

adjacent sheets have the fourth O atom alternately above and below the plane of the other three and the tetrahedra in adjacent sheets appear to 'point' in opposite directions, Fig. 1(a). Li atoms are located between the sheets and are coordinated to three O atoms of one sheet and one O atom of the other. Bond distances and angles are reasonable for tetrahedrally coordinated Li and Si (Liebau, 1985; Shannon & Prewitt, 1969).

Comparison of this structure and cell dimensions with that of the parent  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  [ $a = 6.409$  (2),  $b = 15.422$  (4),  $c = 4.896$  (2) Å (Pant & Cruickshank, 1968)] shows that whereas  $b$  and  $c$  are only a few per cent less,  $a$  is approximately 15% less in the metastable  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  structure. The structural consequences are that the silicate sheets exhibit tighter corrugation in the  $a$  direction. This causes the Li coordination to be tetrahedral whereas the Na in  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  is closer to five coordinate (Pant & Cruickshank, 1968).

It should also be noted that each of the three crystallographically independent O atoms has its own unique coordination with the Li and Si atoms. The bridging O atoms, O(1) and O(3), are linearly and planar trigonally coordinated respectively, whereas the terminal O atom, O(2), is tetrahedrally coordinated, Table 2.

The silicate sheet configuration in metastable  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , Fig. 1(a), differs from that in stable  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , Fig. 1(b), (Liebau, 1961). In the latter the tetrahedra lie, as in the metastable form, with one face containing three O atoms approximately parallel to the  $xy$  plane. The difference, however, lies in the position of

the fourth O atom, which is always situated above the plane of the other three. Thus the tetrahedra 'point' in the same direction; the silicate sheets are in the same orientation and are simply related by C-centring.

This significant difference in the geometry of the silicate sheets in the stable and metastable forms of  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  is reflected in the kinetic stability of the metastable form which shows no evidence of decomposition or transformation to the stable form at temperatures below 673 K.

Thanks are due to SERC for a research studentship (RIS), the British Council for travel grants and the Royal Society of Edinburgh for a support fellowship (ARW).

#### References

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). *NRC Crystallographic Programs for the IBM 360 System*. National Research Council of Canada, Ottawa, Canada.
- FISCHER, R. X. (1982). *STRUPLO82. A Fortran Program for the Graphical Display of Crystal Structures*. Univ. of Mainz, Federal Republic of Germany.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV, 2nd ed., pp. 202–203. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
- LIEBAU, F. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 389–395.
- LIEBAU, F. (1985). *Structural Chemistry of Silicates. Structure, Bonding and Classification*. Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo: Springer-Verlag.
- PANT, A. K. & CRUICKSHANK, D. W. J. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 13–19.
- SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925–945.

*Acta Cryst.* (1990). **C46**, 365–368

## Structure du Sulfure de Thulium et de Zinc $\text{ZnTm}_2\text{S}_4$

PAR P. LEMOINE, A. TOMAS, T. VOVAN ET M. GUITTARD

Laboratoire de Chimie Minérale Structurale, Unité Associée au CNRS n° 200,  
Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris V, 4 Avenue de l'Observatoire,  
75270 Paris CEDEX 06, France

(Reçu le 9 mars 1989, accepté le 3 juillet 1989)

**Abstract.**  $M_r = 531.49$ , orthorhombic,  $Pnma$ ,  $a = 13.308$  (5),  $b = 7.769$  (3),  $c = 6.285$  (2) Å,  $V = 649.8$  (7) Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_m$  (293 K) = 5.3 (1),  $D_x = 5.42$  (3) Mg m<sup>-3</sup>,  $\text{Mo } K\alpha$ ,  $\lambda = 0.71069$  Å,  $\mu = 32.9$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 232$ ,  $T = 293$  K,  $R = 0.0393$  for 573 observed reflections.  $\text{ZnTm}_2\text{S}_4$  has the olivine structure. The  $\text{Tm}^{\text{III}}$  atoms have an octahedral coordination (Tm—S: 2.671 to 2.744 Å) and the  $\text{Zn}^{\text{II}}$

atoms a tetrahedral coordination (Zn—S: 2.294 to 2.388 Å). Distortions of the coordination octahedra and tetrahedra are discussed.

