

Received: May 25, 1980

## STRUCTURE CRISTALLINE ET MOLECULAIRE DE $\text{KSbF}_3\text{NO}_3$ .

M. BOURGAULT, B. DUCOURANT, D. MASCHERPA-CORRAL 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 molecular addition compound  $\text{KSbF}_3\text{NO}_3$  has been isolated from the  $\text{SbF}_3\text{-KNO}_3$  system. Its structure has been determined from X-ray single crystal data in the space group  $\text{Pbca}$ . The final R factor is 0.044. The compound consists of  $[\text{SbF}_3\text{NO}_3]_x^{x-}$  anions, which form double layers of linked  $\text{SbF}_3(\text{NO}_3)_3$  monocapped octahedra, perpendicular to the z axis. The infrared and Raman spectra are correlated with the structural results.

### RESUME

Le composé d'addition moléculaire  $\text{K SbF}_3\text{NO}_3$  a été isolé dans le système  $\text{SbF}_3\text{-KNO}_3$ . Sa structure a été résolue sur monocristal par diffraction des rayons X dans le groupe d'espace  $\text{Pbca}$ . Le facteur R terminal est de 0,044. Ce composé est constitué d'anions  $[\text{SbF}_3\text{NO}_3]_x^{x-}$  formant des doubles couches d'octaèdres monocapés  $\text{SbF}_3(\text{NO}_3)_3$ , perpendiculaires à l'axe z. Les spectres de vibration infrarouge et Raman sont interprétés en corrélation avec les résultats structuraux.

### INTRODUCTION

Le caractère acide de Lewis des éléments p au degré d'oxydation N-2 est illustré par leur aptitude à fixer des ions halogénures. Parmi ceux-ci, l'antimoine III a fait l'objet de nombreuses études au laboratoire ; la réactivité du trifluorure d'antimoine et des halogénures alcalins a été particulièrement étudiée (fluorures 1, 2 et références citées, autres halogénures 3 et références citées). La littérature signale également des composés dans lesquels l'oxygène se complexe sur  $\text{SbF}_3$  et notamment dans  $\text{SbF}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}_2$  (4) ;  $\text{SbF}_3(\text{CH}_3\text{OC}_5\text{H}_4\text{NO})_2\text{H}_2\text{O}$  (5) ;  $(\text{NH}_2)_2\text{CO SbF}_3$  (6) ou  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{SbF}_3)_2$  (7). Dans ces deux derniers composés il a été mis en évidence des interactions électrostatiques.

ques  $\pi \leftrightarrow E$  entre la densité  $\pi$  des doubles liaisons  $C=O$  et la paire électronique libre  $E$  de  $Sb^{III}$ . Ce phénomène existe également dans  $(NH_4)_3 SbF_3(NO_3)_3$  dont la structure vient d'être décrite (8) et où apparaît l'octaèdre monocapé déformé et isolé  $[SbF_3(NO_3)_3]^{3-}$ . La structure de  $K SbF_3NO_3$  que nous présentons ici s'inscrit dans le contexte général de l'étude des composés de coordination entre le trifluorure d'antimoine et des entités oxygénées à liaison  $\pi$ .

#### PARTIE EXPERIMENTALE

$K SbF_3NO_3$  est obtenu par recristallisation à température ambiante d'un mélange 1.1 entre le trifluorure d'antimoine et le nitrate de potassium préalablement dissouts dans une solution aqueuse très diluée d'acide nitrique. Des essais effectués en l'absence d' $HNO_3$  conduisent à la précipitation de cristaux très fortement désordonnés.  $K SbF_3NO_3$  cristallise sous la forme de grosses plaquettes ( $1\text{ cm}^2$  facilement) incolores. Le trifluorure utilisé doit être exempt de toute trace de  $HF$ , ou ce sont  $K_3Sb_2F_7(NO_3)_2$  et  $K_4Sb_2F_7(NO_3)_3$  qui précipitent ; ces deux composés ont été récemment isolés (9) et la structure du premier a été décrite (9).

Une étude radiocristallographique préliminaire nous a permis de préciser les paramètres de la maille cristalline, le groupe d'espace ; la mesure de la masse volumique nous a alors permis de calculer le nombre de motifs for-

TABLEAU I

Données radiocristallographiques relatives à  $KNO_3SbF_3$ .

