

Received: March 20, 1978

REDETERMINATION DE LA STRUCTURE CRISTALLINE DU TETRAFLUOROANTIMONATE III DE SODIUM NaSbF_4 - INTERACTION LIAISON FLUOR-PAIRE ELECTRONIQUE LIBRE

N. HABIBI

Laboratoire de Chimie Analytique, Faculté Technique de Téhéran (Iran)

B. BONNET et B. DUCOURANT

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

SUMMARY

The crystal structure of NaSbF_4 has been redetermined by X-ray diffraction. The coordination about antimony is AX_6E with a 2.2.2.1 geometry. The units are linked by fluorine bridges and form a double layer perpendicular to the a axis. Infrared and Raman spectra were recorded and are discussed in terms of the distorted octahedral arrangement of fluorines about each antimony.

RESUME

La structure cristalline de NaSbF_4 a été redéterminée par diffraction de rayons X sur monocristal. La coordination de l'antimoine est de type AX_6E avec un arrangement 2.2.2.1. Les motifs anioniques s'enchaînent en double couches perpendiculaires à l'axe a. Les spectres infrarouge et Raman ont été enregistrés et sont discutés selon une géométrie octaédrique déformée de six fluors autour de chaque antimoine.

INTRODUCTION

La structure cristalline de NaSbF_4 a été étudiée en 1952 par BYSTROM, BACKLUND et WILHELM I [1]. L'ion isolé SbF_4^- n'existe pas, ce serait en fait le polymère $(\text{SbF}_4)_n^-$ décrit depuis dans la littérature comme formé de chaînes infinies de pyramides SbF_5 , à base carrée, liées par des ponts fluor équatoriaux en position cis. D'après ces auteurs, le pont fluor est très dissymétrique avec deux liaisons Sb-F de 2,19 et 2,51 Å, l'atome d'antimoine se trouvant à

0,2 - 0,3 Å au-dessous du plan équatorial, au-delà des cinq atomes de fluor (figure 1). Cette description paraît conforme à la théorie de la répulsion des paires électroniques libres de GILLESPIE [2] pour un motif octaédrique SbF_5E (E paire électronique libre de Sb^{III}). Cependant, FOURCADE [3] a montré que l'environnement de l'antimoine, reconstitué à partir des données expérimentales de BYSTRÖM, ne pouvait être décrit par le modèle idéal SbF_5E , de légers déplacements dans la position des atomes de fluor entraînant des variations importantes dans les distances Sb-F et les angles F-Sb-F. Il faut alors prendre en considération d'autres atomes de fluor si l'on veut expliquer les déformations géométriques par rapport à ce modèle idéal. Nous présentons ici la redétermination de la structure cristalline et moléculaire de $NaSbF_4$ afin de montrer l'influence des liaisons secondaires longues des ponts fluorés sur la coordination de l'antimoine.

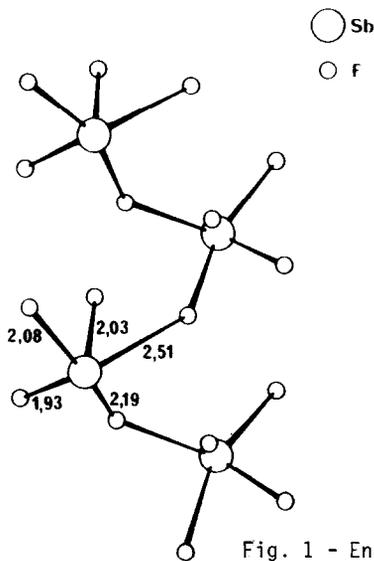


Fig. 1 - Enchaînement anionique dans $NaSbF_4$ selon Byström.

PREPARATION

Nous avons repris le protocole opératoire décrit par BYSTRÖM. Le trioxyde d'antimoine III est dissous en proportion stoechiométrique avec du carbonate neutre de sodium Na_2CO_3 , en milieu fluorhydrique dilué, afin d'éviter la formation de fluorure acide de sodium $NaHF_2$. La cristallisation du tétrafluoroantimonate de sodium s'opère alors par évaporation lente de la solution à 20°C.