**Introduction.** Les composés de formule  $\text{ZnB}_2\text{S}_4$  présentent une structure de type spinelle direct pour  $B = \text{Cr}^{3+}$  ou  $\text{Sc}^{3+}$  (Raccach, Bouchard & Wold, 1966; Tressler, Hummel & Stubican, 1968), et une structure

de type olivine pour des cations plus volumineux:  $B = \text{Er}^{3+}$  à  $\text{Lu}^{3+}$  (Yim, Fan & Stofko, 1973). Ce résultat a été confirmé, à partir d'un diagramme de poudre effectué aux neutrons par Vollebregt & IJdo (1982).

Dans le cadre d'une étude générale des sulfures ternaires de terres rares et de métaux de transition et afin de confirmer ce dernier point, nous avons résolu par diffraction des rayons X sur un monocristal la structure du composé  $\text{ZnTm}_2\text{S}_4$ .

**Partie expérimentale.** Le mélange équimoléculaire  $\text{ZnS} + \text{Tm}_2\text{S}_3$  est chauffé en ampoule scellée sous vide à 1220 K, pendant une semaine. Le diagramme de Debye et Scherrer du produit pulvérulent obtenu est interprété dans une maille orthorhombique, de type olivine. Pour obtenir des cristaux plus gros, l'échantillon est chauffé en présence de KBr à 1120 K pendant une semaine puis refroidi en 24 h. Après lavage à l'eau, des plaquettes jaunes sont isolées. Une étude à la microsonde de Castaing, effectuée en 12 points de l'échantillon, révèle l'absence de potassium et conduit à la formule  $\text{ZnTm}_2\text{S}_4$ .

Monocristal utilisé: plaquette jaune aplatie parallèlement au plan (010), dimensions:  $80 \times 25 \times 10 \mu\text{m}$ . Masse volumique  $D_m$  mesurée par pycnométrie. 15 réflexions utilisées pour affiner les paramètres de la maille ( $12,15 \leq 2\theta \leq 21,26^\circ$ ). 1260 réflexions indépendantes enregistrées à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles Syntex;  $[(\sin \theta)/\lambda]_{\text{max}} = 0,758 \text{ \AA}^{-1}$ ;  $0 \leq h \leq 20$ ,  $0 \leq k \leq 11$ ,  $0 \leq l \leq 9$ ; balayage  $\omega - 2\theta$ ,  $2\theta$  variant de  $2\theta_1 - 0,7$  à  $2\theta_2 + 0,7^\circ$ ,  $\theta_1$  et  $\theta_2$  étant les angles de diffraction correspondant respectivement aux longueurs d'onde  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$  du molybdène. 573 réflexions telles que  $I > 2\sigma(I)$  sont conservées; l'écart-type  $\sigma(I)$  sur la mesure de l'intensité  $I$  est déduit de l'écart-type  $\sigma_c$  sur le taux de comptage et de l'écart-type  $\sigma_i$  sur la variation des réflexions de référence par la relation  $\sigma(I) = (\sigma_c^2 + \sigma_i^2 I^2)^{1/2}$ ; réflexions de contrôle (220, 402, 620) vérifiées toutes les 50 mesures,  $\sigma_i = 0,016$ . Intensités corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation et mises à l'échelle absolue par la méthode statistique de Wilson; faciès du cristal affiné à l'aide du programme *FACIES* (Rigoult, Tomas & Guidi-Morosini, 1979), correction d'absorption réalisée au moyen du programme de Ibers d'après la méthode analytique décrite par de Meulenaer & Tompa (1965), valeurs maximale et minimale du facteur de transmission respectivement égales à 0,75 et 0,46. Résolution de la structure effectuée à partir du modèle de  $\text{ZnLu}_2\text{S}_4$  (Vollebregt & IJdo, 1982), de type olivine, ce qui est suggéré par l'analogie des paramètres et l'identité du groupe d'espace; ces positions atomiques sont introduites dans le programme *ORXFLS* de Busing (1971) (ordinateur utilisé: Sperry 1100). Facteurs de structure calculés à partir des

