

Received: January 9, 1979

## STRUCTURE CRISTALLINE DE $\text{RbSb}_2\text{F}_7$

D. TICHIT, 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

The crystal structure of  $\text{RbSb}_2\text{F}_7$  was determined by single crystal X-ray diffraction methods. The antimony atom coordination is of the  $\text{AX}_6\text{E}$  type, either monocapped octahedral or the distorted 2.2.2.1 arrangement. The anion  $(\text{Sb}_2\text{F}_7)_x^{x-}$  forms a polymeric layer parallel to the bc plane. There is an Sb-F-Sb bridge intermediate between the symmetric and asymmetric bridges of  $\text{CsSb}_2\text{F}_7$  and  $\text{KSb}_2\text{F}_7$  respectively.

### RESUME

La structure cristalline de  $\text{RbSb}_2\text{F}_7$  a été déterminée par diffraction de rayons X sur monocristal. La coordination des atomes d'antimoine est de type  $\text{AX}_6\text{E}$  octaèdre monocapé ou arrangement 2.2.2.1 déformés. L'anion  $(\text{Sb}_2\text{F}_7)_x^{x-}$  est un polymère en couches parallèles au plan b,c. On observe un pont Sb-F-Sb intermédiaire entre celui symétrique de  $\text{CsSb}_2\text{F}_7$  et asymétrique de  $\text{KSb}_2\text{F}_7$ .

### INTRODUCTION

L'étude des systèmes  $\text{SbF}_3\text{-MF}$  a permis de mettre en évidence de nombreux composés [1 et références citées]. La série  $\text{MSb}_2\text{F}_7$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{Tl}$ ) est particulièrement intéressante puisque les composés isolés ne sont pas tous isostructuraux.  $\text{CsSb}_2\text{F}_7$  s'individualise ainsi que  $\text{KSb}_2\text{F}_7$  alors que  $\text{RbSb}_2\text{F}_7$ ,  $\text{NH}_4\text{Sb}_2\text{F}_7$  et  $\text{TlSb}_2\text{F}_7$  sont isotypes [2]. La structure de  $\text{CsSb}_2\text{F}_7$  a été étudiée par Byström et Wilhelmi [3] puis affinée par Mastin et Ryan [4] qui ont d'autre part établi la structure de  $\text{KSb}_2\text{F}_7$  [5]. Dans le sel de césium, il est possible d'observer une entité  $\text{Sb}_2\text{F}_7^-$  constituée de deux bipyramides à base triangulaire accolées par un atome de fluor situé en position axiale, les deux bipyramides étant déformées par la paire électronique libre E de  $\text{Sb}^{\text{III}}$  en position équatoriale en accord avec la théorie V.S.E.P.R. de Gillespie et

Nyhölm [6]. Par contre, dans  $\text{KSb}_2\text{F}_7$  existe un polymère en chaîne  $(\text{Sb}_2\text{F}_7)_x^{X-}$  formé d'entités  $\text{SbF}_4^-$  (bipyramide à base triangulaire  $\text{AX}_4\text{E}$ ) reliées par des molécules de  $\text{SbF}_3$  situées entre deux  $\text{SbF}_4^-$ . L'influence du cation associé apparaît donc essentielle dans cette série des heptafluorodiantimonates alcalins. Il nous a paru dès lors intéressant d'étudier la structure de  $\text{RbSb}_2\text{F}_7$  le rubidium ayant un pouvoir polarisant intermédiaire entre le césium et le potassium.

## PARTIE EXPERIMENTALE

$\text{RbSb}_2\text{F}_7$  est obtenu par dissolution des quantités stoechiométriques de trioxyde d'antimoine et de carbonate de rubidium dans une solution fluorhydrique à 40 % en mole de HF. Après évaporation lente de la solution à température ambiante, les cristaux de  $\text{RbSb}_2\text{F}_7$  apparaissent sous la forme de plaquettes monocristallines incolores et non hygroscopiques.

Une étude préliminaire effectuée à l'aide d'une chambre de Weissenberg [2] nous a permis de définir les constantes de maille, densité, et groupe d'espace de  $\text{RbSb}_2\text{F}_7$ ; nous en rappelons les résultats dans le tableau 1.

