

are three kinds of B—O bond distances in this group: B(tetrahedral)—O, B(triangular)—O(bridge) and B(triangular)—O(terminal). Their averaged bond lengths are 1.47 (1), 1.39 (1) and 1.32 (1) Å, respectively. The shortest B—O(terminal) are those with O(2) and O(4); these atoms present large anisotropy with r.m.s. for their major ellipsoid axes of 0.32 and 0.12 Å respectively directed almost perpendicular to the B—O bonds. This is also confirmed for O(2) in the last difference map, where a minimum of  $-1.5 e \text{ \AA}^{-3}$  appears at its position with two maxima of  $1.8 e \text{ \AA}^{-3}$  on each side, these three peaks being the largest on the map. These observations help to explain the short B—O distances, especially of O(2), which may be statistically disordered as a result of its complex coordination to the other cations. Neither six-membered ring with attached O terminals is exactly planar (see Fig. 1), with the largest atom deviations and  $\sum \sigma^2$  of 0.04 Å, 0.004 Å<sup>2</sup> for ring P and 0.14 Å, 0.05 Å<sup>2</sup> for ring Q. The two best planes, one for each ring, lie at an angle of 85.9° to each other, which corresponds to a rotation around the axis O(23)B(1)O(45) allowing O(12) to approach O(14), and O(13) to approach O(15). All O(bridge) coordinate to two cations other than B except for O(45) which coordinates to only one. The O(terminal) coordinate to three cations, excluding the long distance O(2)—Na(3), of 2.96 Å. A hydroxylated version of this anion occurs in the crystal structure of  $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^- \text{K}^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Zachariassen & Plettinger, 1980).

The cation coordination of  $\text{CaNa}_3\text{B}_5\text{O}_{10}$  affords Ca six O atoms at distances from 2.22 to 2.47 (1) Å, the averaged value being 2.34 Å. Two of the three Na<sup>+</sup> are also coordinated by six O atoms, while the remaining one is coordinated by five. Na—O distances range

between 2.21 and 2.89 (1) Å, with an averaged value of 2.52 Å. These averaged values agree well with those reported in other structures for Ca—O and Na—O of 2.41 and 2.53 Å respectively.

With the exception of Na(1), the rest of the cations form small clusters,  $X_2\text{O}_{10}$ , around crystallographic centres of symmetry. The cation polyhedra packing around Ca and Na(3) can be described as distorted octahedra, which build zigzag chains sharing edges of the form CaCaNaNa....., cation—cation distances being Ca—Ca = 3.51, Ca—Na = 3.48 and Na—Na = 3.59 (1) Å. These chains are interconnected through Na(1) and Na(2) polyhedra which share only their corners, the only exception being the edge-shared pairs of centrosymmetric-related Na(2) atoms, which form  $\text{Na}_2\text{O}_8$  groups with Na—Na = 3.34 (1) Å.

JF acknowledges the financial assistance of the Royal Society which made it possible to visit Aberdeen.

#### 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, Ottawa, Canada.
- FAYOS, J., HOWIE, R. A. & GLASSER, F. P. (1985). *Acta Cryst.* **C41**, 1394–1396.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
- LAWSON, R. P. (1981). *Borate Fluxes in Bone China*, PhD Thesis, Univ. of Aberdeen.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCO, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.
- ZACHARIASEN, W. H. & PLETTERING, H. A. (1980). *Acta Cryst.* **16**, 376–379.