---

Maille orthorhombique avec :	$a = 7,911(2) \overset{\circ}{\text{Å}}$
	$b = 7,861(1) \overset{\circ}{\text{Å}}$
	$c = 18,092(3) \overset{\circ}{\text{Å}}$
	$V = 1125,1 \overset{\circ}{\text{Å}}^3$
	$Z = 8$
Masse Molaire :	279,85
Masse volumique en $g/cm^3$ à $20^\circ C$ :	$\rho_{calc.} = 3,304$
	$\rho_{exp.} = 3,29$
Groupe d'espace :	Pbca
Positions équivalentes générales :	$\pm (x, y, z) \text{ (I) (V)}$
	$\pm (1/2+x, 1/2-y, \bar{z}) \text{ (II) (VI)}$
	$\pm (\bar{x}, 1/2+y, 1/2-z) \text{ (III) (VII)}$
	$\pm (1/2-x, \bar{y}, 1/2+z) \text{ (IV) (VIII)}$
Coefficient d'absorption linéaire :	$\mu = 56,86 \text{ cm}^{-1} \text{ (}\lambda = 0,7107 \overset{\circ}{\text{Å}}, \text{ MoK}\alpha\text{)}$

---

TABLEAU II

Indexation du diagramme de rayons X sur poudres de  $\text{KNO}_3\text{SbF}_3$ .

h k l	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	I	h k l	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	I
0 0 2	9,025	9,0460	f	1 1 5	3,035	3,0353	m
1 0 2	5,956	5,9550	tf	0 0 6	3,019	3,0153	f
1 1 1	5,310	5,3288	F	2 0 4	2,979	2,9775	m
1 1 2	4,746	4,7467	tf	1 0 6	2,825	2,8176	f
0 0 4	4,516	4,5230	TF	2 2 1	2,757	2,7555	tf
1 1 3	4,096	4,0942	f	0 2 5	} 2,655	} 2,6621	} F
2 0 0	3,955	3,9555	f	1 1 6			
0 2 0	} 3,929	} 3,9305	} f	3 0 0	2,648	2,6370	m
1 0 4				} 3,9265	3 0 2	} 2,535	} 2,5316
0 2 1	3,847	3,8409	f	2 2 3	} 2,5307		
2 1 0	3,537	3,5334	f	3 1 1	2,478	2,4766	f
2 1 1	3,471	3,4679	f	1 3 2	2,399	2,3984	f
0 2 3	3,290	3,2929	F	0 2 6	2,393	2,3924	m
1 2 3	3,040	3,0400	m	2 2 4	2,378	2,3734	m

mulaires par maille. Nous avons rassemblé dans le tableau I l'ensemble des données. Les 8 positions équivalentes ont été repérées par les chiffres I à VIII.

Nous avons reporté dans le tableau II l'indexation des différentes raies des diffractogrammes de poudres ainsi que leurs intensités.

Les mesures d'intensité des différents plans de diffraction ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre automatique à compteur Nonius CAD 4 en utilisant le rayonnement  $K\alpha$  du molybdène jusqu'à une valeur de  $\sin \theta/\lambda \approx 0,70$ . Les 1179 réflexions non nulles mesurées ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Le calcul d'une fonction de Patterson tridimensionnelle nous a alors permis de situer l'atome d'antimoine. En utilisant ensuite la méthode de l'atome lourd nous avons pu situer tous les autres atomes à l'aide du calcul de séries différences de Fourier. Un calcul d'affinement tenant compte de tous les atomes et de leur agitation thermique isotrope conduit à une valeur du facteur  $R = 0,069$  avec

$$R = \frac{\sum |KF_0 - |F_c||}{\sum KF_0} \quad \text{où } K = \frac{\sum |F_c|}{\sum F_0}$$

Un calcul identique tenant compte de l'agitation thermique anisotrope abaisse cette valeur à :

$$R = 0,044$$

Les calculs ont été effectués sur un ordinateur IBM 360/65 à l'aide de programmes appropriés (10). Les facteurs de diffusion atomique de Doyle et Turner (11) ont été utilisés pour le calcul des  $F_0$ . Les valeurs des facteurs de structure calculés et observés sont disponibles au laboratoire des Acides Minéraux.

Nous avons rassemblé dans le tableau III les positions atomiques ainsi que les paramètres d'agitation thermique.

#### DESCRIPTION ET DISCUSSION DE LA STRUCTURE

Nous avons schématisé sur la figure 1 la projection de la structure sur le plan 010. Sur cette figure, les liaisons courtes sont représentées par des traits pleins, les liaisons longues par des traits tirets. On distingue des entités  $SbF_3$  enserrant les ions nitrates, des liaisons longues Sb-O reliant les molécules de trifluorure d'antimoine aux ions nitrates.