TABLEAU 1

Données radiocristallographiques relatives à  $\text{RbSb}_2\text{F}_7$

Maille monoclinique avec :	$a = 12,588 \text{ \AA}$
	$b = 6,587 \text{ \AA}$
	$c = 8,889 \text{ \AA}$
	$\beta = 102,4^\circ$
	$V = 719,9 \text{ \AA}^3$
	$Z = 4$
Masse molaire du motif :	$M = 462$
Masse volumique en $\text{g/cm}^3$ à $20^\circ\text{C}$ :	$\rho_{\text{calc.}} = 4,262$
	$\rho_{\text{exp.}} = 4,22$
Groupe d'espace :	$P2_1/C$
Coefficient d'absorption linéaire :	$\mu = 147,5 \text{ (MoK}\alpha = 0,7107)$

## DETERMINATION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE

Les intensités des différentes réflexions hkl ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique NONIUS CAD 4 pour la radiation  $\text{K}\alpha$  du molybdène jusqu'à une valeur de  $\sin \theta/\lambda < 0,70$ .

La structure a été résolue par une synthèse de Patterson tridimensionnelle qui nous a permis de situer les atomes d'antimoine. Une succession de séries différences de Fourier nous a conduit à localiser successivement l'atome de rubidium et les sept atomes de fluor.

A ce stade, un calcul d'affinement tenant compte de l'agitation thermique isotrope de tous les atomes conduit à une valeur du facteur R de 0,09 pour les 1071 réflexions indépendantes et non nulles utilisées. Un calcul identique où intervient l'agitation thermique anisotrope des atomes fait converger la valeur de R vers 0,05 avec  $R = |\sum F_o - \sum |F_c|| / \sum F_o$ .

Nous avons rassemblé dans le tableau II les positions des atomes ainsi que leurs paramètres thermiques isotropes et anisotropes. Les calculs ont été effectués sur un ordinateur IBM 360/65 à l'aide des programmes DATAP 2, D.R.F., LINUS et DISTAN [7]. Nous avons utilisés les facteurs de diffusion de DOYLE et TURNER [8] pour le calcul des  $F_o$ . Les valeurs des facteurs de structure calculés et observés sont disponibles au Laboratoire des Acides Minéraux.

TABLEAU II

Paramètres finaux pour  $\text{RbSb}_2\text{F}_7$ . 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	$\beta(\text{\AA}^2)$
Sb(1)	0,2170(1)	0,2649(2)	0,2181(1)	1,35(5)
Sb(2)	0,5824(1)	0,2043(2)	0,6566(2)	1,54(5)
Rb	0,8877(2)	0,2354(3)	0,0698(3)	2,03(6)
F(1)	0,104 (1)	0,048 (2)	0,178 (1)	2,1 (4)
F(2)	0,093 (1)	0,059 (2)	0,632 (2)	2,3 (4)
F(3)	0,691 (1)	0,037 (2)	0,596 (1)	1,7 (3)
F(4)	0,493 (1)	0,069 (2)	0,343 (2)	3,3 (5)
F(5)	0,712 (1)	0,087 (2)	0,211 (2)	2,5 (4)
F(6)	0,649 (1)	0,121 (2)	0,864 (2)	2,3 (4)
F(7)	0,172 (1)	0,201 (2)	0,911 (2)	2,3 (4)

(Continue à la page suivante)

Tableau II (suite)

Atomes	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Sb(1)	0,0089	0,0099	0,0143	0,0001	0,0146	-0,0011
Sb(2)	0,0081	0,0125	0,0197	-0,0005	0,0094	0,0016
Rb	0,011	0,015	0,029	-0,007	0,029	-0,002
F(1)	0,010	0,021	0,025	-0,011	0,006	0,002
F(2)	0,013	0,021	0,024	-0,011	0,021	-0,008
F(3)	0,008	0,018	0,017	0,006	0,010	-0,003
F(4)	0,010	0,050	0,040	-0,028	0,011	0,015
F(5)	0,011	0,028	0,043	0,027	0,037	0,041
F(6)	0,014	0,024	0,022	0,011	0,002	-0,002
F(7)	0,020	0,023	0,020	-0,023	0,053	-0,008

## DESCRIPTION ET DISCUSSION DE LA STRUCTURE

Il existe deux familles d'atomes d'antimoine qui présentent des environnements légèrement différents. Cependant, Sb(1) et Sb(2) sont tous deux entourés par 6 atomes de fluor, comme ceci est également le cas pour l'antimoine dans  $SbF_3$  [9] ou dans la majorité des fluoroantimonates alcalins étudiés [1]. Trois des liaisons SbF sont courtes et trois sont longues.