Le monocristal qui a été sélectionné se présente sous la forme d'un petit parallélépipède d'environ 0,2 mm de long, 0,04 mm de largeur et 0,4 mm de hauteur. Une étude radiocristallographique préliminaire effectuée à l'aide d'une chambre de Weissenberg utilisant le rayonnement K_{α} du cuivre a conduit à des résultats en bon accord avec ceux de BYSTRÖM. Les données cristallographiques relatives à NaSbF_4 sont rassemblées dans le Tableau I.

TABLEAU I

Données radiocristallographiques relatives à NaSbF_4

Maille	monoclinique avec $a = 8,068 (4) \text{ \AA}$ $b = 5,530 (2) \text{ \AA}$ $c = 8,570 (2) \text{ \AA}$ $\beta = 94,15 (3)^\circ$ $V = 381,36 \text{ \AA}^3$ $Z = 4$
Masse molaire du motif :	$M = 220,75$
Masse volumique en g/cm^3 à 20°C :	$\rho_{\text{théo.}} = 3,844$ $\rho_{\text{exp.}} = 3,83$
Groupe d'espace :	$P2_1/C$
Positions équivalentes :	$(x, y, z) ; (-x, -y, -z)$ $(-x, 1/2+y, 1/2-z) ; (x, 1/2-y, 1/2+z)$
Forme du cristal :	parallélépipède
Coefficient d'absorption linéaire :	$\mu = 75,0 \text{ (MoK}_{\alpha} = 0,7107 \text{ \AA})$

DETERMINATION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE

Nous avons enregistré les intensités des réflexions $h k l$ à l'aide d'un diffractomètre automatique Nonius CAD 4 jusqu'à une valeur de $(\sin \theta)/\lambda$ voisine de 0,70 en utilisant le rayonnement K_{α} du molybdène. Les 972 réflexions enregistrées non nulles ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Une synthèse de Patterson tridimensionnelle calculées avec ces données a pour solution les positions atomiques de l'antimoine trouvées par BYSTRÖM, $x = 0,17$; $y = 0,79$; $z = 0,14$. Cinq cycles d'affinements tenant compte de l'agitation thermique isotrope de l'antimoine suivis d'une synthèse de différences de Fourier nous ont permis de localiser les atomes de sodium et de fluor en position générale 4e du groupe d'espace $P2_1/C$. Les positions

de ces atomes sont voisines de celles trouvées par BYSTRÖM, cependant les différences sont significatives surtout en ce qui concerne les atomes de fluor. Trois cycles d'affinements tenant compte de l'agitation thermique anisotrope de tous les atomes conduisent à un facteur R de 0,052 avec

$$R = |F_o - |F_c|| / F_o$$

Les coordonnées et les paramètres thermiques isotropes et anisotropes relatifs à chaque atome sont rassemblés dans le tableau II. Les calculs ont été effectués sur un ordinateur IBM 360/65 à l'aide des programmes DATAP 2, D.R.F., BLOCK, LINUS et DISTAN [4]. Nous avons utilisé les facteurs de diffusion de DOYLE et TURNER [5] pour le calcul des F_o . Les valeurs des facteurs de structures calculés et observés sont disponibles au Laboratoire des Acides Minéraux.

TABLEAU II

Paramètres finaux pour NaSbF_4 . Le facteur de température anisotrope est de la forme : $\exp[-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + k^2b^2U_{22} + l^2c^2U_{33} + hka^*b^*U_{12} + hla^*c^*U_{13} + klb^*c^*U_{23})]$

Atomes	x/a	y/b	z/c	$\beta(\text{Å}^3)$
Sb	0,1698(1)	0,7879(1)	0,1415(1)	1,070
Na	0,3690(7)	0,2962(1)	0,3420(7)	1,737
F(1)	0,618 (1)	0,112 (1)	0,333 (1)	1,984
F(2)	0,776 (1)	0,070 (1)	0,654 (1)	1,738
F(3)	0,326 (1)	0,064 (2)	0,086 (1)	2,381
F(4)	0,109 (1)	0,004 (2)	0,779 (1)	1,955

Atomes	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{32}
Sb	0,0052	0,0159	0,0135	-0,0012	0,0031	0,0015
Na	0,0068	0,0245	0,0261	0,0110	0,0119	-0,0012
F(1)	0,0024	0,0046	0,0042	0,0072	0,0078	0,0068
F(2)	0,0022	0,0041	0,0040	0,0067	0,0074	0,0064
F(3)	0,0027	0,0050	0,0048	0,0081	0,0088	0,0196
F(4)	0,0082	0,0226	0,0360	0,0133	0,0127	-0,0228

Les écarts types relatifs au dernier chiffre significatif sont donnés entre parenthèses.