*Acta Cryst.* (1985). **C41**, 1398–1400

## Synthèse et Structure d'un Nouveau Siliciure: Octasiliciure de Lithium et d'Heptapotassium

PAR MONIQUE CHARBONNEL ET CLAUDE BELIN

Laboratoire des Acides Minéraux associé au CNRS, LA 79, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, place E. Bataillon, 34060 Montpellier CEDEX, France

(Reçu le 13 décembre 1984, accepté le 10 juin 1985)

**Abstract.**  $\text{K}_7\text{LiSi}_8$ ,  $M_r = 505.34$ , cubic,  $Pa3$ ,  $a = 12.492$  (2) Å,  $V = 1949 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $D_x = 1.72 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107 \text{ \AA}$ ,  $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 1.9 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 992$ , room temperature,  $R(F) = 0.025$ ,  $wR(F) = 0.037$  for 239 independent reflections. The compound  $\text{K}_7\text{LiSi}_8$  has been found in the ternary system K—Li—Si

and its structure is isotypical with those of the ternary compounds  $\text{Rb}_7\text{NaGe}_8$  and  $\text{K}_7\text{NaGe}_8$ . The structure contains tetrahedral  $\text{Si}_4^{4-}$  anions which are surrounded by  $\text{K}^+$  and  $\text{Li}^+$  cations. The Li atom sits between two faces of two neighbouring tetrahedra forming a sandwich arrangement.

0108-2701/85/101398-03\$01.50

© 1985 International Union of Crystallography

**Introduction.** Dans le cadre de la réalisation de générateurs électrochimiques secondaires au lithium, la nécessité de trouver des matériaux d'électrode négative plus performants, a amené les chercheurs à s'intéresser aux systèmes du lithium avec des éléments IIIb et IVb (B, Al, Si).

Récemment, nous avons mis au point, par insertion de lithium zéro-valent dans la phase  $K_3Ga_{13}$  qui contient des clusters structuraux de gallium (Belin, 1980), un nouveau type d'électrode négative (Le Mehaute & Belin, 1983).

Dans cette optique, nous nous sommes intéressés au système ternaire Li–K–Si. Un alliage de composition  $Li_2KSi$  a été préparé à partir des éléments en tube de tantale scellé aux deux extrémités sous atmosphère d'argon. Le tube est porté à 973 K pendant quelques jours puis lentement refroidi jusqu'à la température ambiante. Le produit obtenu se présente sous la forme d'un mélange hétérogène de cristaux métalliques (correspondant à une phase  $Li_xSi$ ) et de cristaux rouges, extrêmement sensibles à l'oxydation, de formule  $K_7LiSi_8$ . Ce composé possède la même structure que les composés analogues  $Rb_7NaGe_8$  et  $K_7NaGe_8$  (Llanos, Nesper & von Schnering, 1983).

**Partie expérimentale.** Monocristal rouge ( $0,16 \times 0,18 \times 0,06$  mm) choisi en boîte à gants, sous atmosphère d'argon épuré. Pas de mesure de la masse volumique. Paramètres de la maille cristalline déterminés à partir de 25 réflexions sur diffractomètre Nonius CAD-4. Pas de correction d'absorption. 741 réflexions indépendantes dont 239 réflexions observées [ $I > 3\sigma(I)$ ] enregistrées entre  $4$  et  $50^\circ$  ( $h$  1 à 14;  $k$  0 à 6;  $l$  0 à 14), balayage  $\omega$ - $\theta$ . La structure a été résolue à l'aide des données de  $Rb_7NaGe_8$  et de  $K_7NaGe_8$ . Le dernier affinement (sur  $F$ ) des positions et des facteurs de température anisotropes pour tous les atomes conduit aux indices résiduels  $R(F) = 0,025$  et  $wR(F) = 0,037$ ;  $w = 1/\sigma^2(F)$ . Programmes: *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962), *ORFFE* (Busing, Martin & Levy, 1964), *ORTEPII* (Johnson, 1971). Valeur maximale de  $\Delta/\sigma$  au dernier cycle  $< 10^{-4}$ , sauf Li (0,2). Valeurs extrêmes de  $\Delta\rho$  au dernier cycle  $< 0,25$  e  $\text{\AA}^{-3}$ . Pas de correction d'extinction secondaire.

**Discussion.** Le Tableau 1 donne les paramètres atomiques et le Tableau 2 les principales distances interatomiques et angles.\* La structure contient des tétraèdres d'atomes de silicium entourés par les atomes alcalins comme dans le cas de la phase  $KSi$  (Busmann, 1961). En partant de la formulation ionique

\* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 42300: 4 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.

