

Acta Crystallographica Section B

**Structural
Science**

ISSN 0108-7681

Editor: **Carolyn P. Brock**

Structure cristalline de K_6MgO_4

B. Darriet, M. Devalette, F. Roulleau et M. Avallet

Copyright © International Union of Crystallography

Author(s) of this paper may load this reprint on their own web site provided that this cover page is retained. Republication of this article or its storage in electronic databases or the like is not permitted without prior permission in writing from the IUCr.

Structure Cristalline de K_6MgO_4

PAR BERNARD DARRIET, MICHEL DEVALETTE ET FRANÇOISE ROULLEAU

Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France

ET MICHEL AVALLET

Centre d'Etudes et de Recherches des Installations Gazières, 361 avenue du Président Wilson, 93212 La Plaine Saint Denis, France

(Reçu le 3 mai 1974, accepté le 16 mai 1974)

Crystals of K_6MgO_4 have been prepared by the action of melted K_2O on MgO . The symmetry is hexagonal, space group $P6_3mc$; the unit cell parameters are: $a = 8.47_8 \pm 0.005$, $c = 6.58_5 \pm 0.003$ Å, $Z = 2$. The structure contains regular MgO_4 tetrahedra and can be described as being made up of two types of antiprisms linked by short O-K bonds.

L'action du monoxyde de potassium K_2O sur les oxydes alcalinoterreux semble n'avoir fait l'objet d'aucune étude approfondie. Cependant dans une note récente Bardin, Avallet & Cassou (1974) ont révélé l'existence d'une phase K_6MgO_4 qu'ils ont caractérisée par analyses chimique et radiocristallographique. Ils proposent une indexation du spectre de poudre, en attribuant à la phase une symétrie hexagonale.

Nous avons préparé K_6MgO_4 à $800^\circ C$ sous atmosphère d'azote anhydre par action de K_2O sur MgO en proportions stoechiométriques. La réaction est complète au bout de trois heures et laisse apparaître par refroidissement lent des aiguilles monocristallines de K_6MgO_4 .

Etude radiocristallographique

Le monocristal choisi pour l'étude structurale avait la forme d'une aiguille de 0,9 mm de longueur dont la base triangulaire mesurait en moyenne 0,2 mm de côté. Compte tenu de son hygroscopicité, le monocristal a

été introduit dans un tube capillaire de 0,3 mm de diamètre.

Les diagrammes de Bragg et de Weissenberg établis suivant l'axe Oz ont permis de déterminer la symétrie et les paramètres cristallins. K_6MgO_4 cristallise dans le système hexagonal, les paramètres $a = 8,47_8 \pm 0,005$ et $c = 6,58_5 \pm 0,003$ Å ont été affinés à partir du spectre de poudre.

La seule condition d'existence relevée sur les clichés de Weissenberg et de Buerger, $h\bar{h}2hl: l=2n$, est compatible avec les groupes d'espace $P6_3mc$, $P\bar{6}2c$ et $P6_3/mmc$. La densité mesurée par Bardin, Avallet & Cassou (1974) impliquait deux motifs K_6MgO_4 par maille.

Détermination de la structure cristalline

Les intensités des diverses réflexions hkl ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD 3. Les 643 réflexions indépendantes sélectionnées ont été mesurées.

tionnées pour $\theta < 30^\circ$ satisfont au test relatif à l'intensité mesurée: $I_{hkl} > 1,5 \sigma(I_{hkl})$.

La radiation $K\alpha$ utilisée est celle d'une anticathode de molybdène rendue monochromatique par une lame de graphite. Etant donné les dimensions du cristal aucune correction d'absorption n'a été effectuée.

Les intensités ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation. Les facteurs de diffusion relatifs au potassium, au magnésium et à l'oxygène sont extraits des tables de McMaster, Kerr del Grande, Mallet & Hubbel (1969).

Les calculs ont été effectués sur C.I.I. IRIS 80.

La déconvolution de la fonction de Patterson $P(u, v, w)$ montre que les pics présents sont compatibles avec les groupes d'espace $P6_3mc$ et $P6_3/mmc$. Les vecteurs K-K révélés par la fonction de Patterson impliquent que les atomes de potassium occupent des positions x, \bar{x}, z . Dans le groupe $P6_3/mmc$ une telle position entraînerait pour ces atomes l'existence d'un pic en position $0, 0, z$. L'absence de ce pic nous a conduit à exclure ce groupe.

