

Received: January 20, 1981

SUR UNE SERIE D'OXYFLUORES DU CHROME VI DE FORMULE $M\text{CrO}_3\text{F}$ OÙ

$M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ et NH_4

W. GRANIER, S. VILMINOT, J.D. VIDAL et L. COT

Laboratoire de Chimie des Matériaux - Equipe de l'ERA 314-ENSCM
8, rue de l'Ecole Normale - 34075 Montpellier Cédex (France)

SUMMARY

The compounds $M\text{CrO}_3\text{F}$, ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ and NH_4) have been prepared, then studied by X-Ray. diffraction - From these results it appears a different occupation of the same crystallographic position by O and F at the top of the tetrahedron CrO_3F^- against M. That means a different reactivity of these compounds and shows the importance of the F atom. The distances Cr-O (1,60 Å) and Cr-F (near of 1,74 Å) are discussed. The CrO_3F^- compounds are compared with SO_3F^- , ClO_4^- , CrO_3Cl^- and PO_2F_2^- compounds.

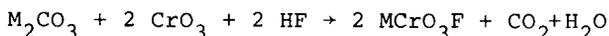
INTRODUCTION

Aucune étude systématique détaillée des sels dérivés de l'anion CrO_3F^- n'a été réalisée. Seuls J.A.A. KETELAAR et al. (1 et 2) en 1938 et 1939 ont résolu, par diffraction des rayons X, les structures de KCrO_3F et CsCrO_3F . Ils montrent que ces deux composés isostructuraux ont une répartition statistique des oxygènes et des fluors sur les sites 16 f du groupe d'espace $I4_1/a$. D'après R.L. CARTER (3) ce phénomène serait responsable de l'élargissement des bandes observées par absorption infrarouge et diffusion Raman.

Dans une étude fondamentale sur le rôle du coordinaat fluor dans les variations structurales et réactionnelles (en particulier sur les propriétés catalytiques) des composés oxyfluorés du Cr^{VI} nous avons précisé la stéréochimie du tétraèdre CrO_3F^- .

I) Préparation et caractérisation cristallographique

Le mode de préparation est le même pour toute la série et est basé sur la réaction :



Par évaporation de la solution, il se forme des monocristaux, colorés en rouge, en forme d'aiguilles (NH_4CrO_3F , $RbCrO_3F$) ou en forme de bipyramide à base carrée ($KCrO_3F$, $CsCrO_3F$).

Le tableau I rassemble les paramètres cristallographiques. Ils sont issus d'une étude par les techniques du monocristal suivie d'un affinement des constantes de maille à partir des diffractogrammes de rayons X sur poudre. Les composés $KCrO_3F$ et $CsCrO_3F$ appartiennent au système quadratique (groupe d'espace $I4_1/a$) alors que NH_4CrO_3F et $RbCrO_3F$ appartiennent au système orthorhombique (groupe d'espace $Pnma$).

Le tableau II rassemble les résultats comparés de quelques phases issues d'anions tétraédriques monovalents et amène les remarques suivantes :

- Pour tous les anions considérés sauf pour CrO_3F^- (cas de $KCrO_3F$) la symétrie de maille semble augmenter avec la dimension de l'alcalin.

- NH_4CrO_3F est isotype avec les fluorosulfates, les perchlorates et les difluorophosphates; il est de type $BaSO_4$.

- $RbCrO_3F$ n'a pas d'équivalent dans le tableau, le rapport $\frac{a}{b} = 1,156$ alors que pour le type $BaSO_4$ $\frac{a}{b}$ est voisin de 1,5.

II) Caractérisations structurales

A) Affinement de la structure de $KCrO_3F$

Un cristal de $KCrO_3F$ de petites dimensions (voisin de $1/10^{\circ}mm$) a été sélectionné et les mesures ont été effectuées à l'aide d'un goniomètre automatique 4 cercles NONIUS CAD 4 en utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$).

