

Received: September 29, 1977

SUR LES COMPOSES CHLOROFLUORES DE L'ANTIMOINE III : ETUDE STRUCTURALE DE CsSbClF<sub>3</sub>

B. DUCOURANT, R. FOURCADE et G. MASCHERPA

Laboratoire des Acides Minéraux L.A. 79. Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place E. Bataillon, 34060 Montpellier Cédex (France).

SUMMARY

CsSbClF<sub>3</sub> was prepared in aqueous solution with CsCl and SbF<sub>3</sub>. The structure was solved by means of a three dimensional Patterson synthesis. Antimony shows an unpublished coordination 8 : 5 fluorine atoms, 2 chlorine atoms and the lone pair of electrons E situated on the corners of a hendecaedron

RESUME

CsSbClF<sub>3</sub> a été préparé en milieu aqueux par action de CsCl sur SbF<sub>3</sub>. La structure a été résolue à l'aide d'une synthèse de Patterson tridimensionnelle. L'antimoine présente une coordination 8 inédite, 5 atomes de fluor, 2 atomes de chlore et la paire électronique libre E étant situés aux sommets d'un hendécaèdre.

INTRODUCTION

L'action du trifluorure d'antimoine sur les halogénures alcalins MX (X = F ; Cl ; Br) conduit à la formation de nombreux complexes et notamment ceux de formule générale MSbXF<sub>3</sub> [1 à 3].

Dans les fluoroantimonates III MSbF<sub>4</sub>, la coordination de l'antimoine est intermédiaire entre l'octaèdre déformé SbF<sub>5</sub>E (E représentant la paire électronique libre dans la couche de valence de Sb<sup>III</sup> suivant la terminologie de R.J. Gillespie [4]) et l'octaèdre monocapé SbF<sub>6</sub>E [5 à 7].

La série MSbClF<sub>3</sub> [2] (M = K, Rb, NH<sub>4</sub>) est composée de sels isostructuraux dans lesquels l'atome d'antimoine présente la coordination 7 ; avec 3 atomes de fluor, 3 atomes de chlore et la paire électronique E. L'ensemble formant un octaèdre monocapé 3.3.1 [8].

Le monochlorotrifluoroantimonate de sodium cristallise avec une molécule d'eau, il en est de même pour le monobromotrifluoroantimonate  $\text{NaSbBrF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Dans ces deux sels, la coordination autour de l'antimoine est de 8 ; 3 atomes de fluor, 4 atomes de chlore et E sont disposés aux sommets d'un dodécaèdre déformé [9-10].

Dans  $\text{CsSbBrF}_3$ , l'antimoine présente la coordinence 9, 4 fluors, 4 chlores et E formant autour de  $\text{Sb}^{\text{III}}$  un prisme trigonal tricapé déformé [11].

L'étude radiocristallographique de  $\text{CsSbClF}_3$  que nous présentons ici complète la série des déterminations structurales des monohalogénotrifluoroantimonates III de métaux monovalents.

## PARTIE EXPERIMENTALE

$\text{CsSbClF}_3$  se prépare par dissolution simultanée des quantités stoechiométriques de chlorure de Césium et de trifluorure d'antimoine dans l'eau, puis par évaporation lente de la solution ainsi obtenue à température ambiante. Les cristaux obtenus se présentent sous forme de plaquettes incolores très légèrement hygroscopiques. La formule chimique a été vérifiée par dosages du césium et de l'antimoine.

Une étude préliminaire effectuée à l'aide des chambres de Weissenberg et de précession de Buerger a permis de déterminer les constantes de maille. Nous avons rassemblé les résultats dans le tableau 1.

TABLEAU 1

### Données radiocristallographiques relatives à $\text{CsSbClF}_3$

Maille quadratique avec	$a = b = 9,920 (4) \text{ \AA}$ $c = 11,606 (5) \text{ \AA}$ $V = 1142 \text{ \AA}^3$ $Z = 8$
Masse molaire :	347,15
Masse volumique en $\text{g/cm}^3$ à $20^\circ\text{C}$ :	$\rho_{\text{calc}} = 4,01$ $\rho_{\text{exp}} = 3,97$
Groupe d'espace :	I42 m
Coefficient d'absorption linéaire :	$\mu = 116,5 \text{ cm}^{-1} (\lambda = 0,7107 \text{ \AA } K\alpha)$

Les paramètres de la maille ont été affinés, à partir des données du diffractogramme de poudres, à l'aide d'un programme de calcul utilisant la méthode des moindres carrés.