Chaque  $NO_3^-$  est relié à trois molécules de  $SbF_3$ , mais les trois atomes d'oxygène n'ont pas une situation identique par rapport à l'antimoine : O(2) n'est pas lié, O(1) échange une liaison longue et O(3) est en interaction avec deux atomes d'antimoine. La coordination de l'ion nitrate sur l'antimoine ne modifie pas sensiblement la géométrie de  $NO_3^-$  malgré la différence des environnements des atomes O(1), O(2) et O(3) (Tableau IV).

L'ensemble ainsi formé constitue une double couche anionique de formule  $(SbF_3NO_3)_x^-$  parallèle au plan 001. La cohésion entre les différentes couches est assurée par les polyèdres de coordination des ions  $K^+$  qui sont de forme quelconque, toutes les distances K-F et K-O étant supérieures à la somme des rayons ioniques. Nous avons rassemblé dans le tableau IV les différentes distances K-F et K-O.

Si l'on étudie la coordination de l'antimoine III analysée suivant la méthode décrite par l'un de nous (1), on retrouve la coordination 7, avec trois liaisons Sb-F courtes inférieures à 2 Å et trois liaisons Sb-O longues (Tableau IV) suivant la géométrie de l'octaèdre monocapé 3.3.1 qui est souvent rencontrée dans les fluoroantimonates alcalins (1) ou les halogénofluoroantimonates de potassium et d'ammonium (3). Par rapport à l'octaèdre monocapé idéal de  $SbF_3$  (12) que nous avons représenté sur la figure 2, on observe des déformations au niveau des liaisons longues. La géométrie observée s'inscrit dans le

TABLEAU III

Paramètres finaux pour  $\text{KNO}_3\text{SbF}_3$ . Le facteur de température anisotrope est de la forme :  $\exp[-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + k^2b^2U_{22} + l^2c^2U_{33} + hka^*b^*U_{12} + hla^*c^*U_{13} + klb^*c^*U_{23})]$ .

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

Atomes	x/a	y/b	z/c	B(Å <sup>2</sup> )
Sb <sup>I</sup>	0,55298(7)	0,07074(7)	0,39221(3)	1,91(2)
K <sup>I</sup>	0,4261 (3)	0,5707 (3)	0,3160 (1)	2,50(4)
F(1 <sup>I</sup> )	0,464 (1)	-0,0883 (8)	0,3175 (4)	3,6 (2)
F(2 <sup>I</sup> )	0,4124 (8)	0,2311 (9)	0,3400 (3)	3,3 (2)
F(3 <sup>I</sup> )	0,7283 (9)	0,1150 (8)	0,3202 (4)	3,3 (2)
O(1 <sup>I</sup> )	0,733 (1)	0,473 (1)	0,5390 (4)	3,1 (2)
O(2 <sup>I</sup> )	0,531 (1)	0,289 (1)	0,5321 (4)	3,3 (2)
O(3 <sup>I</sup> )	0,678 (1)	0,348 (1)	0,4359 (4)	3,0 (1)
N <sup>I</sup>	0,649 (1)	0,369 (1)	0,5033 (5)	2,3 (2)

Atomes	U <sub>11</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Sb <sup>I</sup>	0,0271	0,0213	0,0242	0,0003	0,0010	-0,0038
K <sup>I</sup>	0,040	0,025	0,031	0,0005	0,0072	0,0058
F(1 <sup>I</sup> )	0,075	0,030	0,036	-0,026	0,004	0,006
F(2 <sup>I</sup> )	0,041	0,030	0,060	-0,003	0,038	-0,024
F(3 <sup>I</sup> )	0,042	0,045	0,041	-0,008	-0,023	-0,009
O(1 <sup>I</sup> )	0,038	0,041	0,043	-0,012	0,009	0,017
O(2 <sup>I</sup> )	0,053	0,034	0,045	-0,019	-0,035	-0,003
O(3 <sup>I</sup> )	0,047	0,044	0,028	-0,032	-0,016	0,013
N <sup>I</sup>	0,025	0,023	0,033	-0,006	0,0004	-0,003

TABLEAU IV

Principales distances ( $\text{\AA}$ ) et angles ( $^\circ$ ) dans  $\text{KNO}_3\text{SbF}_3$ .  
 (Les écarts-types relatifs aux derniers chiffres significatifs sont donnés  
 entre parenthèses).