L'ensemble des distances SbF et des principaux angles F-Sb-F sont rassemblés dans le tableau III.

TABLEAU III

Distances (Å) Sb-F et angles (°) F-Sb-F dans  $RbSb_2F_7$ .

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

$Sb^I(1)-F^{IV}(7)$	1,93(2)	$Sb^I(2)-F^I(3)$	1,91(1)
$Sb^I(1)-F^{IV}(2)$	1,96(1)	$Sb^I(2)-F^I(6)$	1,93(2)
$Sb^I(1)-F^I(1)$	1,99(1)	$Sb^I(2)-F^{II}(4)$	2,03(1)
$Sb^I(1)-F^{III}(5)$	2,33(1)	$Sb^I(2)-F^{IV}(5)$	2,12(1)
$Sb^I(1)-F^{II}(3)$	2,69(1)	$Sb^I(2)-F^{IV}(4)$	2,65(1)
$Sb^I(1)-F^I(7)$	2,70(2)	$Sb^I(2)-F^I(4)$	2,92(2)

(Continue sur la page de droite)

Tableau III (suite)

$F^I(1)-Sb^I(1)-F^{IV}(2)$	82,9(5)	$F^I(3)-Sb^I(2)-F^I(4)$	73,0(4)
$F^I(1)-Sb^I(1)-F^{II}(3)$	77,1(5)	$F^I(3)-Sb^I(2)-F^{II}(4)$	81,6(5)
$F^I(1)-Sb^I(1)-F^{III}(5)$	156,4(5)	$F^I(3)-Sb^I(2)-F^{IV}(4)$	157,0(4)
$F^I(1)-Sb^I(1)-F^I(7)$	73,8(6)	$F^I(3)-Sb^I(2)-F^{IV}(5)$	82,9(5)
$F^I(1)-Sb^I(1)-F^{IV}(7)$	84,8(6)	$F^I(3)-Sb^I(2)-F^I(6)$	85,1(5)
$F^{IV}(2)-Sb^I(1)-F^{II}(3)$	151,6(5)	$F^I(4)-Sb^I(2)-F^{II}(4)$	69,3(7)
$F^{IV}(2)-Sb^I(1)-F^{III}(5)$	78,2(5)	$F^I(4)-Sb^I(2)-F^{IV}(4)$	129,9(5)
$F^{IV}(2)-Sb^I(1)-F^I(7)$	73,8(6)	$F^I(4)-Sb^V(2)-F^{IV}(5)$	122,7(5)
$F^{IV}(2)-Sb^I(1)-F^{IV}(7)$	85,3(6)	$F^I(4)-Sb^I(2)-F^I(6)$	145,6(5)
$F^{II}(3)-Sb^I(1)-F^{III}(5)$	114,6(5)	$F^{II}(4)-Sb^I(2)-F^{IV}(4)$	103,7(3)
$F^{II}(3)-Sb^I(1)-F^I(7)$	118,5(4)	$F^{II}(4)-Sb^I(2)-F^{IV}(5)$	156,1(6)
$F^{II}(3)-Sb^I(1)-F^{IV}(7)$	73,1(5)	$F^{II}(4)-Sb^I(2)-F^I(6)$	81,7(6)
$F^{III}(5)-Sb^I(1)-F^I(7)$	113,6(5)	$F^{IV}(4)-Sb^I(2)-F^{IV}(5)$	84,3(5)
$F^{III}(5)-Sb^I(1)-F^{IV}(7)$	79,8(6)	$F^{IV}(4)-Sb^I(2)-F^I(6)$	73,7(5)
$F^I(7)-Sb^I(1)-F^{IV}(7)$	151,4(6)	$F^{IV}(5)-Sb^I(2)-F^{IV}(6)$	79,0(6)

I : (x,y,z)    II : ( $\bar{x},\bar{y},\bar{z}$ )    III : ( $\bar{x},1/2+y,1/2-z$ )    IV : (x,1/2-y,1/2+z)