Nous avons rassemblé dans le tableau 2, les indexations des raies observées, ainsi que leurs intensités relatives, jusqu'à une valeur de  $30^\circ$  pour  $\theta$  avec  $\lambda\text{CuK}\alpha$ .

TABLEAU 2

Indexation du diffractogramme de  $\text{CsSbClF}_3$ 

h k l	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	$I/I_0$	h k l	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	$I/I_0$
1 0 1	7,5314	7,5409	1	2 2 4	2,2381	2,2356	22
0 0 2	5,8011	5,8032	1	3 3 2	2,1690	2,1687	2
1 1 2	4,4711	4,4713	37	3 1 4	2,1319	2,1301	9
2 1 1	4,1447	4,1440	13	4 2 2	2,0731	2,0720	21
2 0 2	3,7729	3,7705	100	2 1 5	2,0570	2,0570	6
1 0 3	3,6012	3,6044	8	4 1 3	2,0446	2,0431	7
2 2 0	3,5063	3,5073	31	4 3 1	1,9568	1,9557	7
3 0 1	3,1794	3,1802	27	3 0 5	1,8997	1,8999	5
2 2 2	3,0014	3,0017	12	4 0 4	1,8863	1,8852	3
2 1 3	2,9171	2,9158	24	3 1 5	1,8645	1,8659	7
0 0 4	2,9005	2,9016	10	5 1 2	1,8454	1,8446	1
3 1 2	2,7625	2,7596	6	3 3 4	1,8205	1,8206	5
1 1 4	2,6825	2,6812	15	3 2 5	1,7742	1,7742	2
3 0 3	2,5155	2,5137	2	4 3 3	1,7659	1,7654	7
4 0 0	2,4819	2,4800	22	4 4 0	1,7545	1,7536	5
3 3 0	2,3398	2,3382	2	5 3 0	1,7024	1,7013	2
4 0 2	2,2794	2,2805	1	4 1 5	1,6709	1,6705	6

## DETERMINATION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE

Les intensités des différentes réflexions h k l ont été mesurées, à l'aide d'un diffractomètre automatique NONIUS CAD4, pour la radiation  $\text{K}\alpha$  du Molybdène jusqu'à une valeur de  $\sin \theta/\lambda < 0,71$ .

La structure a été résolue à l'aide d'une synthèse de Patterson tridimensionnelle qui nous a permis de situer l'atome d'antimoine en position 8i du groupe d'espace non centrosymétrique  $I\bar{4}2m$ . Une synthèse de fourier tridimensionnelle utilisant la contribution de l'atome d'antimoine, dont les positions atomiques ont été préalablement affinées, a permis de localiser l'atome de césium ; ce dernier occupe les deux positions particulières 4e et 4d. De façon identique, mais en utilisant la contribution des deux atomes lourds (Sb et Cs), l'atome de chlore a pu être placé en position 8g.

A ce stade, une série différence de fourier fait apparaître deux familles d'atomes de fluor l'une située en position générale 16j, l'autre en position semi particulière 8i. Une série d'affinement tenant compte de l'agitation thermique isotrope des atomes conduit à une valeur du coefficient de fiabilité R de 0,109. Après avoir effectué les corrections d'absorption sur les facteurs de structures observées une série d'affinements fait converger R vers 0,086 pour les 485 réflexions non nulles utilisées.

Nous avons rassemblé dans le tableau 3 les positions finales des atomes, ainsi que leur facteur de température isotrope. Nous avons utilisé les facteurs de diffusion atomique de DOYLE et TURNER [12] pour le calcul des facteurs de structure.

Les calculs ont été conduit sur un ordinateur IBM 360/65 pour le traitement d'un ensemble de programmes spécialement adaptés [13]. La liste des facteurs de structure observés et calculés est disponible au laboratoire des Acides Minéraux.

TABLEAU 3

Paramètres finals pour  $CsSbClF_3$ . Les écarts-types relatifs aux derniers chiffres significatifs sont donnés entre parenthèses.

Atome	Notation de Wyckoff	x/a	y/b	z/c	$B(\text{Å}^2)$
Sb	8 i	0,2047(4)	0,2047(4)	0,0423(3)	2,02(6)
Cs <sub>1</sub>	4 e	0	0	0,6920(4)	2,40(8)
Cs <sub>2</sub>	4 d	0	0,5	0,25	2,82(9)
Cl	8 g	0,288 (1)	0	0,5	2,9 (2)
F <sub>1</sub>	8 i	0,277 (3)	0,277 (3)	0,187 (2)	3,0 (5)
F <sub>2</sub>	16 j	0,223 (2)	0,030 (2)	0,117 (2)	3,6 (4)

## DESCRIPTION ET DISCUSSION DE LA STRUCTURE

Nous avons représenté sur la figure 1, la projection de la structure sur le plan  $ab$ , elle est constituée par des entités  $SbF_3$  reliées entre elles par des liaisons longues  $Sb-Cl-Sb$  et  $Sb-F-Sb$ .