L'étude de la fonction de Patterson a permis de déterminer, dans le groupe d'espace $P6_3mc$ qui a été retenu, les coordonnées réduites des deux atomes 'lourds' de potassium:

$$\begin{aligned} \text{K}(1): & 6(c) \ x, \bar{x}, z; \quad x=0,14, z=0,00, \\ \text{K}(2): & 6(c) \ x, \bar{x}, z; \quad x=0,46, z=0,32. \end{aligned}$$

La cote z du potassium K(1) a été fixée à la valeur $z=0,00$ afin de donner une origine à la structure dans la direction de l'axe Oz .

Un calcul d'affinement effectué à partir de ces coordonnées réduites montre un accord satisfaisant entre les facteurs de structure calculés et observés; * la valeur du facteur R obtenu est alors de 0,25.

La fonction de densité électronique $\rho(x, y, z)$ a permis de déterminer les coordonnées de l'atome de magnésium Mg et des deux atomes d'oxygène O(1) et O(2).

$$\begin{aligned} \text{Mg} & 2(b) \ \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z \text{ avec } z=0,22, \\ \text{O}(1) & 6(c) \ x, \bar{x}, z \text{ avec } x=0,20 \text{ et } z=0,62, \\ \text{O}(2) & 2(b) \ \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z \text{ avec } z=0,52. \end{aligned}$$

Quelques cycles d'affinement effectués à partir de ces positions nous ont donné, pour l'ensemble des 643 réflexions hkl , un facteur $R=0,047$.

Nous avons rassemblé au Tableau 1 les coordonnées réduites et les facteurs d'agitation thermique isotrope des divers atomes et au Tableau 2 les distances interatomiques.

Description de la structure

La projection de la structure sur le plan xOy est représentée à la Fig. 1.

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30499: 5 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 1. Coordonnées réduites des atomes dans K_6MgO_4

Positions	x	y	z	$B(\text{\AA}^2)$	
K(1)	6(c)	0,1439 (1)	-0,1439	0,0000	1,34 (1)
K(2)	6(c)	0,4648 (1)	-0,4648	0,3216 (2)	1,26 (1)
Mg	2(b)	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0,2154 (4)	0,66 (3)
O(1)	6(c)	0,2022 (4)	-0,2022	0,6158 (4)	1,10 (3)
O(2)	2(b)	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	0,5182 (9)	1,27 (7)

Tableau 2. Distances interatomiques (\AA) (erreur $\pm 0,02 \text{\AA}$)

Mg—O(1 ⁱ)	2,03	K(1 ⁱ)—O(1 ⁱⁱ)	2,67
Mg—O(1 ⁱⁱ)	2,03	K(1 ⁱ)—O(2 ⁱ)	2,79
Mg—O(1 ⁱⁱⁱ)	2,03	K(2 ⁱ)—O(2 ⁱ)	2,78
Mg—O(2 ⁱ)	1,99	K(2 ⁱⁱ)—O(1 ^{iv})	2,73
K(1 ⁱ)—K(1 ⁱⁱ)	3,91	K(2 ⁱⁱⁱ)—O(1 ^v)	2,94
K(1 ⁱ)—K(1 ⁱⁱⁱ)	3,66	K(2 ^{iv})—O(2 ⁱ)	3,23
K(1 ⁱ)—K(2 ⁱ)	3,25	O(1 ⁱ)—O(1 ⁱⁱ)	3,33
K(2 ⁱⁱⁱ)—K(2 ⁱ)	3,34	O(1 ⁱ)—O(2 ⁱ)	3,28
K(2 ⁱⁱⁱ)—K(2 ^{iv})	3,45		

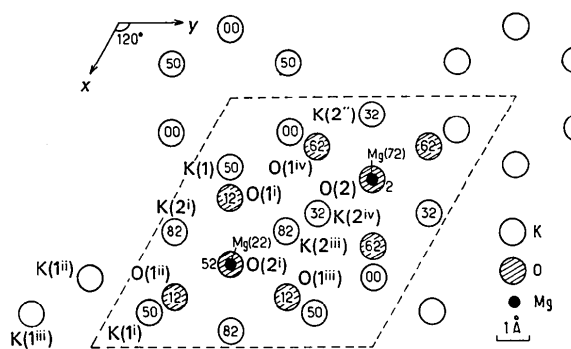


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan xOy .

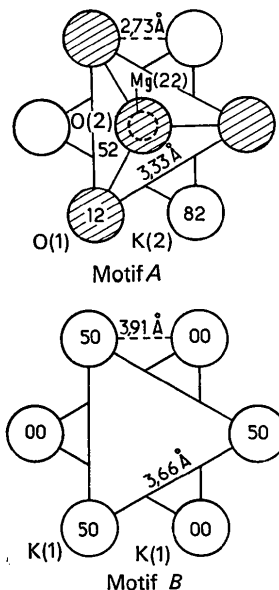


Fig. 2. Motif A (K_3O_3) et motif B (K_6) de la structure K_6MgO_4 .

