

Etude des fluoroantimoniates(III) MSbF₅ (M = Sr, Ba) par résonance Mössbauer et diffusion Raman

C. Mirambet-Estournes, J. Grannec, L. Fournès*

Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex (France)

J.C. Jumas

Laboratoire de Physicochimie des Matériaux Solides, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, Case courrier 03, 34095 Montpellier Cedex (France)

B. Ducourant

Laboratoire des Agrégats Moléculaires et des Matériaux Inorganiques, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, Case courrier 016, 34095 Montpellier Cedex (France)

M. Couzi et R. Cavagnat

Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire et Cristalline (URA 124, CNRS), Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex (France)

(Reçu le 20 juillet 1993; accepté le 7 octobre 1993)

Abstract

Mössbauer and Raman powder studies have been carried out on the pentafluoroantimonates MSbF₅ (M = Sr, Ba). The degree of covalence of the metal–ligand bonds and the stereochemical activity of the lone pair of Sb(+III) have been appraised. One $\nu_{\text{Sb-F}}$ vibrational frequency has been correlated with the axial Sb–F bond inside the antimony coordination polyhedron.

Résumé

Des études par résonance Mössbauer et diffusion Raman ont été réalisées sur les fluorures MSbF₅ (M = Sr, Ba). Le caractère ionocovalent des liaisons métal–ligand ainsi que l'activité stéréochimique de la paire libre de l'antimoine(+III) ont été précisés. Une fréquence de vibration Sb–F a été corrélée à la longueur de la liaison Sb–F axiale dans le polyèdre de coordination.

Introduction

Les nombreux travaux consacrés aux fluorures ternaires de Sb³⁺ avec des cations monovalents (Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Tl⁺ et NH₄⁺) ont fait apparaître une grande diversité de coordinations pour l'antimoine [1–16]. La paire électronique libre 5s² intervient pratiquement dans tous les cas. Dans ces conditions, la géométrie du polyèdre entourant l'antimoine peut se décrire à partir de la théorie des répulsions des paires électroniques des couches de valence de Gillespie et Nyholm (VSEPR).

Récemment les composés SrSbF₅ et BaSbF₅ ont été isolés et leur détermination structurale a été effectuée

[17]. Il nous a donc semblé intéressant d'étudier ces fluorures par résonance Mössbauer et par spectroscopie Raman afin d'établir des corrélations entre les propriétés structurales et la nature des liaisons.

Méthodes expérimentales

Les deux composés SrSbF₅ et BaSbF₅ sont préparés par réaction à l'état solide à partir de mélanges stoechiométriques de fluorures de départ SrF₂ ou BaF₂ et SbF₃. Ceux-ci sont broyés en boîte à gants sèche, introduits dans des tubes de platine puis soumis à un dégazage sous vide dynamique à 90 °C. Les tubes sont alors scellés sous argon sec, puis chauffés à 200 °C pendant 15 h. Les réactions sont suivies d'une trempe.

*Auteur auquel la correspondance doit être adressée.

Les échantillons sont ensuite caractérisés par leur diffractogramme de rayons X.

Les études Mössbauer sur le noyau ^{121}Sb ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Elscint dont le vibreur à accélération constante est couplé avec un analyseur multicanal Proméda. La source est constituée par l'isotope $^{121\text{m}}\text{Sn}$ dans une matrice de BaSnO_3 . La source et l'échantillon sont refroidis à 4,2 K dans un cryostat. L'absorbeur, préparé sous forme de poudre mélangée à de la graisse, contient en moyenne 15 mg d'antimoine par cm^2 . L'échelle des vitesses a été calibrée régulièrement à partir du spectre standard du fer en utilisant une source ^{57}Co travaillant dans les mêmes conditions que la source $^{121\text{m}}\text{Sn}$. L'origine des vitesses a été définie par rapport au spectre de InSb à 78 K. Les spectres sont alors analysés à l'aide du programme de calcul décrit par Ruebenbauer et Birchall [18].

Les spectres de diffusion Raman ont été enregistrés sur un microspectromètre Dilor Omars 89 à détection multicanale, équipé d'un laser Spectra Physics à argon ionisé modèle 2016; la raie d'émission à 514,5 nm a été utilisée. Les échantillons sous forme de poudres ont été placés sous microscope; un fond continu de fluorescence très intense (probablement dû à l'état de

cristallisation) nuisait beaucoup à la qualité des spectres Raman obtenus.

