

Received: July 20, 1978

REDETERMINATION DE LA STRUCTURE CRISTALLINE DE KSbF_4 - LIAISON FLUOR DANS LES FLUOROANTIMONATES III

N. HABIBI,

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

B. DUCOURANT, B. BONNET et R. FOURCADE,

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 at KSbF_4 has been redetermined from a single crystal X-ray diffraction study. The co-ordination of antimony is of AX_6E with a distorted 3.3.1. arrangement. The anionic units form channels perpendicular to the ab plane. The lone pairs of Sb^{III} are situated within the tunnels, the potassium ions linking the polymeric anions.

RESUME

La structure de KSbF_4 a été redéterminée par diffraction des rayons X sur monocristal. La coordination de l'antimoine est de type AX_6E avec un arrangement 3.3.1. déformé. Les motifs anioniques forment des canaux perpendiculaires au plan a,b. Les paires électroniques libres de Sb^{III} sont situées dans les tunnels, les ions potassium assurant la cohésion entre les canaux.

INTRODUCTION

Les structures des tétrafluoroantimonates III de potassium et de sodium ont été déterminées en 1950 par BYSTRÖM et ses collaborateurs [1,2]. L'un d'entre nous a montré, que dans les fluoroantimonates III de métaux alcalins la coordination de l'antimoine III était toujours de $5(4\text{F}+\text{E})$; $6(5\text{F}+\text{E})$ ou $7(6\text{F}+\text{E})$; dans ces divers modèles les longueurs des liaisons courtes sont

constantes pour une coordination donnée [3]. D'après BYSTRÖM, tant dans KSbF_4 que dans NaSbF_4 , la coordination autour de l'antimoine serait de $6(5F+E)$ les octaèdres déformés SbF_5E formant une chaîne infinie dans NaSbF_4 et le tétramère $\text{Sb}_4\text{F}_{16}^{4-}$ dans le sel de potassium. Cependant, les distances SbF pour ces deux composés ne présentent pas une valeur conforme à ce qui doit être attendu. Cette remarque nous a conduit dans un premier temps à redéterminer la structure de NaSbF_4 [4] ce qui conduit à modifier sensiblement la position des atomes de fluor. Nous présentons ici les résultats que nous avons obtenu en effectuant une étude identique sur KSbF_4 .

PARTIE EXPERIMENTALE

Le tétrafluoroantimonate de potassium est facilement obtenu à partir de solutions fluorhydriques diluées contenant les quantités adéquates de trifluorure ou de trioxyde d'antimoine et de carbonate ou de fluorure de potassium, puis évaporation à température ambiante. Les monocristaux obtenus se présentent sous la forme de plaquettes fines et transparentes.

Les données radiocristallographiques fondamentales ont été vérifiées elles sont rappelées dans le tableau 1.

TABLEAU 1

Données radiocristallographiques relatives à KSbF_4

Maille orthorhombique avec	$a = 16,276 (3) \text{ \AA}$
	$b = 11,549 (3) \text{ \AA}$
	$c = 4,543 (2) \text{ \AA}$
	$V = 853,9 \text{ \AA}^3$
	$Z = 8$
Masse molaire :	$M = 236,85$
Masse volumique en g/cm^3 à 20°C :	$\rho_{\text{calc.}} = 3,684$
	$\rho_{\text{exp.}} = 3,62$
Groupe d'espace :	Pmmn
Coefficient d'absorption linéaire :	$\mu = 74,3 \text{ cm}^{-1} (\lambda = 0,7107 \text{ \AA MoK}_\alpha)$

Les mesures d'intensités des différents plans de diffraction ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre à compteur Nonius CAD4 en utilisant le rayonnement K_α du molybdène jusqu'à une valeur de $\sin \theta/\lambda$ voisine de 0,70.

Les 613 réflexions non nulles obtenues ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. La structure a ensuite été résolue par la méthode de l'atome lourd. Dans l'ensemble, les résultats obtenus confirment ceux de BYSTRÖM mis à part les positions des atomes de fluor qui sont assez sensiblement affinées.