A la différence de  $SbF_3$  où les distances Sb-F sont voisines 3 à 3 (1,95 Å et 2,60 Å), les atomes Sb(1) et Sb(2) dans  $RbSb_2F_7$  présentent des liaisons secondaires de longueurs très différentes ; l'une des trois liaisons longues se renforce alors que les deux autres s'allongent. Les deux atomes d'antimoine présentent alors des géométries intermédiaires entre celles de l'octaèdre monocappé  $AX_6E$  idéal de  $SbF_3$  et la bipyramide trigonale  $AX_4E$  observée avec l'atome Sb(1) de  $KSb_2F_7$  [5] ou dans  $NaSbF_4$  [10]. Nous avons schématisé sur la figure 1 les environnements des deux atomes d'antimoine dans  $RbSb_2F_7$ . Ces deux géométries s'inscrivent dans le mécanisme d'évolution de la coordination 7 ( $AX_6E$ ) vers la coordination 6 ( $AX_4E$ ) que nous avons décrit par ailleurs [1].

Sb(1) présente une géométrie plus proche de celle de l'octaèdre monocapé que Sb(2) qui montre un fort caractère de bipyramide à base triangulaire

Si l'on ne considère que les quatre liaisons Sb-F les plus courtes autour des 2 atomes d'antimoine on distingue l'entité  $Sb_2F_7$  formée de deux motifs  $SbF_3$  reliés par le pont Sb-F(5)-Sb court et asymétrique (2,12 et 2,33 Å). Ces motifs  $Sb_2F_7$  sont liés par l'intermédiaire de ponts fluor longs et asymétriques de deux sortes, les atomes F(3) et F(7) étant à l'origine de ponts simples, les atomes F(4) étant engagés dans les liaisons de pont bifurqué sur 3 atomes Sb(2).

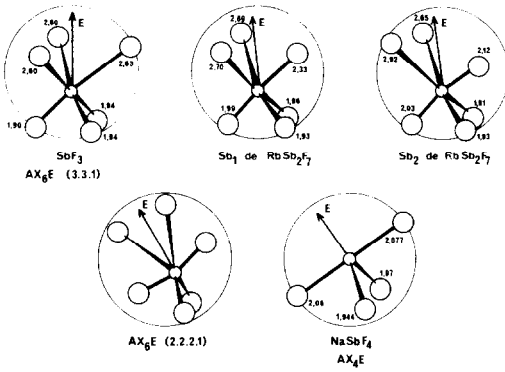


Fig. 1 - Environnement des antimoines de  $\text{RbSb}_2\text{F}_7$  comparés aux modèles idéaux.

La somme de ces associations entre motifs  $\text{Sb}_2\text{F}_7$  conduit à obtenir un polymère  $(\text{Sb}_2\text{F}_7)_x^{X-}$  formé de 4 couches parallèles au plan b,c. L'épaisseur de ces quatre couches correspond au paramètre a de la maille. La cohésion entre les couches anioniques dans la structure est assurée par le polyèdre de coordination du cation rubidium. Cette description est illustrée par la projection de la structure sur le plan a,c, que nous avons représenté ici-après dans la figure 2.

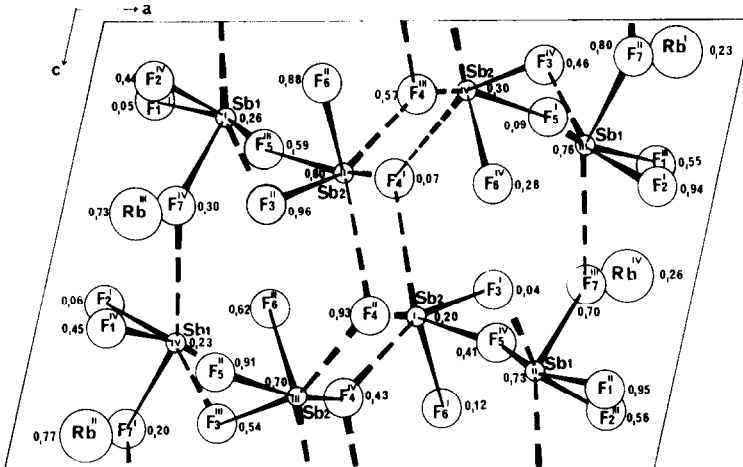


Fig. 2 - Projection de la structure sur le plan ac.