Les données ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. 99 plans ont été retenus après avoir éliminé les plans pour lesquels $\frac{\sigma(I)}{I} > 0,3$. Etant donnée la faible dimension du cristal, les corrections d'absorption n'ont pas été effectuées. L'affinement a été conduit à partir des positions de J.A.A. KETELAAR (1) et en utilisant un programme d'affinement à matrice complète, en employant d'abord des coefficients d'agitation thermique isotrope puis anisotrope.

L'indice résiduel final converge vers la valeur $R = 0,02$.

Le tableau III donne les positions finales des atomes K et Cr et les positions occupées statistiquement par les oxygènes et le fluor.

Le tableau IV rassemble les longueurs et angles de liaison dans KCrO_3F .

Cet affinement a permis de préciser les distances interatomiques ainsi que les angles de liaison du tétraèdre CrO_3F^- .

La figure 1 représente la projection de la structure sur le plan ab.

L'atome de chrome est en environnement tétraédrique régulier. Les atomes F et O occupent la même position 16f; ceci implique que les distances autour du chrome sont caractéristiques d'une liaison mixte notée Cr - (O,F).

La longueur de liaison Cr - (O,F) = 1.648 Å est intermédiaire entre les distances Cr - O = 1,579 Å et Cr - F = 1,739 Å de CrO_2F_2 (4).

Dans CrO_2F_2 , la distance O--F = 2.696 Å est voisine de la longueur (O,F) -- (O,F) = 2.68 Å trouvée dans KCrO_3F .

TABLEAU I

Paramètres cristallographiques de $M^I\text{CrO}_3\text{F}$ avec $M^I = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ et NH_4

	KCrO_3F	$\text{NH}_4\text{CrO}_3\text{F}$	RbCrO_3F	CsCrO_3F
a (Å)	5.494 (5)	9.241 (6)	7.964 (6)	5.716 (5)
b (Å)	5.494 (5)	6.080 (5)	6.887 (6)	5.716 (5)
c (Å)	13.027 (7)	7.658 (6)	7.699 (6)	14.469 (8)
V (Å ³)	393.2 (9)	430.3 (4)	422.3 (7)	473 (1)
Z	4	4	4	4
ρ_{mes} (g/cm ³)	2.67 (1)	2.12 (1)	3.22 (1)	3.54 (1)
ρ_{cal} (g/cm ³)	2.70 (3)	2.13 (3)	3.23 (4)	2.56 (3)
Système	Quadratique	Orthorhombique	Orthorhombique	Quadratique
Groupe	$I4_1/a$	Pnma	Pnma	$I4_1/a$

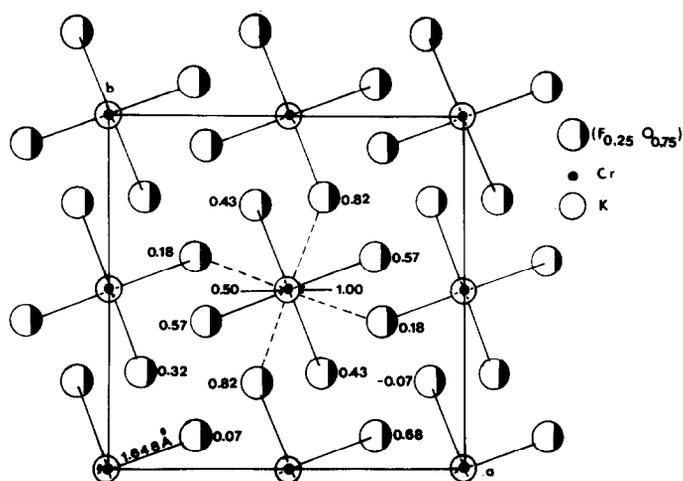
Fig. 1. Projection de la structure de KCrO_3F sur le plan ab