Une série d'affinements tenant compte de l'agitation thermique anisotrope de tous les atomes conduit à un facteur R de 0,039 avec $R = \frac{|\sum F_o - \sum |F_c||}{\sum F_o}$

Les calculs ont été effectués sur un ordinateur IBM 360/65 à l'aide des programmes appropriés [5]. Pour le calcul des F_o , nous avons utilisé les facteurs de diffusion de DOYLE et TURNER [6]. Les valeurs des facteurs de structure calculés et observés sont disponibles au Laboratoire des Acides Minéraux.

Nous avons rassemblé dans le tableau II la position finale des atomes ainsi que les paramètres d'agitation thermique.

TABLEAU II

Paramètres finaux pour KSbF_4 . Le facteur de température anisotrope est de la forme : $\exp[-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + k^2b^2U_{22} + l^2c^2U_{33} + hka^*b^*U_{12} + hla^*c^*U_{13} + hlb^*c^*U_{23})]$.

(Les écarts-types relatifs aux derniers chiffres significatifs sont donnés entre parenthèses).

Atomes	x/a	y/b	z/c	$\beta(\text{Å}^2)$
Sb(1)	0,0	0,2496(1)	0,9620(4)	1,24(4)
Sb(2)	0,1546(1)	0,0	0,4304(4)	1,26(4)
K(1)	0,25	0,25	0,0	1,8 (1)
K(2)	0,3841(4)	0,0	0,588 (1)	1,6 (1)
F(1)	0,2398(6)	0,1164(8)	0,520 (2)	1,7 (2)
F(2)	0,0881(7)	0,3650(9)	0,898 (2)	2,1 (3)
F(3)	0,0968(8)	0,153 (1)	0,200 (4)	4,8 (5)
F(4)	0,210 (1)	0,0	0,059 (3)	3,2 (4)
F(5)	0,0	0,327 (2)	0,346 (3)	3,2 (5)

.../...

Atomes	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Sb(1)	0,0099	0,0012	0,0238	0	0	-0,0007
Sb(2)	0,0097	0,0129	0,0233	0	-0,0032	0
K(1)	0,0175	0,0204	0,0168	-0,0129	0,0003	-0,0054
K(2)	0,0107	0,0244	0,0281	0	-0,0092	0
F(1)	0,0182	0,0168	0,0183	-0,0099	-0,0068	0,0004
F(2)	0,0188	0,0302	0,0239	-0,0332	0,0080	0,0109
F(3)	0,0255	0,0434	0,1169	0,0137	-0,0661	0,0744
F(4)	0,0369	0,0390	0,0067	0	0,0093	0
F(5)	0,0390	0,0418	0,0067	0	0	-0,0044

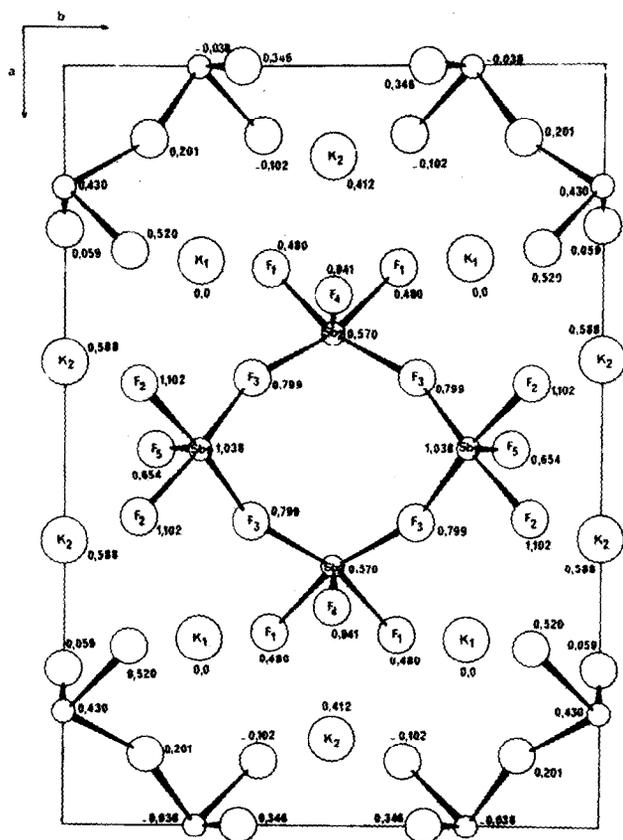


Figure 1 : Projection de la structure sur le plan a,b .