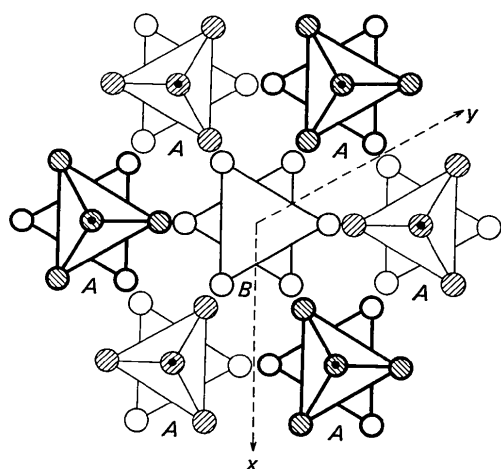


Fig. 3. Assemblage des motifs *A* et *B* projetés sur le plan xOy .

Chaque atome de magnésium est entouré de quatre atomes d'oxygène [3 atomes O(1) et 1 atome O(2)] constituant un tétraèdre MgO_4 pratiquement régulier [$Mg-O(1)=2,03$, $Mg-O(2)=1,99$ Å].

La Fig. 2 représente les deux motifs *A* et *B* à partir desquels le réseau de K_6MgO_4 peut être décrit.

Le motif *A* de formule K_3O_3 est constitué par trois atomes de potassium K(2) et trois atomes d'oxygène O(1) qui forment un antiprisme à base triangulaire. Celui-ci est surmonté dans la direction Oz du tétraèdre (MgO_4) avec mise en commun des trois atomes d'oxygène O(1), le magnésium et l'oxygène O(2) se situent sur l'axe d'ordre 3; l'ensemble ainsi constitué peut se formuler K_3MgO_4 . Les distances K(2)-O(1) sont égales à 2,73 Å, les distances K(2)-K(2) et O(1)-O(1) sont respectivement de 3,34 et de 3,33 Å.

Le motif *B* de formule K_6 composé exclusivement d'atomes de potassium K(1) est un antiprisme à base triangulaire de hauteur $c/2$. Dans la direction Oz les motifs *B* constituent une chaîne qui laisse apparaître en son sein un véritable tunnel. Les distances K(1)-K(1) dans un même plan sont de 3,66 Å, les distances K(1)-K(1) entre deux plans de base de 3,91 Å.

Le motif *B* centré sur l'axe 6_3 est relié à six motifs *A* par l'intermédiaire de six liaisons courtes K-O (2,67 Å)

qui assurent la cohésion de la structure. Les motifs *A* sont disposés en couronne autour de chaque motif *B* comme le montre la Fig. 3.

Nous avons remarqué la grande analogie que présente cette structure avec celle de Ba_4OCl_6 publiée par Frit, Holmberg & Galy (1970). Comme le met en évidence le Tableau 3, dans lequel nous avons translaté l'origine de la maille de Ba_4OCl_6 , les positions occupées par le potassium, le magnésium et l'oxygène dans K_6MgO_4 sont homologues respectivement de celles du chlore, de l'oxygène et du baryum dans Ba_4OCl_6 . De plus les valeurs des distances interatomiques observées dans ces deux structures sont en très bon accord avec les valeurs calculées à partir des rayons ioniques proposés par Shannon & Prewitt (1969).

Tableau 3. Comparaison des coordonnées des atomes homologues dans K_6MgO_4 et Ba_4OCl_6

Positions		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
K(1)	} 6(<i>c</i>)	0,1439	-0,1439	0,0000
Cl(1)		0,1456	-0,1456	0,0000
K(2)	} 6(<i>c</i>)	0,4648	-0,4648	0,3216
Cl(2)		0,4704	-0,4704	0,3118
Mg	} 2(<i>b</i>)	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0,2154
O		$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0,2049
O(1)	} 6(<i>c</i>)	0,2022	-0,2022	0,6158
Ba(1)		0,1955	0,1955	0,6074
O(2)	} 2(<i>b</i>)	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0,5182
Ba(2)		$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0,5440

Les comparaisons effectuées entre Ba_4OCl_6 et K_6MgO_4 permettent de déduire que ces deux phases sont antistructurales.

Références

- BARDIN, J. C., AVALLET, M. & CASSOU, M. (1974). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **278**, 709-712.
- FRIE, B., HOLMBERG, B. & GALY, J. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 16-19.
- MCMASTER, W. H., KERR DEL GRANDE, N., MALLET, J. H. & HUBBEL, J. H. (1969). *Natl. Bur. Stand. Compilation of X-Ray Cross Sections* (UCRL-50 174, Sec. II, Rev. 1) (TID 4500 UC-34 Physics).
- SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925-946.