TABLEAU II

Comparaison des divers composés à anions tétraédriques monovalents

	K quad. I4 ₁ /a	NH ₄ ⁺ Ortho. Pnma	Rb ⁺ Ortho. Pnma	Cs ⁺ Quad. I4 ₁ /a
CrO ₃ F ⁻	a = b = 5.494 Å°	a = 9.241 Å°	a = 7.964 Å°	a = b = 5.716 Å°
	c = 13.027 Å°	b = 6.080 Å°	b = 6.887 Å°	c = 14.469 Å°
		c = 7.658 Å°	c = 7.699 Å°	
	Ortho. Pnma	Ortho. Pnma	Ortho. Pnma	Quad I4 ₁ /a
SO ₃ F ⁻	a = 8.57 Å°	a = 8.39 Å°	a = 9.21 Å°	a = b = 5.611 Å°
	b = 5.93 Å°	b = 6.07 Å°	b = 5.80 Å°	
	c = 7.36 Å°	c = 7.32 Å°	c = 7.67 Å°	c = 14.133 Å°
	Ortho. Pnma	Ortho. Pnma	Ortho. Pnma	Ortho. Pnma
ClO ₄ ⁻	a = 8.834 Å°	a = 9.200 Å°	a = 9.269 Å°	a = 9.82 Å°
	b = 5.650 Å°	b = 5.816 Å°	b = 5.816 Å°	b = 6.00 Å°
	c = 7.240 Å°	c = 7.449 Å°	c = 7.490 Å°	c = 7.79 Å°
	Mono P2 ₁ /c	Mono P2 ₁ /c	Mono P2 ₁ /c	Ortho. Pnma
CrO ₃ Cl ⁻	a = 7.79 Å°	a = 7.77 Å°	a = 7.857 Å°	a = 9.928 Å°
	b = 7.50 Å°	b = 7.72 Å°	b = 7.711 Å°	b = 6.043 Å°
	c = 7.80 Å°	c = 7.96 Å°	c = 7.490 Å°	c = 7.79 Å°
	Mono P2 ₁ /c	Mono P2 ₁ /c	Mono P2 ₁ /c	Ortho. Pnma
CrO ₃ Cl ⁻	a = 7.79 Å°	a = 7.77 Å°	a = 7.857 Å°	a = 9.928 Å°
	b = 7.50 Å°	b = 7.72 Å°	b = 7.711 Å°	b = 6.043 Å°
	c = 7.80 Å°	c = 7.96 Å°	c = 8.055 Å°	c = 8.712
	β = 91°20	β = 90°27	β = 90°43	
	Ortho. Pnma	Ortho. Pnma	Ortho. Pnma	Ortho. Pnma
PO ₂ F ₂ ⁻	a = 8.035 Å°	a = 8.127 Å°	a = 8.165 Å°	a = 8.420 Å°
	b = 6.196 Å°	b = 6.453 Å°	b = 6.464 Å°	b = 6.799 Å°
	c = 7.633 Å°	c = 7.943 Å°	c = 7.786 Å°	c = 8.086 Å°

TABLEAU III
Positions atomiques dans KCrO_3F

Atome	Position	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
K	4b	0	0	0.5	0.021 (1)	0.017 (1)	0.0024 (2)	0	0	0
Cr	4a	0	0	0	0.0135 (9)	0.0134 (9)	0.0024 (1)	0	0	0
O,F	16f	0.2310 (9)	0.0871 (8)	0.0717 (3)	0.025 (2)	0.028 (2)	0.0047 (3)	-0.006 (1)	-0.0045 (7)	-0.0002 (1)

TABLEAU IV

Environnement du Chrome et du Potassium dans KCrO_3F

Ce travail		J.A. KETELAAR et al. (1)	
Environnement du Chrome		Environnement du Chrome	
Cr - (O,F)	= 1.648 (5) A°	Cr - (O,F)	= 1.58 A°
4 x(O,F) - Cr - O,F)	= 108°8 (2)	2 x(O,F) --- O,F)	= 2.50 A°
2 x(O,F) - Cr - O,F)	= 110°8 (3)	2 x(O,F) --- O,F)	= 2.62 A°
2 x(O,F) --- O,F)	= 2.679 (8) A°		
4 x(O,F) --- O,F)	= 2.713 (9) A°		
Environnement du Potassium		Environnement du Potassium	
4 x K --- (O,F)	= 2.793 (5) A°	4 x K --- (O,F)	= 2.80 A°
4 x K --- (O,F)	= 2.864 (6) A°	4 x K --- (O,F)	= 2.89 A°

L'environnement du potassium est dodécaédrique comme le montre la figure 2.