Résultats et discussion

Résonance Mössbauer

Les spectres Mössbauer de SrSbF_5 et BaSbF_5 ont été enregistrés à 4,2 K (Fig. 1). Ils se présentent sous la forme d'une large bande d'absorption asymétrique. Cette asymétrie traduit l'existence d'une interaction quadrupolaire qui conduit à déconvoluer le pic d'absorption en huit composantes élémentaires. Comme c'est généralement le cas avec l'antimoine, la résolution du signal est relativement mauvaise.

Les paramètres Mössbauer sont rassemblés au Tableau 1. A titre de comparaison, les données Mössbauer relatives aux composés Na_2SbF_5 , K_2SbF_5 et $\text{N}_2\text{H}_6\text{SbF}_5$ [19] ont par ailleurs été reportées. Les déplacements isomériques trouvés pour SrSbF_5 et BaSbF_5 sont caractéristiques de l'antimoine(+III) (Fig. 2) [21].

Les résultats obtenus par spectroscopie Mössbauer sont en bon accord avec les études cristallographiques [17]. En effet la structure de ces fluorures met en

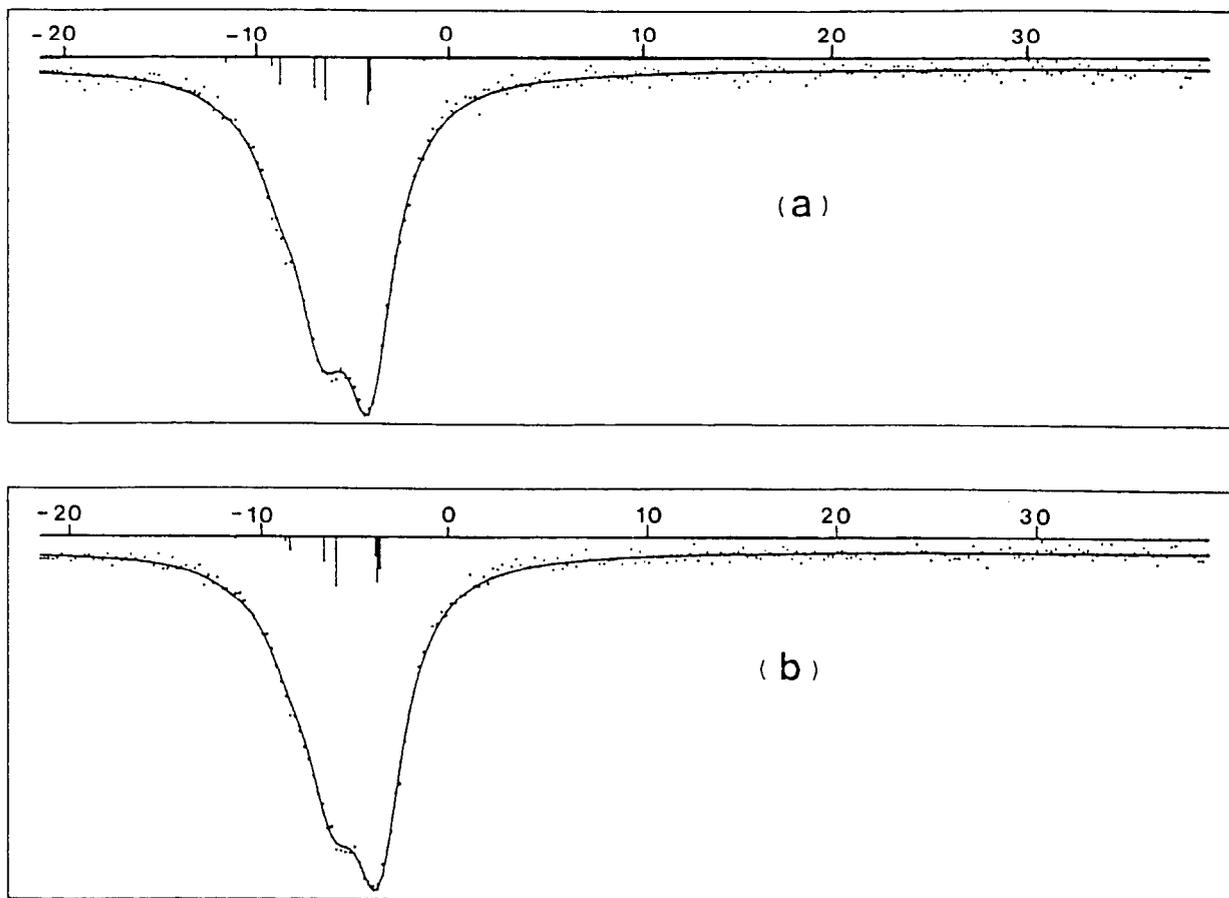
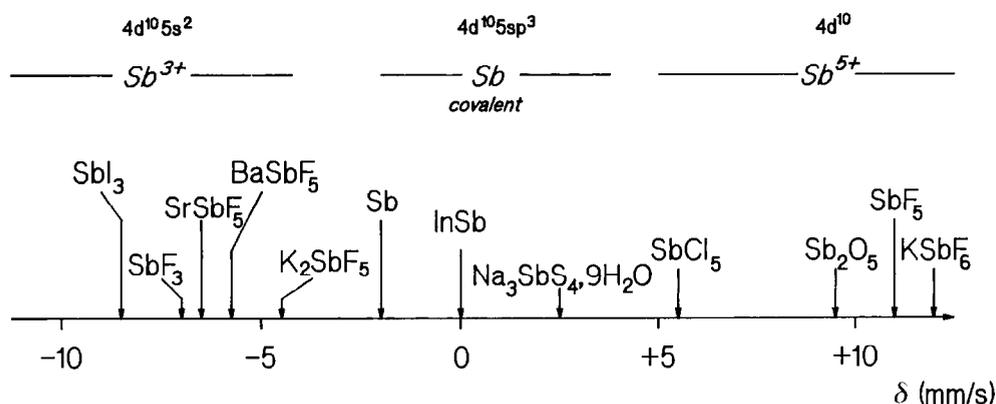