$(K^+)_7Li^+(Si_4^{4-})_2$ , la formation du cluster tétraédrique  $Si_4^{4-}$  est conditionnée par l'obéissance du silicium à la règle (8–N), chaque liaison du cluster étant une liaison deux centres–deux électrons. Les cations alcalins coordinent de différentes façons ces anions tétraédriques.  $Li^+$  est intercalé en 'sandwich' entre les faces opposées de deux tétraèdres  $Si_4^{4-}$  formant un motif  $Li(Si_4)_2$  (Fig. 1).

On distingue deux types d'atomes de potassium. Les cations K(1) sont disposés hexagonalement à 3,716 Å de l'atome de lithium central, et hexacoordinés aux atomes de silicium environnants. Le cation K(2) occupe le centre d'une cavité, à 3,911 Å des sommets Si(1) de six tétraèdres environnants. Le tétraèdre de silicium est légèrement déformé: sa plus grande face étant constituée par les atomes Si(1) reliés à l'atome de lithium.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques et facteurs de température dans  $K_7LiSi_8$*

$B_{\text{éq}} = 8\pi^2 U_{\text{éq}}$  selon Willis & Pryor (1975).

	$N^*$	$x$	$y$	$z$	$B_{\text{éq}}(\text{\AA}^2)$
Si(1)	24(d)	0,9309 (1)	0,0531 (1)	0,6993 (1)	1,73 (2)
Si(2)	8(c)	0,3040 (4)	0,3040 (4)	0,3040 (4)	1,58 (4)
K(1)	24(d)	0,6878 (1)	–0,0444 (1)	0,7736 (1)	2,18 (2)
K(2)	4(a)	0	0	0	5,16 (9)
Li	4(b)	0	$\frac{1}{2}$	0	1,9 (3)

\* Nombre de positions et notation de Wyckoff.

Tableau 2. *Principales distances interatomiques (Å) et angles ( $^\circ$ ) dans  $K_7LiSi_8$*

Si(1)–Si(2)	2,388 (4)	K(1)–Si(2)	3,386 (4)
Si(1)–Si(1)	2,454 (3)	K(1)–Si(1)	3,474 (4)
Si(1)–Li	2,717 (2)	K(1)–Si(1)	3,402 (2)
K(1)–K(1)	3,716 (1)	K(1)–Si(1)	3,404 (2)
K(2)–Si(1)	3,911 (2)	K(1)–Si(1)	3,449 (2)
K(1)–Li	3,715 (1)	K(1)–Si(1)	3,508 (2)
Si(1)–Si(2)–Si(1)	61,56 (6)	K(1)–K(1)–K(1)	119,96 (4)
Si(2)–Si(1)–Si(1)	59,22 (5)	Si(1)–Si(1)–Si(1)	60,00
Si(1)–Li–Si(1)	53,60 (4)		

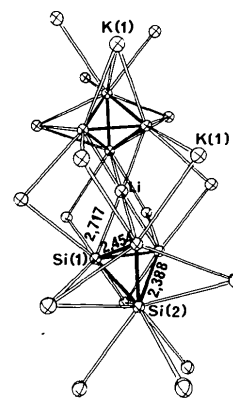


Fig. 1. Motif  $Li(Si_4)_2$  et son environnement d'atomes de potassium K(1). (Distances en Å.)

Ce travail entre dans le cadre d'un contrat du CNRS (PIRSEM). Nous remercions le CNRS et l'AFME pour leur aide financière.

### Références

- BELIN, C. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 1339–1343.  
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Rapport ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Rapport ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 BUSMANN, E. (1961). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **313**, 90–106.  
 JOHNSON, C. K. (1971). *ORTEPII*. Rapport ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 LE MEHAUTE, A. & BELIN, C. (1983). *Electrode pour Générateur Electrochimique Secondaire, son Procédé de Fabrication et Générateur Comportant une Telle Electrode*. Brevet CNRS-CGE n° 83 03245.  
 LLANOS, J., NESPER, R. & VON SCHNERING, H. G. (1983). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22**(12), 998.  
 WILLIS, B. T. M. & PRYOR, A. W. (1975). *Thermal Vibrations in Crystallography*, pp. 101–102. Cambridge Univ. Press.