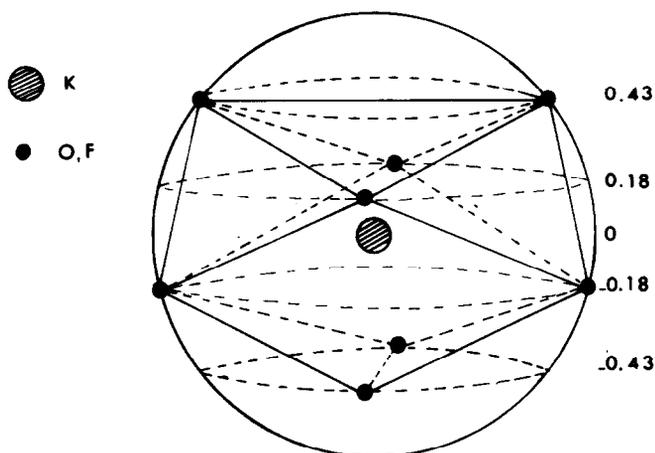


Fig. 2. Environnement de K dans KCrO_3F

B) Résolution de la structure de RbCrO_3F

Une fine aiguille de RbCrO_3F a été sélectionnée : $\varnothing = 0,05$ mm et $l = 0,2$ mm; son axe d'allongement était l'axe C.

La collection des données a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre automatique quatre cercles NONIUS CAD 4 utilisant la radiation $\text{MoK}\alpha$. 706 réflexions indépendantes ont été mesurées pour une valeur de $\sin \theta/\lambda < 0,5$. Après avoir éliminé les plans pour lesquels $\frac{\sigma(I)}{I} > 0,3$, il reste 228 réflexions. Les données ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

Etant donnée la faible dimension du cristal, les corrections d'absorption n'ont pas été effectuées. La structure a été résolue à l'aide d'une synthèse de Patterson tridimensionnelle qui nous a permis de déterminer les positions des atomes de rubidium et de chrome (positions particulières 4 c).

Après affinement de ces positions, une synthèse différence de Fourier met en évidence 3 pics d'intensités voisines, 2 en positions particulières 4 c (notées 1 et 2) et une en position générale 8 d (notée 3).

Un calcul des distances entre l'atome de chrome et les 3 positions montre que $Cr - 3 > Cr - 1$ et $Cr - 2$. Nous avons donc considéré que la position 3 devait être occupée par l'atome de fluor et comme il s'agit d'une position générale, il est apparu nécessaire de répartir l'oxygène et l'fluor sur cette position. De plus dans ces conditions, les facteurs d'agitation thermique sont compatibles avec cette distribution.

Après trois cycles d'affinement, en utilisant des facteurs de température anisotropes, le facteur R converge vers 0.056.

Le tableau V indique les positions atomiques finales.

Le tableau VI rassemble les longueurs et angles entre les atomes.

On note deux longueurs de liaison ($Cr - O$) de 1.60 et 1.59 Å° valeurs proches de celles trouvées en positions terminales dans : $K_2Cr_2O_7$ (1.63 Å°), CrO_3 (1.60 Å°), CrO_2F_2 (1.58 Å°) CrO_2Cl_2 (1.57 Å°)

Le chrome est dans un environnement tétraédrique déformé avec deux liaisons $Cr - (O,F)$ plus longues que celles rencontrées dans $KCrO_3F$, du fait de l'augmentation du taux de fluor sur les positions générales 8 d. L'environnement différent des atomes O_1 et O_2 d'une part (coordinnance 3) et ($O : F$) d'autre part (coordinnance 4) est responsable de la déformation du tétraèdre.

L'environnement du rubidium est 9 avec deux liaisons $Rb --- (O,F)$ courtes, dû sans doute, à la polarisabilité très grande du rubidium. Ce polyèdre est formé (fig. 3) par trois atomes d'oxygène à la même cote ($y = 0,25$) que le rubidium, puis de part et d'autre, deux autres plans formés par 3 positions (O,F).