Il est intéressant de comparer les structures de  $\text{CsSb}_2\text{F}_7$  [4],  $\text{RbSb}_2\text{F}_7$  et  $\text{KSb}_2\text{F}_7$  [5]. Nous avons représenté les entités  $\text{Sb}_2\text{F}_7$  telles qu'elles apparaissent dans ces trois composés sur la figure 3.

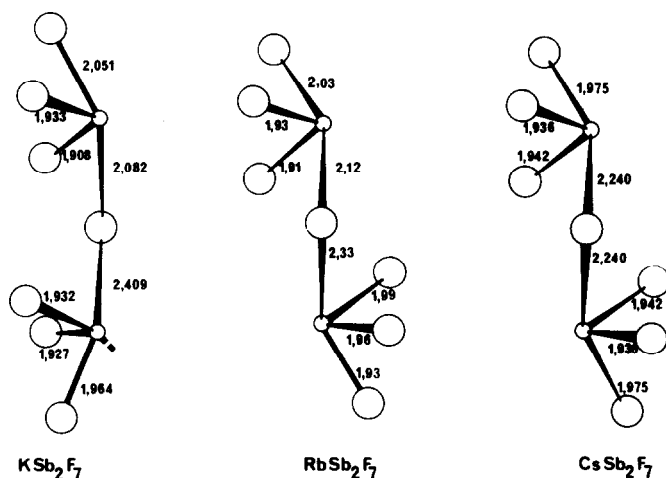


Fig. 3 - Entités  $\text{Sb}_2\text{F}_7$  dans les divers heptafluorodiantimonates.

Dans  $\text{CsSb}_2\text{F}_7$  les deux motifs  $\text{SbF}_3$  sont reliés entre eux par l'intermédiaire d'un pont  $\text{Sb-F-Sb}$  symétrique avec deux distances de 2,24 Å, dans  $\text{RbSb}_2\text{F}_7$  le pont  $\text{Sb-F-Sb}$  prend un caractère asymétrique qui augmente dans  $\text{KSb}_2\text{F}_7$  où il n'est plus correct de parler d'entité  $\text{Sb}_2\text{F}_7$ , mais où existe une chaîne constituée de motifs  $\text{SbF}_4$  reliés entre eux par des entités  $\text{SbF}_3$ . Le caractère de polymère croît donc de  $\text{CsSb}_2\text{F}_7$  à  $\text{KSb}_2\text{F}_7$  ceci s'accompagne d'une différenciation de plus en plus nette au niveau des deux atomes d'antimoine de l'entité  $\text{Sb}_2\text{F}_7$  lors de l'évolution  $\text{Cs} \rightarrow \text{K}$ . Dans  $\text{CsSb}_2\text{F}_7$  il n'existe qu'une famille cristallographique d'atomes d'antimoine, ceci n'est plus vrai dans  $\text{RbSb}_2\text{F}_7$  et dans  $\text{KSb}_2\text{F}_7$ . A partir de la structure intermédiaire entre l'octaèdre monocapé idéal et la bipyramide trigonale que présente l'atome d'antimoine dans  $\text{CsSb}_2\text{F}_7$  l'un des deux atomes voit sa géométrie se rapprocher de la bipyramide à base triangulaire, inversement l'autre tend vers l'octaèdre monocapé ce processus qui apparaît dans  $\text{RbSb}_2\text{F}_7$  s'accroît avec  $\text{KSb}_2\text{F}_7$ .

Nous avons schématisé le mécanisme de polymérisation dans la figure 4 un cation volumineux favorise la présence de l'entité  $\text{Sb}_2\text{F}_7^-$ ; avec la diminution du volume de cation apparaît au contraire le polymère  $(\text{Sb}_2\text{F}_7)_x^{x-}$  où l'on

distingue des entités  $\text{SbF}_4^-$  reliées entre elles par des motifs  $\text{SbF}_3$  de plus en plus faiblement retenus. Il est possible d'établir une relation entre ce phénomène et la non existence de  $\text{NaSb}_2\text{F}_7$  et à fortiori de  $\text{LiSb}_2\text{F}_7$  (en ce qui concerne  $\text{NaSb}_2\text{F}_7$  signalé par Kharitonov [11] nous avons pu montrer qu'il s'agissait en fait de  $\text{NaSb}_3\text{F}_{10}$  [12]). Dans ces deux sels le volume du cation diminue fortement et si l'on continue le mécanisme l'entité  $\text{SbF}_3$  dans les chaînes  $(\text{Sb}_2\text{F}_7)_x^-$  n'est plus retenue les liaisons qui les associent aux  $\text{SbF}_4^-$  étant trop faibles et c'est alors un mélange de  $\text{NaSbF}_4$  et de  $\text{NaSb}_3\text{F}_{10}$  qui est obtenu.