DESCRIPTION ET DISCUSSION DE LA STRUCTURE

Nous avons représenté sur la figure 2 une projection de la structure sur le plan(a,c)

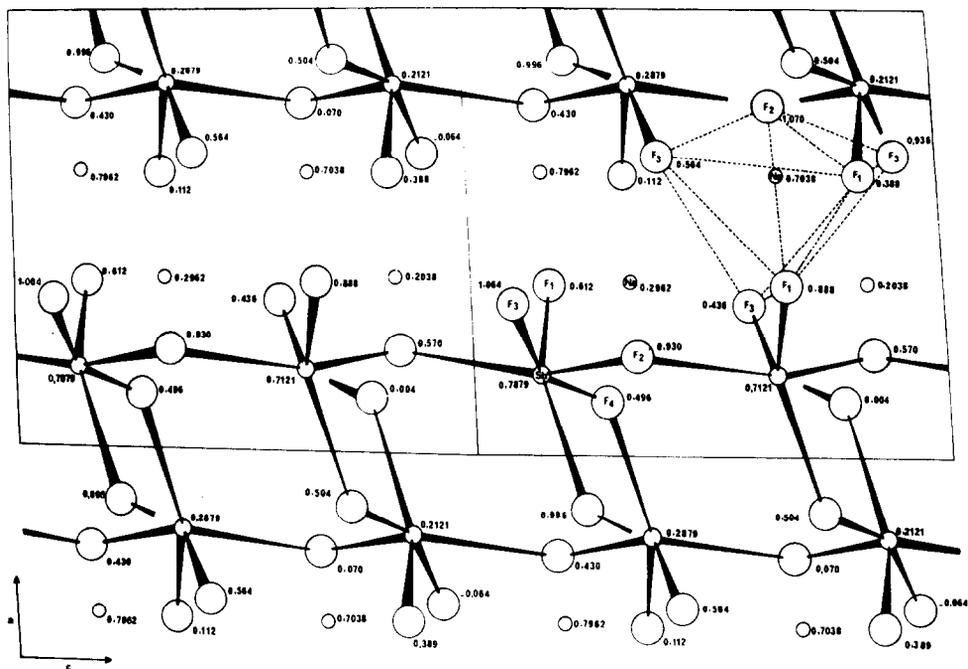
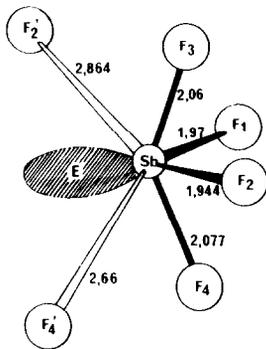


Fig. 2 - Projection de la structure sur le plan (a,c).

Chaque atome d'antimoine est environné par quatre fluors à des distances de 1,944 ; 1,97 ; 2,06 et 2,077 Å. La géométrie de l'ensemble se présente sous la forme d'une bipyramide trigonale déformée par la présence de la paire libre de l'atome d'antimoine. Les deux liaisons axiales sont plus longues que les liaisons équatoriales (figure 3). L'angle F(1)-Sb-F(2) est inférieur à 120°, valeur que l'on devrait trouver entre deux liaisons équatoriales ; de même l'angle F(3)-Sb-F(4) (entre les deux liaisons axiales) est inférieur à 180°.

La bipyramide trigonale prévue par la théorie VSEPR (2) pour un arrangement de type AX_4E a déjà été rencontrée dans les heptafluorodiantimonates de potassium [6] et de césium [7]. L'atome d'antimoine Sb(2) de $K\text{Sb}_2\text{F}_7$ présen-

Fig. 3 - Environnement de l'antimoine dans NaSbF_4 .

