1976).

* Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques anisotropes et de quelques angles interatomiques ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 44132: 10 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Références

- BECKER, P. J. & COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 417-425.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Rapport ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, E.-U.
 COPPENS, P., LEISEROWITZ, L. & RABINOVICH, D. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 1035-1038.

GENKINA, E. A., TIMOFEEVA, V. A. & BYKOV, A. B. (1986). *Zh. Strukt. Khim.* **27**, 167–168.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)

JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, E.-U.
 PAQUES-LEDENT, M. TH. (1974). *Ind. Chim. Belge*, **39**, 845–858.
 PAQUES-LEDENT, M. TH. (1976). *Spectrochim. Acta Part A*, **32**, 383–395.

Acta Cryst. (1987). **C43**, 2006–2007

Structure of μ -[1,2-Bis(*tert*-butylamino-1:2 κ N)-1,2-di(2-pyridyl- κ N)ethane]-bis(ethylzinc)

BY A. L. SPEK*

Vakgroep Algemene Chemie, afdeling Kristal- en Structuurchemie, University of Utrecht, Padualaan 8, 3584 CH Utrecht, The Netherlands

AND J. T. B. H. JASTRZEBSKI AND G. VAN KOTEN

Laboratory of Organic Chemistry, Department of Metal Mediated Synthesis, University of Utrecht, Padualaan 8, 3584 CH Utrecht, The Netherlands

(Received 24 February 1987; accepted 19 May 1987)

Abstract. $[\text{Zn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_4)]$, $M_r = 513.35$, orthorhombic, $Pbca$, $a = 16.98(2)$, $b = 17.76(1)$, $c = 17.63(1)$ Å, $U = 5317(8)$ Å³, $Z = 8$, $D_x = 1.283$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 18.6$ cm⁻¹, $F(000) = 2160$, $T = 295$ K, $R = 0.059$ for 2624 reflections with $I \geq 2.5\sigma(I)$. Each of the two amido N atoms bridges between the two ethylzinc moieties, while each of the two pyridyl N atoms coordinates to a Zn. Each Zn is tetrahedrally coordinated by three N and one C atom. The length of the newly formed C–C bond of 1.569(8) Å is significantly longer than the normal $\text{C}(sp^3)\text{--}\text{C}(sp^3)$ single-bond value.

Experimental. Crystals were obtained by recrystallization from benzene. X-ray data for a transparent colourless crystal (0.20 × 0.45 × 0.80 mm), sampled under nitrogen in a Lindemann-glass capillary, were collected on an Enraf–Nonius CAD-4 diffractometer using Zr-filtered Mo K α radiation. Lattice parameters and their estimated standard deviations were derived from the setting angles of 16 reflections ($10 < \theta < 10.5^\circ$). The space group was determined from the observed systematic absences. A total of 5695 reflections [$\theta < 25^\circ$; $\omega/2\theta$ scan; $\Delta\omega = 0.40 + 0.35\tan(\theta)^\circ$; $0 \leq h \leq 20$, $0 \leq k \leq 21$, $0 \leq l \leq 20$] were scanned. Four reference reflections (221, $2\bar{2}1$, $2\bar{2}\bar{1}$, $22\bar{1}$) showed a small decay of 2% over the 128 h of X-ray exposure time. The data were corrected for Lp and the decay but not for absorption. The 2624 reflections with $I \geq 2.5\sigma(I)$ were used in the subsequent analysis. The

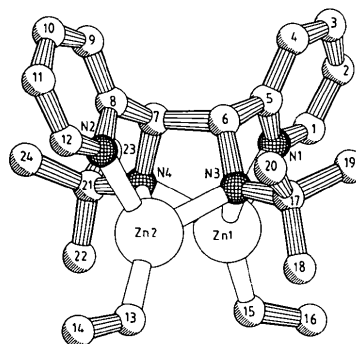


Fig. 1. View of the molecule with adopted numbering. Hydrogen atoms omitted for clarity.

structure was solved for the heavy atoms with *MULTAN80* (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980) and completed with the non-hydrogen atoms by standard Fourier methods. Subsequent refinement was carried out by blocked full-matrix least-squares techniques on F^2 with *SHELX76* (Sheldrick, 1976). All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic thermal parameters. H atoms were introduced on calculated positions and refined with fixed geometry with respect to their carrier atoms and one common isotropic temperature factor [$0.161(4)$ Å²]. Convergence was reached at $R = 0.059$ [$wR = 0.076$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0012F^2$, 2624 reflections, 296 parameters, $S = 2.35$; $(\Delta/\sigma)_{av} = 0.3$]. A final difference Fourier map did not show features outside the range of 0.79 and -0.51 e Å⁻³. Fig. 1 shows the

* Author to whom correspondence should be addressed.