*Acta Cryst.* (1985). **C41**, 1400–1402

## Structure of Pentanickel Titanium Diboron Oxide, Ni<sub>5</sub>TiB<sub>2</sub>O<sub>10</sub>

BY TH. ARMBRUSTER

*Laboratorium für chemische und mineralogische Kristallographie, Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern, Switzerland*

AND G. A. LAGER

*Department of Geology, University of Louisville, Louisville, KY 40292, USA*

(Received 27 June 1983; accepted 24 June 1985)

**Abstract.**  $M_r = 523.0$ , orthorhombic, *Pbam*,  $a = 12.221$  (2),  $b = 9.199$  (2),  $c = 2.996$  (1),  $V = 336.8 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $D_x = 5.16 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\text{Mo K}\alpha$ ,  $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ ,  $\mu = 14.97 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 504$ ,  $T = 293 \text{ K}$ ,  $R$  is 0.021 for 1042 reflections. The titanium atom partially occupies the smallest of four octahedral sites. (Ni,Ti) octahedra share edges and corners to form a 3D framework in which B occupies triangular interstices. The oxygen atoms are in approximate cubic closest packing as in the NiO structure.

**Introduction.** In a study of the NiO–TiO<sub>2</sub> system, Shimura & Kawamura (1976) described a new orthorhombic phase with composition Ni<sub>5</sub>TiO, prepared by the Na<sub>2</sub>O–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> flux method. A chemical analysis of this phase by Armbruster (1981) indicated the presence of boron, which was not detected by the above authors. The correct chemical formula is Ni<sub>5</sub>TiB<sub>2</sub>O<sub>10</sub>, which gives better agreement with the observed density of 5.14 Mg m<sup>-3</sup> (Shimura & Kawamura, 1976). A structural analysis of this compound was undertaken to provide more information on the stereochemistry of Ni–Ti oxides and to complement our previous work in the NiO–TiO<sub>2</sub> system (Armbruster & Lager, 1981; Lager, Armbruster, Ross, Rotella & Jorgensen, 1981).

**Experimental.** Crystal prismatic in shape, 100 × 46 × 46 μm; grown from oxide mixture and Na<sub>2</sub>O–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> flux during cooling from 1573 K; intensity data ( $\omega$ -scan technique;  $\sin\theta/\lambda \leq 0.905 \text{ \AA}^{-1}$ ;  $0 \leq h \leq 22$ ,  $0 \leq k \leq 16$ ,  $0 \leq l \leq 5$ ) collected with Nonius CAD-4 diffractometer (graphite-monochromated Mo  $K\alpha$  radiation) in bisecting mode; unit-cell parameters from least-squares refinement of 20 automatically centered reflections ( $10 \leq \theta \leq 20^\circ$ ); 1190 unique reflections measured; 1042 with  $I > 3\sigma(I)$  used in subsequent calculations; three standard reflections monitored every 100 reflections showed no significant variation ( $\pm 1\%$ );  $L_p$  correction, empirical absorption correction, using  $\psi$  scans with 5 reflections, transmission factors ranged from 0.86 to 1.0; structure solution by direct methods with *MULTAN78* (Main, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1978); space group *Pbam* chosen after refinements did not converge in *Pba2*; initially all metal atoms considered to be Ni; Ti atom assigned to octahedral site with anomalously large isotropic  $B$  (see *Discussion*); scale, primary and secondary extinction parameters, positional parameters, anisotropic temperature factor coefficients varied in the final cycle of refinement; function minimized  $\sum w(F_o - F_c)^2$ ;  $w = \sigma^2(F_o)$ ;  $R = 0.021$ ,  $wR = 0.039$ ,