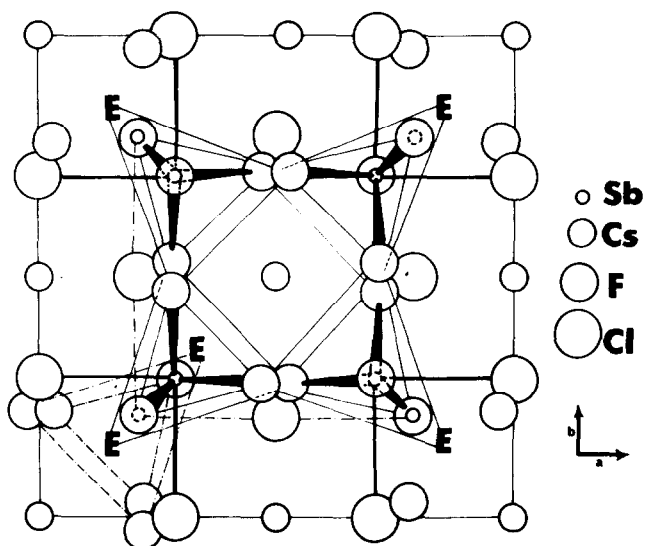


Fig. 1 - Projection de la structure sur le plan  $(a,b)$ .

La cohésion de la structure est assurée par les polyèdres de coordination des ions césium. Les deux familles d'ions césium présentent des coordinations différentes  $Cs_1$  est environné par 4 fluors et 4 chlores disposés aux sommets d'un parallélipède rectangle légèrement déformé et par 2 atomes de fluor situés en chapeau sur deux faces opposées, l'ensemble constituant le parallélipède bipyramidé que nous avons schématisé sur la figure 2 ; sur cette même figure nous avons également schématisé le polyèdre de coordination de  $Cs_2$  ; 4 atomes de chlore et 4 atomes de fluor sont disposés aux sommets d'un dodécaèdre. Nous avons rassemblé dans le tableau 4 les différentes distances  $Cs-Cl$  et  $Cs-F$ .

TABLEAU 4

Environnement des césiums dans  $\text{CsSbClF}_3$ , distances en Å les écarts-types sont donnés entre parenthèses.

$\text{Cs}_1 - \text{F}_1$	3,13 (4)		
$\text{Cs}_1 - \text{F}_1$	3,13 (4)	$\text{Cs}_2 - \text{F}_2$	3,17 (2)
$\text{Cs}_1 - \text{F}_2$	3,15 (2)	$\text{Cs}_2 - \text{F}_2$	3,17 (2)
$\text{Cs}_1 - \text{F}_2$	3,15 (2)	$\text{Cs}_2 - \text{F}_2$	3,17 (2)
$\text{Cs}_1 - \text{F}_2$	3,15 (2)	$\text{Cs}_2 - \text{F}_2$	3,17 (2)
$\text{Cs}_1 - \text{F}_2$	3,15 (2)	$\text{Cs}_2 - \text{Cl}$	3,581 (7)
$\text{Cs}_1 - \text{Cl}$	3,63 (1)	$\text{Cs}_2 - \text{Cl}$	3,581 (7)
$\text{Cs}_1 - \text{Cl}$	3,63 (1)	$\text{Cs}_2 - \text{Cl}$	3,581 (7)
$\text{Cs}_1 - \text{Cl}$	3,63 (1)	$\text{Cs}_2 - \text{Cl}$	3,581 (7)
$\text{Cs}_1 - \text{Cl}$	3,63 (1)		

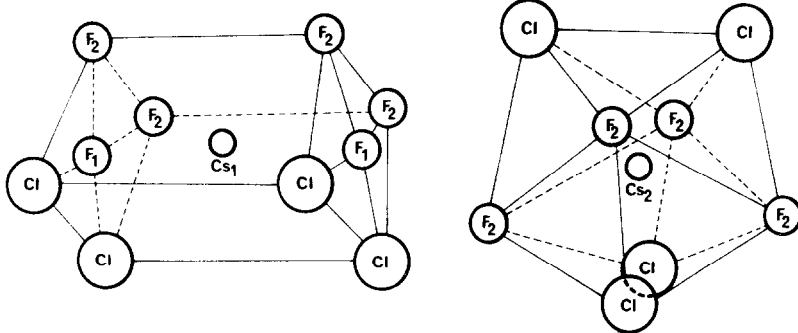


Fig. 2 - Environnement des ions césium dans  $\text{CsSbClF}_3$ .