Tableau 1. Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotrope équivalents ( $\text{Å}^2$ ) avec leurs écarts-type entre parenthèses

$$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	$B_{\text{eq}}$
Tm(1)	0,0	0,0	0,0	0,72 (3)
Tm(2)	0,26649 (8)	0,25	0,0056 (3)	0,63 (3)
Zn(1)	0,0926 (3)	0,25	0,5859 (6)	1,00 (9)
S(1)	0,0900 (5)	0,25	0,221 (1)	0,63 (15)
S(2)	0,4297 (5)	0,25	0,755 (1)	0,77 (18)
S(3)	0,3318 (4)	0,9871 (8)	0,2579 (9)	0,86 (12)

Tableau 2. Distances interatomiques ( $\text{Å}$ ) et écarts-type entre parenthèses

Site tétraédrique			
Zn(1)—S(1)	2,294 (9)		
—S(3 <sup>ii</sup> )	2,361 (7) ( $\times 2$ )		$\langle \text{Zn(1)—S} \rangle = 2,351$
—S(2 <sup>iv</sup> )	2,388 (9)		
S(2 <sup>iv</sup> )—S(3 <sup>ii</sup> )	3,670 (9) ( $\times 2$ )		
S(3 <sup>ii</sup> )—S(3 <sup>iv</sup> )	3,684 (12)		$\langle \text{S—S} \rangle = 3,819$
S(2)—S(1)	3,926 (11)		
S(3 <sup>ii</sup> )—S(1)	3,983 (9) ( $\times 2$ )		
Sites octaédriques			
Tm(1)—S(1)	2,671 (6) ( $\times 2$ )		
—S(2 <sup>iv</sup> )	2,685 (6) ( $\times 2$ )		$\langle \text{Tm(1)—S} \rangle = 2,688$
—S(3 <sup>iv</sup> )	2,709 (5) ( $\times 2$ )		
S(3 <sup>ii</sup> )—S(1 <sup>iii</sup> )	3,598 (8) ( $\times 2$ )		
S(2 <sup>iv</sup> )—S(3 <sup>iv</sup> )	3,670 (8) ( $\times 2$ )		
S(2 <sup>iv</sup> )—S(1)	3,672 (9) ( $\times 2$ )		$\langle \text{S—S} \rangle = 3,803$
S(2 <sup>iv</sup> )—S(1 <sup>iii</sup> )	3,899 (2) ( $\times 2$ )		
S(2 <sup>iv</sup> )—S(3 <sup>i</sup> )	3,984 (8) ( $\times 2$ )		
S(3 <sup>i</sup> )—S(1)	3,999 (8) ( $\times 2$ )		
Tm(2)—S(2)	2,684 (8)		
—S(1)	2,711 (8)		$\langle \text{Tm(2)—S} \rangle = 2,723$
—S(3)	2,728 (6) ( $\times 2$ )		
—S(3 <sup>ii</sup> )	2,744 (6) ( $\times 2$ )		
S(1)—S(3 <sup>ii</sup> )	3,598 (8) ( $\times 2$ )		
S(3 <sup>ii</sup> )—S(3 <sup>iv</sup> )	3,68 (1)		
S(1)—S(3 <sup>ii</sup> )	3,818 (8) ( $\times 2$ )		
S(3 <sup>ii</sup> )—S(3)	3,828 (6) ( $\times 2$ )		$\langle \text{S—S} \rangle = 3,841$
S(3 <sup>ii</sup> )—S(2)	3,938 (9) ( $\times 2$ )		
S(3 <sup>ii</sup> )—S(2)	3,984 (9) ( $\times 2$ )		
S(3 <sup>ii</sup> )—S(3 <sup>iii</sup> )	4,085 (9)		