<u>Environnement de l'atome d'antimoine</u>			
	$\text{Sb}^{\text{I}}-\text{F}(2^{\text{I}})$	1,927(7)	
	$\text{Sb}^{\text{I}}-\text{F}(3^{\text{I}})$	1,933(7)	
	$\text{Sb}^{\text{I}}-\text{F}(1^{\text{I}})$	1,971(7)	
	$\text{Sb}^{\text{I}}-\text{O}(3^{\text{I}})$	2,517(8)	
	$\text{Sb}^{\text{I}}-\text{O}(1^{\text{II}})$	2,841(8)	
	$\text{Sb}^{\text{I}}-\text{O}(3^{\text{VI}})$	2,866(8)	
$\text{F}(2^{\text{I}})-\text{Sb}^{\text{I}}-\text{F}(3^{\text{I}})$	88,1(3)	$\text{F}(3^{\text{I}})-\text{Sb}^{\text{I}}-\text{O}(3^{\text{VI}})$	76,4(3)
$\text{F}(2^{\text{I}})-\text{Sb}^{\text{I}}-\text{F}(1^{\text{I}})$	82,7(3)	$\text{F}(1^{\text{I}})-\text{Sb}^{\text{I}}-\text{O}(3^{\text{I}})$	154,8(3)
$\text{F}(2^{\text{I}})-\text{Sb}^{\text{I}}-\text{O}(3^{\text{I}})$	79,5(3)	$\text{F}(1^{\text{I}})-\text{Sb}^{\text{I}}-\text{O}(1^{\text{II}})$	84,5(3)
$\text{F}(2^{\text{I}})-\text{Sb}^{\text{I}}-\text{O}(1^{\text{II}})$	77,2(3)	$\text{F}(1^{\text{I}})-\text{Sb}^{\text{I}}-\text{O}(3^{\text{VI}})$	93,7(2)
$\text{F}(2^{\text{I}})-\text{Sb}^{\text{I}}-\text{O}(3^{\text{VI}})$	164,4(3)	$\text{O}(3^{\text{I}})-\text{Sb}^{\text{I}}-\text{O}(1^{\text{II}})$	108,7(2)
$\text{F}(3^{\text{I}})-\text{Sb}^{\text{I}}-\text{F}(1^{\text{I}})$	84,9(3)	$\text{O}(3^{\text{I}})-\text{Sb}^{\text{I}}-\text{O}(3^{\text{VI}})$	98,6(1)
$\text{F}(3^{\text{I}})-\text{Sb}^{\text{I}}-\text{O}(3^{\text{I}})$	76,8(3)	$\text{O}(1^{\text{I}})-\text{Sb}^{\text{I}}-\text{O}(3^{\text{VI}})$	117,6(2)
$\text{F}(3^{\text{I}})-\text{Sb}^{\text{I}}-\text{O}(1^{\text{II}})$	162,8(3)		

Motif  $\text{NO}_3^-$

$\text{N}^{\text{I}}-\text{O}(1^{\text{I}})$	1,24(1)	$\text{O}(1^{\text{I}})-\text{N}^{\text{I}}-\text{O}(2^{\text{I}})$	121,3(9)
$\text{N}^{\text{I}}-\text{O}(2^{\text{I}})$	1,24(1)	$\text{O}(1^{\text{I}})-\text{N}^{\text{I}}-\text{O}(3^{\text{II}})$	119,9(8)
$\text{N}^{\text{I}}-\text{O}(3^{\text{II}})$	1,25(1)	$\text{O}(2^{\text{I}})-\text{N}^{\text{I}}-\text{O}(3^{\text{I}})$	118,8(8)

(continue sur la page de droite)



mécanisme d'évolution de la coordination 7 à la coordination 5 telle qu'elle est observée dans  $\text{NaSbF}_4$  (13). La paire électronique libre E de  $\text{Sb}^{\text{III}}$  occupe alors une position intermédiaire entre la position 1 de l'octaèdre monocapé 3.3.1, tel qu'il a été décrit par R.J. Gillespie (14), et la position équatoriale de la bipyramide à base triangulaire  $\text{SbF}_4\text{E}^-$ .