te cependant un environnement AX_4E (bipyramide trigonale) plus déformé que dans le cas de NaSbF_4 avec des différences plus importantes dans les longueurs de liaisons équatoriales Sb-F (1,908 et 1,933 Å) et dans les longueurs de liaisons axiales Sb-F (2,051 et 2,081 Å). La déformation des liaisons axiales (2,240 et 1,975 Å) est encore plus marquée dans CsSb_2F_7 . Il a cependant été montré au laboratoire [3] que pour bien comprendre la coordination de l'antimoine III, il faut tenir compte des liaisons longues. Dans le cas de NaSbF_4 il convient donc de considérer les deux liaisons longues Sb-F de longueur 2,66 et 2,864 Å, inférieures à la somme des rayons de VAN der WALLS (3,52 Å). La coordination de l'antimoine peut être considérée selon un arrangement 2.2.2.1, (prévu par la théorie VSEPR de GILLESPIE), la paire électronique libre occupant la position 1 entre les liaisons Sb-F les plus longues. Le motif SbF_6E correspondant est représenté sur la figure 3. Les valeurs des distances Sb-F et des angles F-Sb-F sont rassemblées dans le tableau III. Ce type de configuration a déjà été rencontré dans $\text{C}_5\text{H}_5\text{NSbCl}_4$ dont la structure a été décrite par PORTER et JACOBSON [8]. Par contre dans les composés KSbClF_3 [9] et $\text{KSb}_4\text{F}_{13}$ [10] étudiés au Laboratoire, la coordination de l'antimoine est aussi de 7 mais c'est la configuration de type 3.3.1 (octaèdre monocapé) qui est observée.

Les coordonnées de l'antimoine sont les mêmes que celles déterminées par BYSTRÖM, mais les fluors occupent des positions légèrement différentes ce qui entraîne des écarts importants avec les distances Sb-F et les angles F-Sb-F proposés par BYSTRÖM et col. C'est pourquoi dans la structure déterminée par ces auteurs n'apparaît qu'un seul atome de fluor en pont entre deux atomes d'antimoine (figure 1). La polymérisation ne s'effectue donc pas en chaîne infinie mais dans un plan. Ceci apparaît nettement sur la figure 2, les chaînes sont constituées par des ponts fluor dissymétriques et angulaires

Sb-F(2)-Sb le long de l'axe c et sont liées deux par deux par l'intermédiaire de ponts fluors Sb-F(4)-Sb. D'autres ponts Sb-F(4)-Sb assemblent ces doubles chaînes suivant la direction de b. L'ensemble forme une double couche perpendiculaire à l'axe a.

La cohésion entre ces doubles couches est assurée par les polyèdres de coordination des cations sodium. Nous avons représenté l'un de ces polyèdres en traits tirés sur la figure 2 : chaque sodium est entouré par six fluors qui forment un octaèdre très déformé. Les différents angles et distances Na-F sont rassemblés dans le tableau IV.

TABLEAU III

Distances (Å) et angles (°) dans NaSbF₄. Ecartis types entre parenthèses.

Sb-F(2)	1,944(8)	Sb-F(4)	2,077(9)
Sb-F(1)	1,97 (1)	Sb-F(4)	2,66 (1)
Sb-F(3)	2,06 (1)	Sb-F(2)	2,864(8)
F(1)-Sb-F(2)	87,8 (4)	F(2)-Sb-F(2)	158,3 (5)
F(1)-Sb-F(3)	81,4 (4)	F(2)-Sb-F(4)	74,5 (4)
F(1)-Sb-F(4)	77,8 (4)	F(3)-Sb-F(4)	151,6 (4)
F(1)-Sb-F(2)	72,8 (4)	F(3)-Sb-F(2)	88,5 (3)
F(1)-Sb-F(4)	158,6 (4)	F(3)-Sb-F(4)	106,4 (4)
F(2)-Sb-F(3)	78,8 (4)	F(2)-Sb-F(4)	126,4 (3)
F(2)-Sb-F(4)	81,3 (4)		

TABLEAU IV

Environnement du sodium dans NaSbF₄

Na-F(1)	2,26 (1)	Na-F(2)	2,34 (1)
Na-F(3)	2,28 (1)	Na-F(4)	2,39 (1)
Na-F(1)	2,31 (1)	Na-F(3)	2,54 (1)

Bien que la coordination de l'antimoine conduise à un motif SbF₆E, de type 2.2.2.1, deux des liaisons Sb-F sont beaucoup trop longues pour être considérées en spectroscopie de vibration et nos résultats doivent par conséquent être interprétés sur la base d'un motif AX₄E déformé.