DESCRIPTION et DISCUSSION de la STRUCTURE

Nous avons schématisé sur la figure 1 la projection de la structure sur le plan a,b.

Il apparaît des entités SbF_3 nettement individualisées avec des distances SbF inférieures à 2 Å et comparables à ce qui est observé par EDWARDS pour SbF_3 [7]. Quatre motifs SbF_3 sont reliés entre eux par l'intermédiaire des atomes de fluor F_3 situés en position de pont grossièrement symétrique Sb-F-Sb ; l'ensemble constitue alors le tétramère $\text{Sb}_4\text{F}_{10}^{4-}$ signalé par BYSTRÖM; en outre, des liaisons de pont longues et asymétriques $\text{Sb-F}\dots\text{Sb}$ assemblent ces tétramères entre eux par l'intermédiaire des atomes de fluor F_4 et F_5 l'ensemble constitue alors des canaux perpendiculaires au plan a,b. Ces canaux sont schématisés sur la figure 2 qui représente la projection de la structure sur le plan a,c. Le tétramère étant représenté en traits pleins et les liaisons longues en clair. Le quatrième atome d'antimoine du tétramère est totalement éclipsé par l'atome $\text{Sb}(2)$.

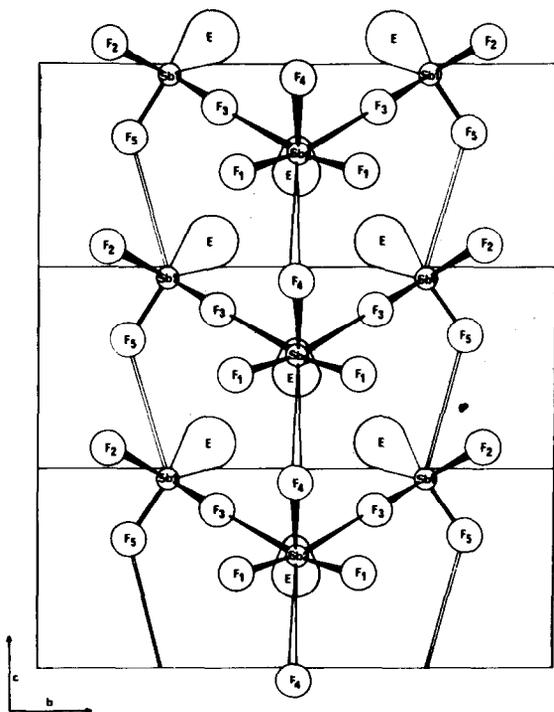


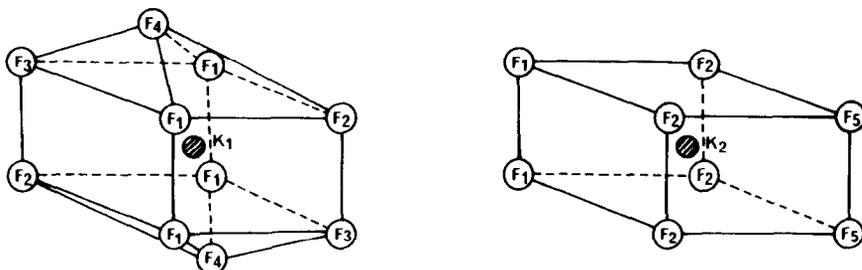
Figure 2 : Projection de la structure sur le plan a,c.