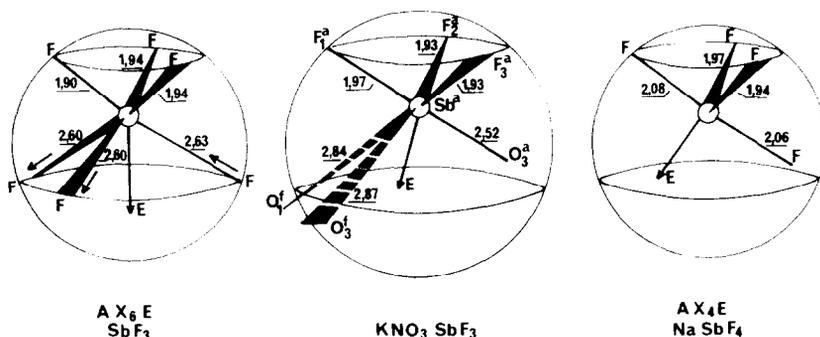


Fig. 2. Environnement de l'atome d'antimoine de  $\text{KSbF}_3\text{NO}_3$ .

Dans  $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{F}_6(\text{NO}_3)_3\text{RbNO}_3$  (15) et dans  $(\text{NH}_4)_3\text{SbF}_3(\text{NO}_3)_3$  (8), on observe également des octaèdres monocapés  $\text{SbF}_3(\text{NO}_3)_3\text{E}$  déformés, dans le sel d'ammonium l'octaèdre 3.3.1 est isolé et les déformations sont imputables aux répulsions  $\text{E} \leftrightarrow \pi$ .

La spectroscopie de vibration étant plus à même de préciser la géométrie de l'ion nitrate, nous avons enregistré les spectres de diffusion Raman et de vibration infrarouge de  $\text{KSbF}_3\text{NO}_3$ .

#### ETUDE PAR SPECTROSCOPIE DE VIBRATION DE $\text{KSbF}_3\text{NO}_3$

Les spectres IR et Raman de  $\text{KSbF}_3\text{NO}_3$  sont reportés sur la figure 3 avec les attributions des bandes et raies. L'activité Raman de la vibration de valence 'hors du plan' ainsi que celle de vibration de valence symétrique en infrarouge illustre la perte de symétrie  $\text{D}_{3h}$  de l'ion nitrate. Les raies et bandes observées sont dédoublées car chaque vibration peut s'effectuer en phase ou hors de phase par rapport au centre de symétrie du cristal. Cet effet est très sensible sur les vibrations de valence antisymétriques de  $\text{NO}_3^-$  dans la région  $1300\text{ cm}^{-1}$  ainsi que sur la vibration de valence symétrique de l'entité  $\text{SbF}_3$  ( $604\text{-}570\text{ cm}^{-1}$ ). La bande infrarouge de très faible intensité à  $410\text{ cm}^{-1}$