SPECTROSCOPIE DE VIBRATION

Les travaux effectués par diffraction des rayons X [11] et spectroscopie de vibration montrent que c'est seulement dans les tétrafluoroantimonates organiques qu'existent des anions discrets SbF_4E , formés d'une bipyramide trigonale dans laquelle la paire électronique libre se trouve en position équatoriale, conformément à la théorie VSEPR de GILLESPIE [2]. Des motifs SbF_4E analogues ont été signalés dans les heptafluorodiantimonates de potassium [6] et de césium [7], mais dans les deux cas l'un des fluors se trouve engagé dans une liaison de pont Sb-F-Sb (symétrique ou non) avec le motif voisin.

Dans NaSbF_4 , deux des liaisons Sb-F mises en jeu sont suffisamment longues pour que le motif SbF_4E soit relativement isolé et décrit comme une bipyramide à base triangulaire, déformée par la paire électronique libre. La description de la structure montre que dans le tétrafluoroantimonate de sodium l'entité SbF_4E ne possède pas la symétrie C_{2v} . Tout au plus, peut-on envisager pour un tel groupement la symétrie C_s , le plan défini par les atomes F(1), Sb, F(2) étant considéré comme le plan de symétrie de l'ensemble. Nous avons représenté sur la figure 4 les spectres infrarouge et Raman de NaSbF_4 .

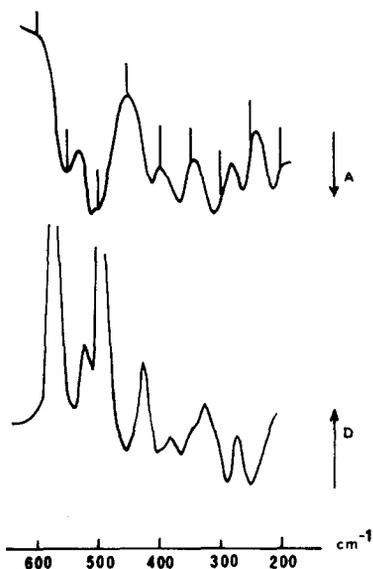


Fig. 4 - Spectres infrarouge et Raman de NaSbF_4 .

À l'exception des modes de réseau qui doivent être attendus à des fréquences relativement basses, nous devons observer neuf vibrations actives à la fois en infrarouge et en Raman. Ces modes de vibrations doivent être sensiblement analogues à ceux observés dans KSb_2F_7 et surtout CsSb_2F_7 pour lesquels certains motifs SbF_4E mis en jeu ont des longueurs Sb-F très voisines de celles relevées dans NaSbF_4 .

Les vibrations de valence symétrique et antisymétrique des liaisons Sb-F les plus courtes, c'est-à-dire celles mettant en jeu les fluors situés en position équatoriales, doivent être observées aux fréquences les plus élevées. Sur le spectre infrarouge apparaissent deux bandes relativement larges et intenses à 550 et 500 cm^{-1} , cette dernière ayant un épaulement à 512 cm^{-1} . Dans ce même domaine de fréquence, nous observons en Raman deux raies très intenses à 565 et 491 cm^{-1} et une raie de faible intensité à 520 cm^{-1} . Compte tenu de leur intensité Raman, les bandes à 550 et 500 cm^{-1} (I.R.) doivent correspondre respectivement aux vibrations de valence symétriques des liaisons Sb-F équatoriales (ν_1) et Sb-F axiales (ν_2), la vibration antisymétrique étant observée à 512 cm^{-1} (520 cm^{-1} en Raman). Ces fréquences sont tout-à-fait satisfaisantes et en parfait accord avec celles relevées dans KSb_2F_7 et CsSb_2F_7 pour des longueurs de liaisons voisines.

La vibration de valence antisymétrique ν_6 où interviennent les fluors axiaux doit vraisemblablement correspondre à la bande observée en infrarouge à 413 cm^{-1} , dont l'intensité de la composante Raman (425 cm^{-1}) est sensiblement analogue à celle de la vibration ν_8 (ν_{as} Sb-F_{Éq}). On notera par ailleurs que cette fréquence est intermédiaire entre celles relevées dans le cas de CsSb_2F_7 pour les vibrations ν_s (470 cm^{-1}) et ν_{as} (360 cm^{-1}) du pont Sb-F-Sb.