La cohésion entre les canaux est assurée par les polyèdres de coordination des cations potassium. Aux deux familles K(1) et K(2) correspondent deux polyèdres différents représentés sur la figure 3 ; K(1) est entouré par dix fluors à des distances comprises entre 2,67 et 2,99 Å l'ensemble présentant la géométrie du cube déformé bichapeauté ; K(2) étant au centre d'un cube écrasé les distances K(2)F varient de 2,72 à 2,84 Å. Nous avons rassemblé dans le tableau III l'ensemble des distances KF.

TABLEAU III

Environnement du potassium dans KSbF_4 . Les écarts-types relatifs aux derniers chiffres significatifs sont donnés entre parenthèses.

K(1)-F(1)	2,67(1)	K(2)-F(1)	2,72(1)
K(1)-F(1)	2,83(1)	K(2)-F(2)	2,74(1)
K(1)-F(3)	2,88(1)	K(2)-F(5)	2,76(1)
K(1)-F(4)	2,972(5)	K(2)-F(2)	2,84(1)
K(1)-F(2)	2,99(1)		

Figure 3 : Polyèdres de coordination des potassium dans KSbF_4 .

Un aspect intéressant de cette structure réside dans la coordination de l'antimoine III. Chaque atome de Sb^{III} est environné par 6 atomes de fluor, 3 lui sont reliés par des distances courtes et 3 par des distances longues ; l'ensemble présentant la géométrie de l'octaèdre monochapeauté 3.3.1 si l'on compare à la géométrie de Sb^{III} dans SbF_3 d'une part (octaèdre monochapeauté

idéal) et à Sb^{III} dans $(NH_4)_2SbF_5$ [8] d'autre part (octaèdre AX_5E idéal) (figure 4). Les atomes d'antimoine dans $KSbF_4$ s'inscrivent parfaitement dans le mécanisme d'évolution des coordinations décrit par FOURCADE [3] du modèle 7 vers le modèle 6.

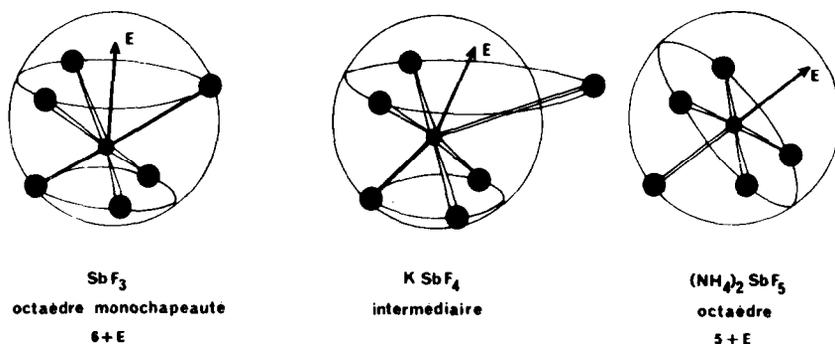


Figure 4 : Coordination "réelle" de l'antimoine dans $KSbF_4$.

La direction de la paire libre E est alors déduite dans une position intermédiaire entre la position 1 de l'octaèdre 3.3.1 et la direction axiale du motif SbF_5E . Nous avons rassemblé dans le tableau IV l'ensemble des distances SbF et les angles F-Sb-F.

TABLEAU IV

Distances (Å) et angles (°) dans $KSbF_4$. Ecarts-types entre parenthèses.