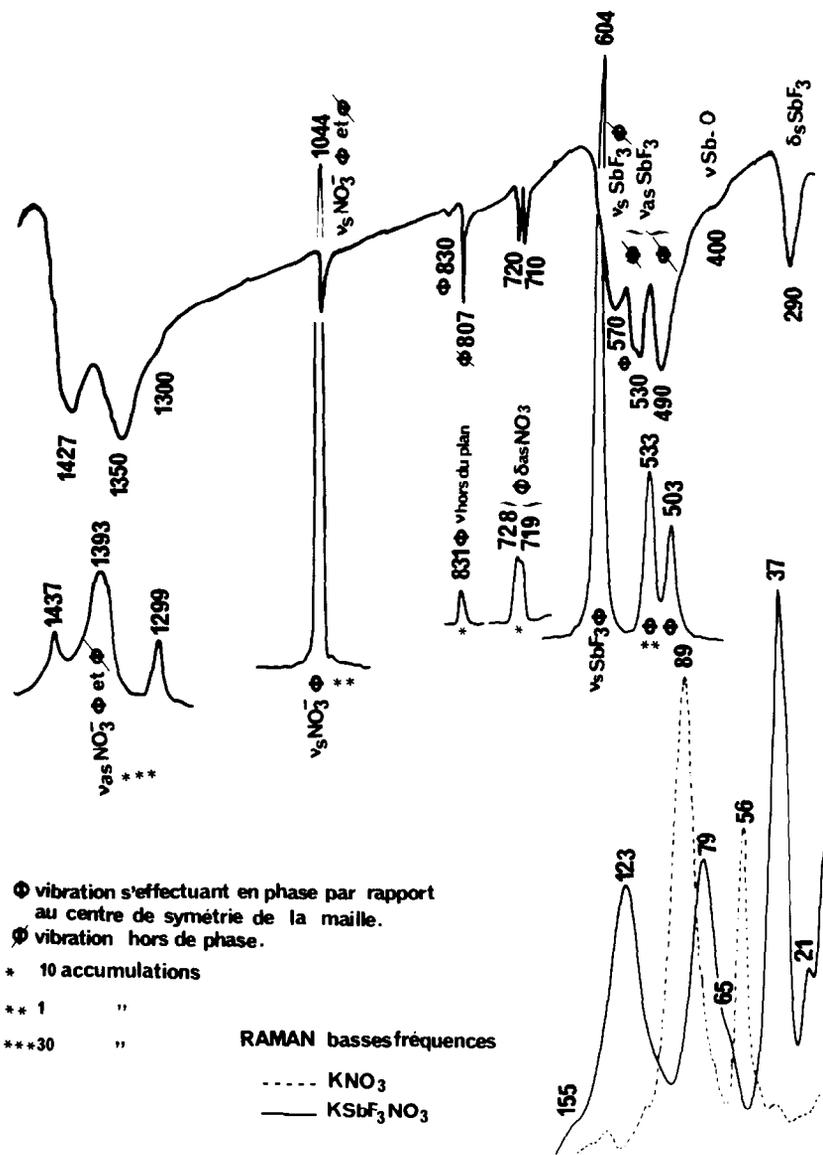


Fig. 3. Spectres de vibration infrarouge et Raman de K SbF<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>.

peut être attribuée à la vibration Sb-O de 2,517 Å car elle présente un aspect comparable à ce qui est observé pour des liaisons Sb-F longues (2) qui existent dans les ponts asymétriques Sb-F...Sb.

Si la complexation ne modifie pas sensiblement les vibrations de valence et de déformation des  $\text{NO}_3^-$ , il n'en est pas de même sur les modes de réseau à très basse fréquence ; ceci apparaît nettement si l'on compare à  $\text{KNO}_3$ , les modes de rotation deviennent, dans  $\text{K SbF}_3\text{NO}_3$ , des modes de torsion au sein de l'espèce  $(\text{SbF}_3\text{NO}_3)_x^{x-}$ . Cette étude spectroscopique sera développée ultérieurement en comparaison avec les spectres des sels isolés dans les systèmes  $\text{SbF}_3\text{MNO}_3$  (M = alcalins,  $\text{NH}_4$ ).

#### REFERENCES

- 1 R. FOURCADE, Thèse, U.S.T.L. Montpellier (1975).
- 2 R. FOURCADE et G. MASCHERPA, Rev. Chim. Miné., 15 (1978) 295.
- 3 B. DUCOURANT, Thèse, U.S.T.L. Montpellier (1979).
- 4 W. HERVERTSON, Ger. Offen., 1,960 (1970) 732.
- 5 J.C. DEWAN, A.J. EDWARDS, J.E. GUERCHASIS et F. PETILLON, J.C.S. Dalton (1975) 2295.
- 6 M. BOURGALT, R. FOURCADE, B. DUCOURANT et G. MASCHERPA, Rev. Chim. Miné., 16 (1979) 151.
- 7 P. ESCANDE, D. TICHIT, B. DUCOURANT, R. FOURCADE et G. MASCHERPA, Ann. Chim. Fr., 3 (1978) 117.
- 8 A.A. UDOVENKO, N.I. SIGULA, L.M. VOLKOVA et R.L. DAVIDOVICH, Koord. Khim., 5(11) (1979) 1711.
- 9 A.A. UDOVENKO, L.M. VOLKOVA, R.L. DAVIDOVICH et L.A. ZEMMKHOVA, Mineral IssT Dalinem Vostoke (1977) 130.
- 10 Les programmes DATAP 2 (P. COPPENS, L. LIPEROWITZ et P. RABINOVITCH), D.R.F. (A. ZALKIN), LINUS (P. COPPENS et W.C. HAMILTON) et DISTAN (A. ZALKIN) ont été adaptés par E. PHILIPPOT.
- 11 P.A. DOYLE et P.S. TURNER, Acta Cryst. A24 (1968) 390.
- 12 A.J. EDWARDS, J. Chem. Soc., A (1970) 2751.
- 13 N. HABIBI, B. BONNET et B. DUCOURANT, J. Fluor. Chem., 12 (1978) 237.
- 14 R.J. GILLESPIE, Molecular Geometry, Van Nostrand Reinhold, London (1972).
- 15 A.A. UDOVENKO, L.M. VOLKOVA et R.L. DAVIDOVICH, Koord Khim., 5(11) (1979) 1