Les vibrations de déformation mettant en jeu les angles F(3)-Sb-F(4), F(1)-Sb-F(2) doivent être attendues à des fréquences généralement inférieures à 300 cm^{-1} . Toutefois, la fermeture des angles concernés due à la répulsion de la paire libre peut entraîner une légère augmentation des fréquences correspondantes.

Sur le spectre infrarouge, on observe quatre bandes à 370, 315, 265 et 218 cm^{-1} . Celle de plus haute fréquence a une contre partie Raman de faible intensité. Cette fréquence est trop élevée pour une vibration de déformation et son écart avec la plus haute fréquence observée pour une vibration de déformation dans un motif SbF_4E isolé [11] est de 100 cm^{-1} environ. Il nous paraît beaucoup trop important pour être associé à l'augmentation de fréquence due à la fermeture de l'angle. Pour cette raison nous l'attribuons à une combinaison mettant en jeu l'une des vibrations de déformation et un mode de réseau de bas-

se fréquence. Par contre, les trois autres bandes observées ont des fréquences compatibles avec celles attendues pour les vibrations de déformation d'un motif SbF_4E déformé. Les valeurs des fréquences observées et les attributions correspondantes sont rapportées dans le tableau V.

TABLEAU V

I.R.		R			
550	TF	565	TF	ν_1	valence sym. $\text{Sb-F}_{\text{éq}}$
512	F	520	m	ν_8	valence antisym. $\text{Sb-F}_{\text{éq}}$
500	TF	491	TF	ν_2	valence sym. Sb-F_{ax}
413	m	425	m	ν_6	valence antisym. Sb-F_{ax}
370	F	382	f		combinaison
--		342	epf		
315	F	322	m	ν_3	déform. sym. Sb-F_{ax}
265	m	270	m	ν_7	déform. antisym. Sb-F_{ax}
218	m	--		ν_4	déform. sym. $\text{Sb-F}_{\text{éq}}$

CONCLUSION

La redétermination de la structure du tétrafluoroantimonate de sodium a permis de mettre en évidence la coordination 7 de l'antimoine avec un arrangement des atomes de fluor selon 2.2.2.1 (la paire électronique libre occupant la position 1).

Dans la systématique de BROWN [12], l'environnement de l'antimoine dans NaSbF_4 n'est donc pas de type \mathcal{D} avec une liaison forte, une faible et quatre liaisons intermédiaires mais c'est plutôt la configuration \mathcal{F} avec deux liaisons fortes, deux intermédiaires et deux faibles. La polymérisation ne s'effectue pas en chaîne infinie mais selon des plans perpendiculaires à l'axe a de la maille ; il est cependant encore possible d'individualiser des motifs SbF_4E déformés dans ces couches et les résultats de l'étude spectroscopique en rendent parfaitement compte.

REFERENCES

- 1 A. Byström, S. Backlund et K.A. Wilhelmi, Arkiv Kemi. 6, 1952, 77.
- 2 R.J. Gillespie, "Molecular Geometry", Van Nostrand Reinhold, London 1972.
- 3 R. Fourcade, Thèse, U.S.T.L. Montpellier 1975.
- 4 Les programmes DATAP 2 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.
- 5 P.A. Doyle et P.S. Turner, Acta Cryst. A24, 1968, 390.
- 6 S.H. Mastin et R.R. Ryan, Inorg. Chem. 10(8), 1971, 1757.
- 7 R.R. Ryan, S.H. Mastin et A.C. Larson, Inorg. Chem. 10(12), 1971, 2793.
- 8 S.K. Porter et R.A. Jacobson, J. Chem. Soc. A, 1970, 1356.
- 9 B. Ducourant, R. Fourcade, E. Philippot et G. Mascherpa, Rev. Chim. Miné. 12, 1975, 485.
- 10 B. Ducourant, R. Fourcade, E. Philippot et G. Mascherpa, Rev. Chim. Miné. 12, 1975, 553.
- 11 C.J. Adams et A.J. Downs, J. Chem. Soc. A, 1971, 1534.
- 12 I.D. Brown, J. Solid State Chem., 1974, 11, 214.