Code de symétrie: (nul)  $x, y, z$ ; (i)  $-\frac{1}{2} + x, -1 + y, \frac{1}{2} - z$ ; (ii)  $\frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, -\frac{1}{2} + z$ ; (iii)  $x, \frac{1}{2} - y, z$ ; (iv)  $\frac{1}{2} - x, 1 - y, -\frac{1}{2} + z$ ; (v)  $\frac{1}{2} - x, 1 - y, \frac{1}{2} + z$ ; (vi)  $-\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z$ ; (vii)  $-x, -y, -z$ ; (viii)  $x, 1 - y, z$ .

facteurs de diffusion donnés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Après plusieurs cycles d'affinement basés sur  $F$ , les facteurs d'agitation thermique anisotrope sont introduits pour tous les atomes. L'extinction secondaire a été corrigée, elle est sensiblement isotrope de type II défini par Becker & Coppens (1975): cristal en domaines avec une distribution gaussienne de la taille des cristallites autour de la valeur moyenne  $0,35 \mu\text{m}$ .  $R = 0,039$  pour les 573 réflexions indépendantes conservées,  $wR = 0,045$ ,  $w = 1$ ,  $S = 1,43$ ,  $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,0065$ ,  $\Delta\rho_{\text{max}} = (1,66, -1,49) \text{ e \AA}^{-3}$ .

**Discussion.** Les coordonnées atomiques et les coefficients d'agitation thermique isotrope sont donnés dans le Tableau 1, les distances interatomiques dans le Tableau 2.\* La projection de la structure parallèlement à l'axe  $c$  est représentée sur la Fig. 1.

Les atomes de soufre sont disposés sur un réseau c.f.c. légèrement déformé définissant 16 sites octaédriques et 32 sites tétraédriques. La moitié des sites octaédriques est occupée par des atomes de thulium et le huitième des sites tétraédriques par des atomes de zinc.

Les cavités octaédriques se distribuent en deux classes, l'une occupée par Tm(1), l'autre par Tm(2). Toutes les cavités octaédriques s'empilent selon l'axe  $c$  par mise en commun d'une face (Fig. 1), en étant alternativement occupées ou vides. La classe des octaèdres de Tm(1) forme des plans denses parallèles à (100), et les cavités pleines constituent des rangées parallèles à  $\langle 010 \rangle$  alternant avec des files vides disposées juste au-dessus et au-dessous. Les octaèdres occupés par Tm(2) forment également des plans denses parallèles aux précédents et intriqués avec eux. Les chaînes d'octaèdres vides constituent des rangées parallèles à  $\langle 011 \rangle$  et alternent avec des chaînes d'octaèdres tous occupés. L'intrication des plans d'octaèdres [Tm(1) et Tm(2)] fait apparaître des cavités tétraédriques, partiellement occupées par les atomes de zinc.

Dans les deux sites octaédriques de l'unité asymétrique, les valeurs moyennes des distances Tm—S: 2,688 Å pour Tm(1) et 2,723 Å pour Tm(2) correspondent sensiblement à la valeur obtenue en effectuant la somme des rayons ioniques: 2,72 Å

\* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 52396: 6 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

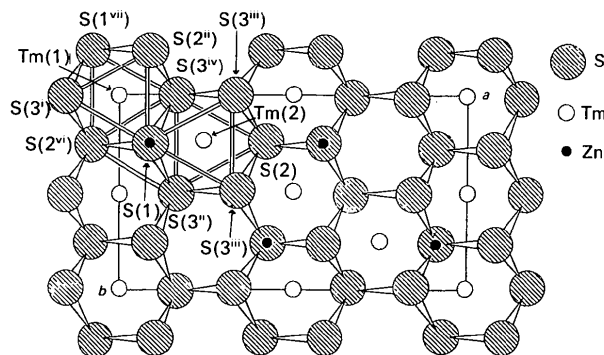


Fig. 1. Projection de la structure parallèlement à l'axe  $c$ .

(Shannon, 1976). Elles sont également du même ordre de grandeur que celles rencontrées dans les composés  $\text{CdTm}_2\text{S}_4$ : 2,687 Å (Tomas, Vovan, Guittard, Flahaut & Guymont, 1985) et  $\text{K}_2\text{Tm}_{23,33}\text{S}_{36}$ : 2,68 Å (Lemoine, Tomas, Carré, Vovan & Guittard, 1989).