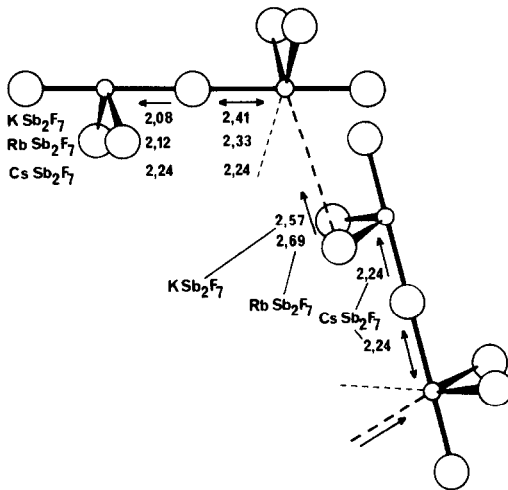


Fig. 4 - Mécanisme de polymérisation dans les heptafluorodiantimonates.

## CONCLUSION

L'étude structurale de  $\text{RbSb}_2\text{F}_7$  a permis de préciser l'influence du cation sur l'existence ou la non existence de l'entité  $\text{Sb}_2\text{F}_7$  dans les heptafluorodiantimonates alcalins.  $\text{RbSb}_2\text{F}_7$  constitue un intermédiaire remarquable dans le processus de polymérisation  $\text{Sb}_2\text{F}_7 \rightarrow \text{SbF}_4 \dots \text{SbF}_3$  ; ceci est particulièrement illustré par les valeurs intermédiaires, trouvées au sein des liaisons  $\text{SbF}$  du pont  $\text{SbF}_3\text{-F-SbF}_3$ , entre le pont symétrique de  $\text{CsSb}_2\text{F}_7$  et totalement asymétrique de  $\text{KSb}_2\text{F}_7$ . Ce mécanisme nous a conduit à proposer une explication à la non existence de  $\text{NaSb}_2\text{F}_7$  et  $\text{LiSb}_2\text{F}_7$ .



## REFERENCES

- 1 R. FOURCADE et G. MASCHERPA, Rev. Chim. Miné. 15 (1978) 295.
- 2 N. HABIBI, B. DUCOURANT, R. FOURCADE et G. MASCHERPA, Bull. Soc. Chim. 11 (1974) 2320.
- 3 A. BYSTRÖM et K.A. WILHELMI, Arkiv. Kemi 3 (1951) 373.
- 4 R.R. RYAN, S.H. MASTIN et A.C. LARSON, Inorg. Chem. 10(12) (1971) 2793.
- 5 S.H. MASTIN et R.R. RYAN, Inorg. Chem. 10(8) (1971) 1757.
- 6 R.J. GILLESPIE et R. NYHOLM, Quart. Rev. Chem. Soc. 11 (1957) 339.
- 7 Les programmes DATAP2 (P. Coppens, L. Leiserowitz et D. Rabinovitch), D.R.F. (A. Zalkin), LINUS (P. Coppens et W.C. Hamilton) et DISTAN (A. Zalkin) ont été adaptés par E. PHILIPPOT.
- 8 P.A. DOYLE et P.S. TURNER, Acta Cryst. A24 (1968) 390.
- 9 A.J. EDWARDS, J. Chem. Soc. A (1970) 2751.
- 10 N. HABIBI, B. BONNET et B. DUCOURANT, J. Fluor. Chem. 12 (1978) 237.
- 11 Y.Y. KHARITONOV, R.L. DAVIDOVICH, V.I. KOSTIN, L.A. ZEMNUKHOVA et V.I. SERGIENKO, Russ. J. Inorg. Chem. 17(5) (1972) 682.
- 12 B. DUCOURANT, B. BONNET, R. FOURCADE et G. MASCHERPA, Bull. Soc. Chim. 7-8 (1975) 1471.