L'un d'entre nous a montré [7] que la stéréochimie des éléments comportant sur leur couche de valence une paire électronique libre, ne pouvait être comprise qu'en faisant intervenir l'ensemble des liaisons courtes normales et longues secondaires autour de cet élément. Si nous analysons à l'aide de ce modèle l'environnement de  $\text{Sb}^{\text{III}}$  dans  $\text{CsSbClF}_3$ , on constate qu'aux trois

atomes de fluor liés par des liaisons courtes à  $\text{Sb}^{\text{III}}$  (1,95 ; 1,95 et 1,96 Å) ; il convient d'ajouter les deux atomes de chlores à 2,971 Å ainsi que les deux atomes de fluor situés à 2,98 Å ; si l'on inclut la paire électronique libre E la coordination autour de l'antimoine est alors de 8 (3F, 2Cl, 2F, E). Nous avons rassemblé dans le tableau 5 l'ensemble des distances antimoine halogènes ainsi que les principaux angles XSbX (X = F, Cl).

TABLEAU 5

Distances (Å) et angles (degrés) dans le motif  $\text{SbF}_5\text{Cl}_2\text{E}$  de  $\text{CsSbClF}_3$ . (Les écarts-types relatifs aux derniers chiffres significatifs sont donnés entre parenthèses).

Sb - F <sub>1</sub>	1,96 (3)	Sb - F <sub>2</sub> <sup>''</sup>	2,98 (2)
Sb - F <sub>2</sub>	1,95 (2)	Sb - Cl	2,971 (4)
Sb - F <sub>2</sub> <sup>'</sup>	1,95 (2)	Sb - Cl <sup>'</sup>	2,971 (4)
Sb - F <sub>2</sub> <sup>''</sup>	2,98 (2)		
F <sub>1</sub> - Sb - F <sub>2</sub>	84 (1)	Cl - Sb - Cl <sup>'</sup>	84,9 (5)
F <sub>1</sub> - Sb - F <sub>2</sub> <sup>'</sup>	84 (1)	Cl - Sb - F <sub>1</sub>	76,9 (8)
F <sub>1</sub> - Sb - F <sub>2</sub> <sup>''</sup>	142,6 (5)	Cl - Sb - F <sub>2</sub>	161,7 (7)
F <sub>1</sub> - Sb - F <sub>2</sub> <sup>''</sup>	142,6 (5)	Cl - Sb - F <sub>2</sub> <sup>'</sup>	90,1 (6)
F <sub>2</sub> - Sb - F <sub>2</sub>	88 (1)	Cl - Sb - F <sub>2</sub> <sup>''</sup>	131,8 (4)
F <sub>2</sub> - Sb - F <sub>2</sub> <sup>''</sup>	64,8 (9)	Cl - Sb - F <sub>2</sub> <sup>''</sup>	81,7 (4)
F <sub>2</sub> - Sb - F <sub>2</sub> <sup>''</sup>	113,8 (9)	Cl <sup>'</sup> - Sb - F <sub>1</sub>	76,9 (8)
F <sub>2</sub> <sup>'</sup> - Sb - F <sub>2</sub> <sup>''</sup>	113,8 (9)	Cl <sup>'</sup> - Sb - F <sub>2</sub>	90,1 (6)
F <sub>2</sub> <sup>'</sup> - Sb - F <sub>2</sub> <sup>''</sup>	64,8 (9)	Cl <sup>'</sup> - Sb - F <sub>2</sub> <sup>'</sup>	161,7 (7)
F <sub>2</sub> <sup>''</sup> - Sb - F <sub>2</sub> <sup>''</sup>	73,1 (8)	Cl <sup>'</sup> - Sb - F <sub>2</sub> <sup>''</sup>	81,7 (4)
		Cl <sup>'</sup> - Sb - F <sub>2</sub> <sup>''</sup>	131,8 (4)

La position de la paire libre est déduite de la situation respective des halogènes, ces derniers sont disposés aux sommets d'un hendécaèdre dont une direction est vacante et dans lequel l'atome d'antimoine est excentré. La méthode citée ci-dessus impose alors la situation de E dans cette direction vacante. L'hendécaèdre correspond à une hybridation  $\text{sp}^2\text{d}^5$  [14,15] ; l'orbitale

p non affectée est alors susceptible de provoquer un recouvrement à caractère  $\pi$  [16]. Les distances de liaison  $SbF_2$  et  $SbF_2'$  plus courtes que  $SbF_1$  indiquent la probabilité d'un recouvrement  $p_{\pi}$  entre les deux atomes de fluors liés par des liaisons courtes situés au sommet de la face non chapeautéet l'atome d'antimoine.