TABLEAU V

Positions atomiques dans RbCrO_3F

Atomes	Position x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
RB	4C 0.1283 (8)	0.25	0.3536 (5)	0.0102(6)	0.0156(9)	0.0081(9)	0	-0.002(1)	0
Cr	4C 0.1217 (9)	0.25	0.8510 (7)	0.007 (1)	0.009 (1)	0.0071(9)	0	0.003(2)	0
O ₁	4C -0.0339(12)	0.25	0.9828(10)	0.020 (7)	0.027 (9)	0.009 (4)	0	0.011(4)	0
O ₂	4C 0.2922(12)	0.25	0.9573(11)	0.009 (7)	0.012 (1)	0.0377(8)	0	0.005(7)	0
(O,F)	8d 0.1140(12)	0.0540(8)	0.7231 (9)	0.026 (4)	0.012 (3)	0.009 (2)	-0.006(6)	-0.001(4)	-0.001(2)

TABLEAU VI

Environnement du Chrome et du Rubidium dans RbCrO_3F

	Environnement du Chrome	Environnement du Rubidium
Cr - O ₂	: 1.59 (1) A°	2 x Rb --- (O,F) : 2.908 (9) A°
Cr - O ₁	: 1.60 (1) A°	Rb --- O ₁ : 2.97 (1)
2 x Cr - (O,F)	: 1.672(7) A°	Rb --- O ₂ : 3.05 (1)
O ₁ - Cr - O ₂	: 109°7(9)	2 x Rb --- (O,F) : 3.099 (9)
O ₁ - Cr - (O,F)	: 108°8(8)	Rb --- O ₁ : 3.134 (9)
O ₁ - Cr - (O,F)	: 108°8(8)	2 x Rb --- (O,F) : 3.151 (8)
O ₂ - Cr - (O,F)	: 111° (1)	
O ₂ - Cr - (O,F)	: 111° (1)	
(O,F) - Cr - (O,F)	: 107°5(7)	

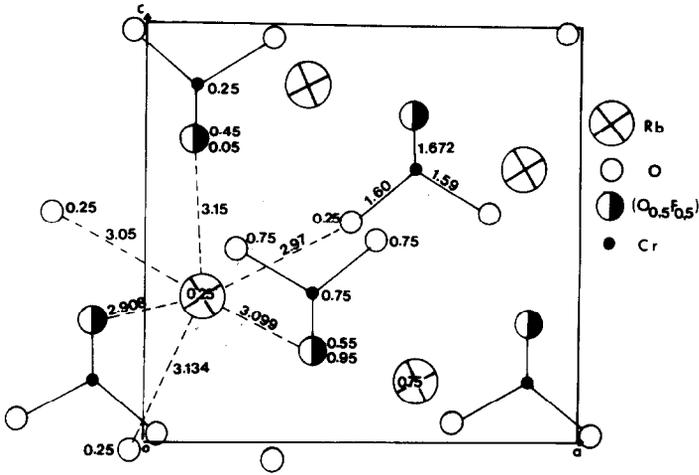


Fig. 3. Projection de la structure de RbCrO_3F sur le plan $a\ c$.

Ces résultats montrent que RbCrO_3F est de type BaSO_4 fortement déformé. Par contre, $\text{NH}_4\text{CrO}_3\text{F}$ et $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{F}$ (5) sont de type BaSO_4 . Les différences qui existent entre RbCrO_3F et $\text{NH}_4\text{CrO}_3\text{F}$ sont de deux ordres :

- taux d'occupation différent des positions 4 c et 8 d du sommet des tétraèdres oxyfluorés :

sites	$\text{NH}_4\text{CrO}_3\text{F}$ et $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{F}$	RbCrO_3F
4 c	7 F et 25% O	oxygène seul
8 d	ane seul	50% F et 50% O

- coordination 9 pour Rb^+ contre 8 pour NH_4^+ (comme Ba^{2+} dans BaSO_4).