Sb(1)-F(5)	1,98(2)	Sb(2)-F(4)	1,91(2)
Sb(1)-F(2)	1,98(1)	Sb(2)-F(1)	1,97(1)
Sb(1)-F(3)	2,21(1)	Sb(2)-F(3)	2,26(1)
Sb(1)-F(5)	2,94(1)	Sb(2)-F(4)	2,99(2)
$F^I(2)-Sb(1)-F^V(2)$	92,8(6)	$F^I(1)-Sb(2)-F^{VI}(1)$	85,8(6)
$F^I(2)-Sb(1)-F^I(5)$	79,9(5)	$F^I(1)-Sb(2)-F^I(4)$	81,5(5)
$F^V(2)-Sb(1)-F^I(5)$	79,9(5)	$F^{VI}(1)-Sb(2)-F^I(4)$	81,5(5)
$F^I(2)-Sb(1)-F^I(3)$	84,0(5)	$F^I(1)-Sb(2)-F^I(3)$	81,7(4)
$F^V(2)-Sb(1)-F^V(3)$	84,0(5)	$F^{VI}(1)-Sb(2)-F^{VI}(3)$	81,7(4)
$F^I(2)-Sb(1)-F^I(5)$	69,8(4)	$F^I(1)-Sb(2)-F^I(4)$	65,9(4)
$F^V(2)-Sb(1)-F^I(5)$	69,8(4)	$F^{VI}(1)-Sb(2)-F^I(4)$	65,9(4)
$F^I(3)-Sb(1)-F^I(3)$	90,7(8)	$F^I(3)-Sb(2)-F^{VI}(3)$	103,0(8)

$F^I(3)-Sb(1)-F^I(5)$	78,1(6)	$F^I(3)-Sb(2)-F^I(4)$	77,8(5)
$F^V(3)-Sb(1)-F^I(5)$	78,1(6)	$F^{VI}(3)-Sb(2)-F^I(4)$	77,8(5)
$F^I(5)-Sb(1)-F^I(5)$	135,2(8)	$F^I(4)-Sb(2)-F^I(4)$	134,4(9)

Positions équivalentes

I	x, y, z	V	-x, y, z
II	-x, -y, z	VI	x, -y, z
III	1/2-x, 1/2-y, -z	VII	1/2+x, 1/2+y, -z
IV	1/2-x, 1/2+y, -z	VIII	1/2+x, 1/2-y, -z

Si l'on analyse la position respective des paires libres des atomes d'antimoine dans la structure, on remarque (figure 2) qu'elles sont toutes dirigées vers l'intérieur des canaux que nous avons signalé ; l'allongement des liaisons de pont $Sb-F_5-Sb$ et $Sb-F_4-Sb$ est provoqué par les répulsions $E \leftrightarrow E$ dans les canaux.

LIAISON FLUOR

Le pont symétrique $Sb-F-Sb$ a déjà été observé dans $CsSb_2F_7$ [9] avec des distances SbF de 2,24 Å, on peut dès lors inscrire les valeurs trouvées pour les deux atomes d'antimoine cristallographiquement indépendants dans $KSbF_4$ sur une courbe distance $Sb-F = f$ (nombre d'atomes d'antimoine autour du fluor).

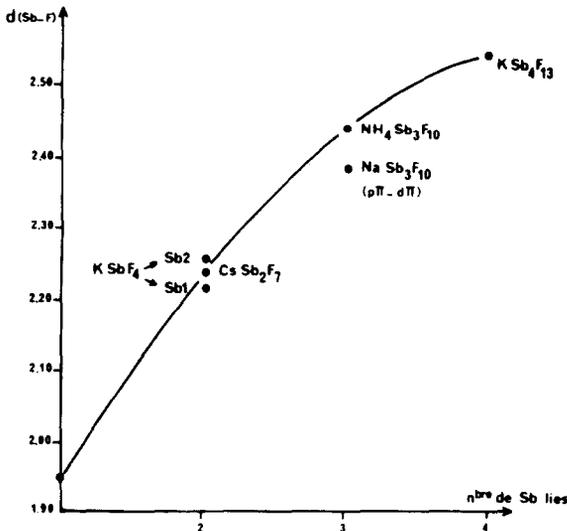


Figure 5 : Distance $Sb-F = f$ (nombre d'atomes d'antimoine).