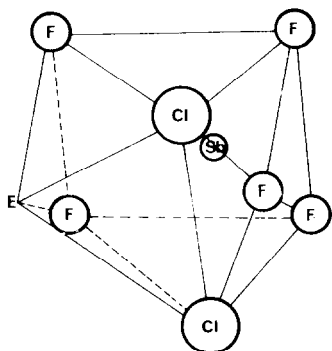


Fig. 3. Hendécaèdre  $SbF_3Cl_2F_2E$ .

Les hendécaèdres s'enchaînent, par l'intermédiaire de 2 liaisons fluor asymétriques  $Sb-F_2-Sb$ , l'ensemble laisse apparaître des canaux perpendiculaires au plan a,b dans lequel s'insèrent les cations césium (Fig. 1). Les "colonnes" ainsi obtenues sont reliées entre elles par des liaisons de pont symétriques linéaires  $Sb-Cl-Sb$ .

Dans les autres monochlorotrifluoroantimonates étudiés [8,9], les liaisons entre polyèdres de base sont toujours assurées par des liaisons de pont  $Sb-Cl-Sb$ , le fluor ne participant pas à ces enchaînements. On retrouve dans  $CsSbClF_3$  des ponts fluor asymétriques comparables à ceux qui existent dans les tétrafluoroantimonates [5,6,16]

## CONCLUSION

L'étude structurale de  $CsSbClF_3$  nous a permis de mettre en évidence une coordination 8 de l'antimoine III ; ceci était déjà le cas dans  $NaSbClF_3 \cdot H_2O$  (9) et  $NaSbBrF_3 \cdot H_2O$  (10) cependant, l'ensemble des coordinats n'est plus situé aux sommets d'un dodécaèdre mais sur ceux d'un hendécaèdre. Ce type de coordination de  $Sb^{III}$  constitue à notre connaissance un exemple inédit.



## REFERENCES

- 1 M. Mehraïn, B. Ducourant, R. Fourcade et G. Mascherpa, Bull. Soc. Chim. 5-6 (1974) 757.
- 2 B. Ducourant, B. Bonnet, R. Fourcade et G. Mascherpa, Bull. Soc. Chim. 7-8 (1976) 1089.
- 3 B. Ducourant, B. Bonnet, R. Fourcade et G. Mascherpa, C.R. Acad. Sc. 283 C (1976) 203.
- 4 R.J. Gillespie, Molecular Geometry, Van Nostrand Reinhold, London (1972).
- 5 A. Byström, S. Backlund et K.A. Wilhelmi, Ark. Kem. 6 (1953) 77.
- 6 A. Byström, S. Backlund et K.A. Wilhelmi, Ark. Kem. 4 (1952) 175.
- 7 R. Fourcade, Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Montpellier, France (1975).
- 8 B. Ducourant, R. Fourcade, E. Philippot et G. Mascherpa, Rev. Chim. Miné. 12 (1975) 485.
- 9 B. Ducourant, R. Fourcade, E. Philippot et G. Mascherpa, Rev. Chim. Miné. 13 (1976) 433.
- 10 B. Ducourant, B. Bonnet, R. Fourcade et G. Mascherpa, sous presse.
- 11 B. Ducourant, J.C. Jumas, R. Fourcade et G. Mascherpa, Rev. Chim. Miné. 14 (1977) 76.
- 12 P.A. Doyle et P.S. Turner, Acta Cryst. A24 (1968) 390.
- 13 Les programmes DATAP2 écrit par P. Coppens, L. Lizerowitz et P. Rabinowitch, D.R.F par A. Zalkin et BLOCK par R.G. Antzel, K. Sparks et K. Trueblood ont été adaptés par E. Philippot.
- 14 G. Kimball, J. Chem. Phys. 8 (1940) 188.
- 15 J.C. Eisenstein, J. Chem. Phys. 25(1) (1956) 142.
- 16 S.J. Lippard, Prog. Inorg. Chem. 8 (1967) 109.
- 17 R. Fourcade, G. Mascherpa et E. Philippot B31 (1975) 2322.