Fig. 1. Spectres Mössbauer de SrSbF_5 (a) et de BaSbF_5 (b) à 4,2 K.

Fig. 2. Gamme des déplacements isomériques relative à ^{121}Sb [21].TABLEAU 1. Caractéristiques Mössbauer des composés $\text{M}^{\text{II}}\text{SbF}_5$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Sr}, \text{Ba}$), $\text{M}_2^{\text{I}}\text{SbF}_5$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}, \text{K}$) et $\text{N}_2\text{H}_6\text{SbF}_5$ à 4,2 K

Composé	δ (mm s $^{-1}$)	Δ (mm s $^{-1}$)	Γ (mm s $^{-1}$)	χ^2	MF ^b
SrSbF_5^a	-5,97	16,30	1,46	1,22	0,08
BaSbF_5^a	-5,47	16,00	1,62	1,09	0,02
K_2SbF_5 [19]	-4,48	15,70	-	1,14	0,22
Na_2SbF_5 [19]	-5,30	15,40	-	0,87	0,47
$\text{N}_2\text{H}_6\text{SbF}_5$ [19]	-6,41	18,40	-	0,77	0,38

^aCe travail.^bLes valeurs des critères ' χ^2 ' et 'misfit' (MF) [20] permettent de contrôler la qualité des affinements.

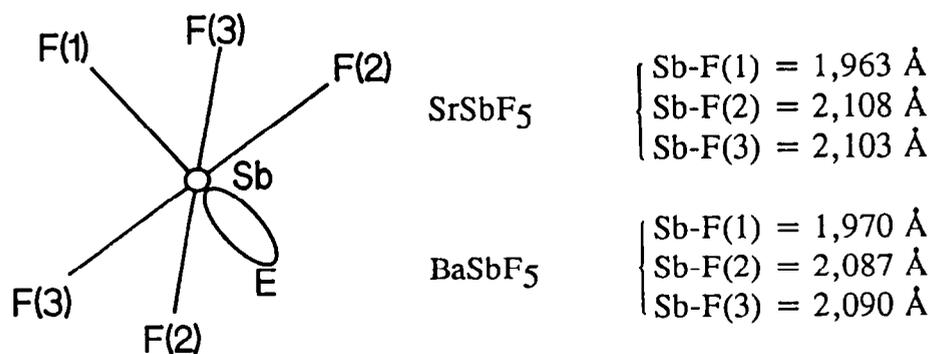
évidence l'existence d'un seul site pour l'antimoine: l'environnement de l'ion Sb^{3+} se présente sous la forme d'un octaèdre distordu $(\text{SbF}_5\text{E})^{2-}$ (Fig. 3). Les deux spectres Mössbauer ont donc été affinés en considérant un seul site. Comme le montre le Tableau 1, le déplacement isomérique de BaSbF_5 est supérieur à celui correspondant à SrSbF_5 . Dans le cas de ^{121}Sb , une augmentation du déplacement isomérique δ indique une diminution de densité électronique s au noyau (Fig. 2) [21]. Ceci est significatif de la participation de

ces électrons s à la formation de liaisons Sb-F plus covalentes et entraîne par conséquent des liaisons antagonistes M-F plus ioniques. Ceci est parfaitement confirmé par les longueurs de liaison déterminées dans les fluorures étudiés. Les liaisons équatoriales Sb-F(2) et Sb-F(3) sont plus courtes pour BaSbF_5 (2,087 et 2,090 Å) que pour le composé du strontium (2,108 et 2,103 Å). En revanche la distance moyenne Ba-F=2,76 Å est plus longue que la distance moyenne Sr-F=2,63 Å [17].