Pour la distance dans la liaison simple Sb-F, nous avons choisi la valeur de 1,94 Å qui est une moyenne pour tous les fluoroantimonates étudiés. Nous disposons donc de trois exemples où un fluor est situé en position de pont symétrique entre deux atomes d'antimoine. La distance trouvée varie relativement peu, on peut remarquer que lorsque la distance SbF de pont s'accroît on observe simultanément une diminution des distances SbF au sein de l'entité SbF_3E . Nous avons également porté sur la courbe les valeurs observées pour un pont $\text{F}(\text{Sb})_3$ bifurqué pyramidal dans $(\text{NH}_4)\text{Sb}_3\text{F}_{10}$ [10] ou plan dans $\text{NaSb}_3\text{F}_{10}$ [11] ainsi que celle du pont bifurqué tétraédrique $\text{F}(\text{Sb})_4$ de $\text{KSb}_4\text{F}_{13}$ [12] ; la contraction observée pour $\text{NaSb}_3\text{F}_{10}$ a été attribuée à l'existence d'une double liaison $\text{p}=\text{d}$ le long du pont [11]. On peut souligner le comportement très original du fluor qui relie des atomes d'antimoine à l'aide de liaisons de pont très diverses ce qui doit nous conduire à envisager la "liaison fluor" comme un modèle tout aussi remarquable que la liaison hydrogène.

CONCLUSION

La redétermination de la structure de KSbF_4 nous a permis de montrer la coordination 7 de l'antimoine dans ce sel comme ceci est le cas pour presque tous les fluoroantimonates étudiés [3]. La description de tétramères telle que l'avaient faite BYSTROM et ses collaborateurs est exacte mais incomplète, la structure est en fait constituée de canaux occupés par les paires libres E des atomes de Sb^{III} . Les motifs anioniques sont donc les polymères $(\text{Sb}_4\text{F}_{16})_x^{4-}$ représentés dans la photographie d'un modèle à l'échelle qui est donné ci-dessous.

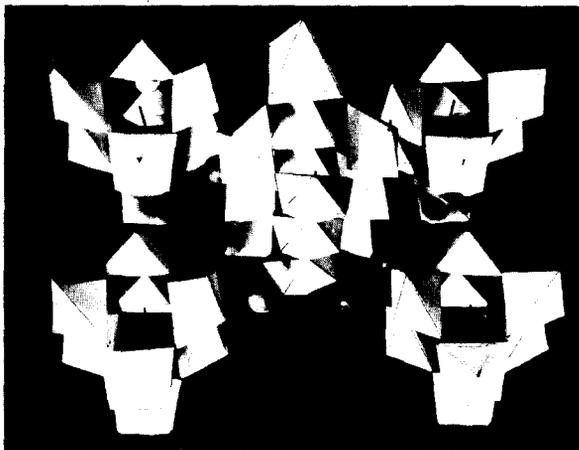


Figure 6 : Représentation spatiale de la structure de KSbF_4 .

REFERENCES

- 1 A. Byström, S. Backlund et K.A. Wilhelmī, Arkiv Kemi., 4-8, 1951, 175.
- 2 A. Byström, S. Backlund et K.A. Wilhelmī, Arkiv Kemi., 6, 1952, 77.
- 3 R. Fourcade et G. Mascherpa, Rev. Chim. Miné. (sous presse).
- 4 N. Habibi, B. Bonnet et B. Ducourant, J. of Fluorine Chem. 12(3), 1978.
- 5 Les programmes DATAP 2 écrits par P. Coppens, L. Lizerowitz, 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.
- 6 P.A. Doyle et P.S. Turner, Acta Cryst. A24, 1968, 390.
- 7 A.J. Edwards, J. Chem. Soc. A, 1970, 2751.
- 8 R.R. Ryan et D.T. Croner, Inorg. Chem., 11(10), 1972, 2322.
- 9 R.R. Ryan, S.H. Mastin et A.C. Larson, Inorg. Chem., 10(12), 1971, 2793.
- 10 R. Fourcade, Thèse, U.S.T.L. Montpellier, 1975.
- 11 R. Fourcade, G. Mascherpa et E. Philippot, Acta Cryst. B31, 1975, 2322.
- 12 B. Ducourant, R. Fourcade, E. Philippot et G. Mascherpa, Rev. Chim. Miné., 12, 1975, 553.