L'atome de zinc présente un environnement tétraédrique. La distance moyenne Zn—S de 2,351 Å est nettement inférieure à la somme des rayons ioniques, soit 2,44 Å (Shannon, 1976), mais en revanche reste très proche de celle rencontrée dans le composé  $\text{ZnLu}_2\text{S}_4$  (2,37 Å). Comme dans les sulfures  $\text{Fe}_2\text{GeS}_4$  et  $\text{Fe}_2\text{SiS}_4$  qui présentent aussi une structure de type olivine (Vincent, Bertaut, Baur & Shannon, 1976), les tétraèdres possèdent trois distances Zn—S pratiquement égales, valant en moyenne 2,37 Å et une autre plus courte (2,294 Å). Ils sont cependant moins déformés que ceux du composé  $\text{ZnLu}_2\text{S}_4$  qui comportent deux distances valant 2,368 Å encadrées par une liaison courte (2,251 Å) et une liaison longue (2,496 Å) (Vollebregt & Ijdo, 1982). Les distances S—S comprises entre 3,598 (8) et 4,085 (9) Å, valent en moyenne 3,821 Å, distance couramment rencontrée dans les composés de ce type.

L'éloignement des cations des arêtes communes à plusieurs polyèdres de coordination s'observe ici comme dans d'autres structures de type olivine (Vincent *et al.*, 1976). Dans le site octaédrique de Tm(2), les distances les plus longues Tm(2)—S(3<sup>ii</sup>) et Tm(2)—S(3<sup>iv</sup>), valant 2,744 (6) Å (Tableau 2), sont celles qui relient l'atome de thulium aux atomes de soufre délimitant l'arête partagée avec un tétraèdre [ZnS<sub>4</sub>] (Fig. 1). La dispersion des distances Tm—S est moins importante pour le site octaédrique de Tm(1) [ $2,671 \leq \text{Tm}(1)\text{—S} \leq 2,709$  Å] (Tableau 2) que pour le site octaédrique de Tm(2) [ $2,684 \leq \text{Tm}(2)\text{—S} \leq 2,744$  Å] du fait que les six sommets de l'octaèdre de Tm(1) appartiennent à des arêtes mises en commun. On peut également remarquer que les arêtes communes aux différents polyèdres de coordination [S(1)—S(3<sup>iv</sup>): 3,598, S(1)—S(2<sup>vi</sup>): 3,672, S(2<sup>vi</sup>)—S(3<sup>iv</sup>): 3,670 Å] sont sensiblement plus courtes que celles qui ne sont pas partagées (Tableau 2).

Les auteurs expriment leurs remerciements à Monsieur F. Robert (Laboratoire de Chimie des Matériaux de Transition, UA 419, Université Pierre et Marie Curie, Paris) pour la mesure des intensités et à Madame C. Ecrepont (Laboratoire de Chimie Minérale Structurale, UA 200, Université René Descartes, Paris) pour la réalisation du dessin.

#### Références

- BECKER, P. & COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 417–425.  
BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.

- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, pp. 71–78. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
- LEMOINE, P., TOMAS, A., CARRÉ, D., VOVAN, & GUITTARD, M. (1989). *Acta Cryst.* **C45**, 350–353.
- MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.
- RACCAH, P. M., BOUCHARD, R. J. & WOLD, A. (1966). *J. Appl. Phys.* **37**, 1436–1439.
- RIGOULT, J., TOMAS, A. & GUIDI-MOROSINI, C. (1979). *Acta Cryst.* **B36**, 1987–1989.
- SHANNON, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751–767.
- TOMAS, A., VOVAN, T., GUITTARD, M., FLAHAUT, J. & GUYMONT, M. (1985). *Mater. Res. Bull.* **20**, 1027–1030.
- TRESSLER, R. E., HUMMEL, F. A. & STUBICAN, V. S. (1968). *J. Am. Ceram. Soc.* **51**, 648–651.
- VINCENT, H., BERTAUT, E. F., BAUR, W. H. & SHANNON, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1749–1755.
- VOLLEBREGT, F. H. & IJDO, D. J. W. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 2442–2444.
- YIM, W. M., FAN, A. K. & STOFKO, E. J. (1973). *J. Electrochem. Soc.* **120**(3), 441–446.