C) Evolution structurale dans la série $\text{M}^{\text{I}}\text{CrO}_3\text{F}$

Trois types structuraux existent dans la série $\text{M}\text{CrO}_3\text{F}$:

- KCrO_3F - CsCrO_3F quadratique $\text{I4}_1/\text{a}$, isostructural de CaWO_4 .
- $\text{NH}_4\text{CrO}_3\text{F}$ orthorhombique Pnma , isotype de BaSO_4
- RbCrO_3F orthorhombique Pnma , de type BaSO_4 déformé.

Dans tous les cas, l'environnement du chrome est tétraédrique mais sa symétrie dépend de la répartition des atomes d'oxygène et de fluor.

Dans KCrO_3F ou CsCrO_3F , 3 oxygènes et 1 fluor occupent les mêmes sites : la symétrie est alors $\bar{4}3m$ ou T_d avec des liaisons $\text{Cr} - (\text{O}_{0,75} \text{F}_{0,25})$ de $1,648 (5) \text{ \AA}$.

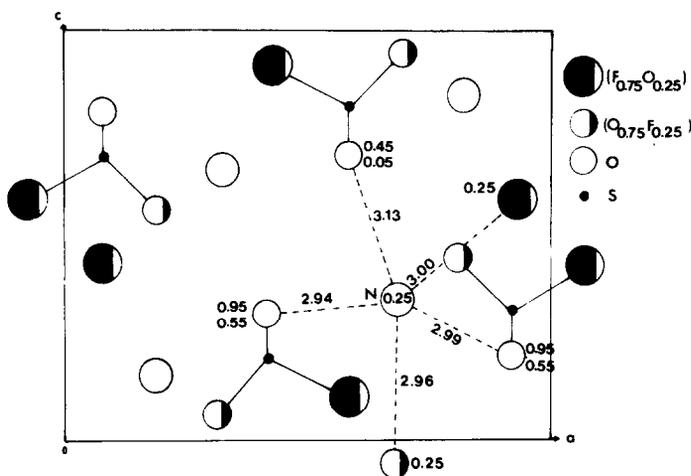


Fig. 4. Projection de la structure de $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{F}$ sur le plan ac .

Pour $\text{NH}_4\text{CrO}_3\text{F}$ (figure 4), 1 oxygène et 1 fluor occupent deux positions particulières $4c$: on a $\text{Cr} - (\text{F}_{0,75} \text{O}_{0,25})$ et $\text{Cr} - (\text{F}_{0,25} \text{O}_{0,75})$; la symétrie de CrO_3F est proche de $3m$ ou C_{3v} .

Pour RbCrO_3F , 1 oxygène et 1 fluor occupent les positions générales $8d$: la distance $\text{Cr} - (\text{O}_{0,5} \text{F}_{0,5}) = 1,672 (7) \text{ \AA}$, ce qui confère au tétraèdre la symétrie $2m$ ou C_{2v} .

Dans l'anion CrO_3F^- , la longueur de la liaison $\text{Cr} - \text{O}$ est égale à $1,60 (1) \text{ \AA}$ (résultat issu de l'étude de RbCrO_3F). Par contre la longueur de la liaison $\text{Cr} - \text{F}$ doit être supérieure à $1,67 \text{ \AA}$ et doit être voisine de $1,74 \text{ \AA}$ comme dans CrO_2F_2 (4).

Une étude par résonnance magnétique nucléaire est en cours pour expliquer la nature du taux d'occupation des sites 4 c et 8 d : rotation des tétraèdres ou orientations variables des tétraèdres dans la maille.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J.A.A. KETELAAR, E. WEGERIF. Rec. Trav. Chim. Pays Bas 57 (1938) 1269.
- 2 J.A.A. KETELAAR, E. WEGERIF. Rec. Trav. Chim. Pays Bas 58 (1939) 948.
- 3 R.L. CARTER, C.E. BRICKER Spectrochemica acta 27 (a) (1971) 825.
- 4 C.D. GARNER, R. MATHER, M.F.A. DOVER, J.C.S. Chem. Comm. (1973) 633
- 5 K.O'SULLIVAN, R.C. THOMPSON, J. TROTTER. J. Chem. Soc. (A) (1970) 1614.