Les valeurs élevées et positives de l'éclatement quadrupolaire Δ révèlent une distorsion du site ainsi qu'une activité stéréochimique de la paire libre de l'antimoine(+III). L'interaction entre le moment quadrupolaire eQ du noyau dans l'état excité et le gradient de champ électrique dû à la distribution asymétrique des charges est représentée par la relation suivante:

$$\Delta = eQV_{zz} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2}$$

où V_{zz} est la composante principale du gradient de champ électrique et η le paramètre d'asymétrie. Pour l'antimoine, le terme eQ est négatif. L'éclatement quadrupolaire étant positif, le terme V_{zz} est donc néces-

Fig. 3. Environnement de l'antimoine(+III) dans MSbF_5 ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$).

sairement de signe opposé. Ce signe traduit un excès de densité électronique selon l'axe principal du gradient de champ électrique. Cette direction est sans doute celle où se manifeste l'influence de la paire électronique libre de l'antimoine.

Pour les motifs $(\text{SbF}_5\text{E})^{2-}$ présents dans les structures de SrSbF_5 et BaSbF_5 , la distorsion de l'environnement de l'antimoine est due à une grande différence existant entre les distances $\text{F}(3)\text{--F}(3)$ et $\text{F}(2)\text{--F}(3)$ d'une part, et entre les distances $\text{F}(2)\text{--F}(2)$ et $\text{F}(2)\text{--F}(3)$ d'autre part [17].

Différences (Å)	SrSbF_5	BaSbF_5
$[\text{F}(3)\text{--F}(3)] - [\text{F}(2)\text{--F}(3)]$	0,375	0,243
$[\text{F}(2)\text{--F}(2)] - [\text{F}(2)\text{--F}(3)]$	0,426	0,301

Les valeurs plus importantes observées pour le composé à base de strontium sont corroborées par un éclatement quadrupolaire plus fort pour SrSbF_5 que pour BaSbF_5 .

Spectroscopie Raman

La structure des composés $\text{M}^{\text{II}}\text{SbF}_5$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$) peut être considérée comme étant constituée de groupements $(\text{SbF}_5)^{2-}$ isolés les uns des autres. Les modes de vibration internes de ces groupements peuvent donc être déterminés dans la maille orthorhombique $Pbcm\text{--}D_{2h}^{11}$ (avec quatre unités formulaires par maille) [17], grâce à la méthode des corrélations, appliquée à partir des groupes SbF_5^{2-} libres de symétrie C_{4v} (Tableau 2).

En fait, les travaux antérieurs effectués sur des monocristaux de K_2SbF_5 [22] et des poudres de BaSbF_5 [23] ont permis de montrer que la raie de plus haute fréquence, la plus intense sur les spectres Raman, correspond au mode d'élongation ν_1 de la liaison axiale $\text{Sb}\text{--F}(1)$. Nos résultats obtenus dans cette région du spectre pour SrSbF_5 et BaSbF_5 sont représentés à la Fig. 4. La fréquence élevée du mode ν_1 (531 cm^{-1}

TABLEAU 2. Diagramme de corrélation des vibrations internes du groupement $(\text{SbF}_5)^{2-}$

Modes	Etat libre C_{4v}	Site C_s	Maille primitive D_{2h}
ν_1, ν_2, ν_3	A_1	A'	A_g
	A_2		B_{1g}
ν_4, ν_5	B_1	A''	B_{2g}
	B_2		B_{3g}
ν_6	E		A_u
ν_7, ν_8, ν_9			B_{1u}
			B_{2u}
			B_{3u}