*Acta Cryst.* (1990). **C46**, 368–369

## Structure of Na<sub>4</sub>OI<sub>2</sub>

BY HORST SABROWSKY, KARIN HIPPLER, STEPHAN SITTA AND PETRA VOGT

*Anorganische Chemie I, Ruhr-Universität Bochum, Universitätsstraße 150, D-4630 Bochum, Federal Republic of Germany*

AND LEONHARD WALZ\*

*Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstr. 1, D-7000 Stuttgart 80, Federal Republic of Germany*

(Received 27 January 1989; accepted 3 July 1989)

**Abstract.** Na<sub>4</sub>OI<sub>2</sub>,  $M_r = 361.77$ , tetragonal,  $I4/mmm$ ,  $a = 4.655$  (2),  $c = 15.940$  (4) Å,  $V = 345.4$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_x = 3.479$  g cm<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71073$  Å,  $\mu = 86.4$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 316$ ,  $T = 294$  K,  $R = 0.0448$  for 172 unique reflections with  $F > 3\sigma(F)$ . The compound crystallizes in the anti-K<sub>2</sub>MgF<sub>4</sub> structure type and is of different stoichiometry to the ternary phases of sodium oxide halides with chlorine or bromine as halogen; the phases observed for these systems, Na<sub>3</sub>OCl and Na<sub>3</sub>OBr respectively, crystallize in the anti-perovskite structure type.

**Introduction.** Recently we described the preparation of Na<sub>4</sub>OI<sub>2</sub> as part of our investigations into the existence of ternary alkali-metal chalcogenide halides (Sabrowsky, Hippler & Vogt, 1989). The structures of Na<sub>3</sub>OCl and Na<sub>3</sub>OBr (Sabrowsky, Paszkowski, Reddig & Vogt, 1988) which crystallize in the anti-perovskite structure type led us to question whether related structures (for example those of K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> type) also exist. In agreement with the relations between the radii of metal ions given by Goldschmidt (1926), a considerable number of such compounds can be expected.

In the meantime we succeeded in preparing single crystals of Na<sub>4</sub>OI<sub>2</sub>. The results of the single-crystal structure determination are presented here.

**Experimental.** Na<sub>4</sub>OI<sub>2</sub> can be obtained by sintering a stoichiometric mixture of Na<sub>2</sub>O and NaI in closed silver crucibles at 830 K in an argon atmosphere ( $p = 0.3$  MPa) leading to polycrystalline samples. However, well shaped colourless single crystals can only be grown from a mixture with 100% excess of Na<sub>2</sub>O in corundum crucibles. We assume that the excess of Na<sub>2</sub>O reacts with the crucible material, since the product obtained is a pure phase, as determined by X-ray powder measurements. The compound decomposes in moist air.

A plate-like crystal of approximate dimensions 0.3 × 0.3 × 0.1 mm was used for the data collection. Space group and cell parameters determined by powder and Weissenberg methods; cell dimensions refined by least-squares analysis of 25 diffraction maxima with  $\theta$  range 12.43–19.95°. The four-circle diffractometer used was a Philips PW1100/15. A total of 1773 reflections was measured with the  $\omega$ - $2\theta$  scan technique ( $hkl, \bar{h}kl$ ;  $1.5 \leq 2\theta \leq 60^\circ$ ). Three standard reflections monitored every 2 h showed constant intensities. The data were corrected for Lorentz and polarization effects; empirical absorption correction by final  $F_o - F_c$  comparison using the

\* To whom all correspondence should be addressed. Present address: Daimler-Benz AG, Forschungszentrum Ulm, Postfach 800230, D-7000 Stuttgart 80, Federal Republic of Germany.