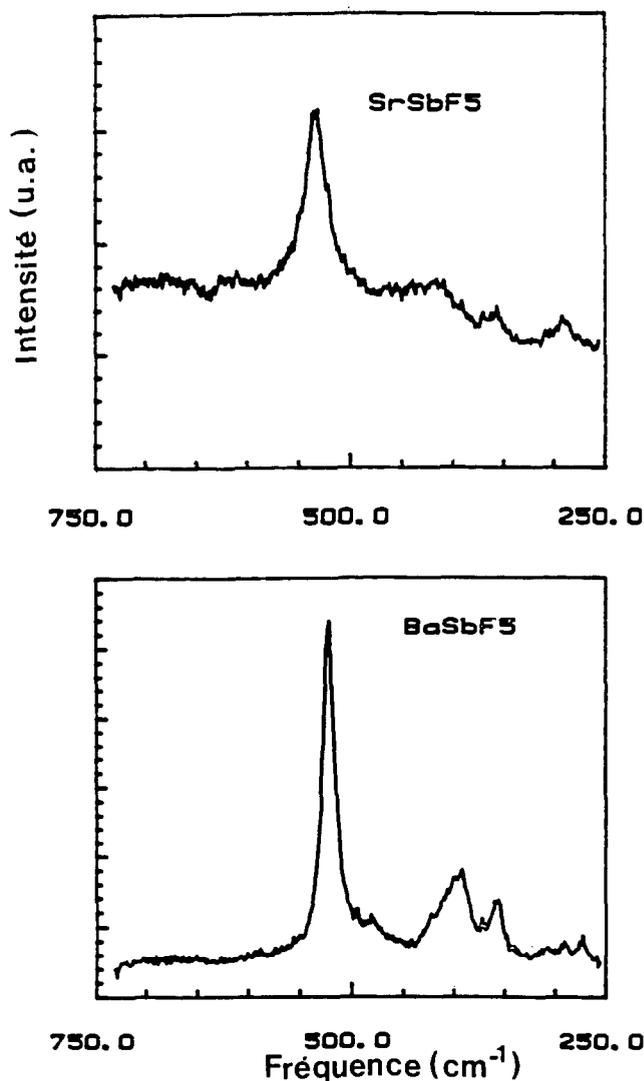


Fig. 4. Spectres de diffusion Raman des composés SrSbF_5 et BaSbF_5 .

pour SrSbF_5 et 521 cm^{-1} pour BaSbF_5) caractérise une liaison $\text{Sb}\text{--F}(1)$ forte, comparativement aux liaisons équatoriales dont les modes d'élongation ν_2, ν_4 et ν_7 sont situés entre 350 et 450 cm^{-1} [22, 23] (Fig. 4). Ceci est en accord avec la structure des composés $\text{M}^{\text{II}}\text{SbF}_5$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$) où la liaison axiale $\text{Sb}\text{--F}(1)$ est plus courte que les liaisons équatoriales $\text{Sb}\text{--F}(2)$ et $\text{Sb}\text{--F}(3)$ [17]. D'autre part la valeur plus élevée de la fréquence observée dans le cas de SrSbF_5 par rapport à BaSbF_5 s'explique par l'écart qui existe entre les longueurs de liaison $\text{Sb}\text{--F}$ axiales respectives: dans le composé du strontium elles valent $1,963\text{ Å}$ alors que dans celui du baryum elles atteignent $1,970\text{ Å}$. Il est donc logique que la fréquence ν relative à l'élongation de cette liaison soit plus élevée lorsque la distance est la plus courte.

Références

- 1 A. Byström et K.A. Wilhelmi, *Ark. Kemi*, 3 (1950) 17.
- 2 A. Byström et K.A. Wilhelmi, *Ark. Kemi*, 3 (1951) 461.
- 3 A. Byström et K.A. Wilhelmi, *Ark. Kemi*, 3 (1951) 373.
- 4 A. Byström, S. Bäcklund et K.A. Wilhelmi, *Ark. Kemi*, 4 (1951) 175.
- 5 A. Byström, S. Bäcklund et K.A. Wilhelmi, *Ark. Kemi*, 6 (1952) 77.
- 6 R. Ryan, S.H. Mastin et A.C. Larson, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 2793.
- 7 S.H. Mastin et R. Ryan, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 1750.
- 8 R. Ryan et D.T. Cromer, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 2322.
- 9 N. Habibi, B. Ducourant, R. Fourcade et G. Mascherpa, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1-2 (1974) 21.
- 10 M. Mehrain, B. Ducourant, R. Fourcade et G. Mascherpa, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 5-6 (1974) 757.
- 11 N. Habibi, B. Ducourant, R. Fourcade et G. Mascherpa, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 11 (1974) 2320.
- 12 B. Ducourant, R. Fourcade, E. Philippot et G. Mascherpa, *Rev. Chim. Minér.*, 12 (1975) 553.
- 13 R. Fourcade, G. Mascherpa et E. Philippot, *Acta Crystallogr.*, B31 (1975) 2322.
- 14 B. Ducourant, B. Bonnet, R. Fourcade et G. Mascherpa, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 7-8 (1975) 1471.
- 15 B. Ducourant et R. Fourcade, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 282C (1976) 741.
- 16 N. Habibi, B. Bonnet et B. Ducourant, *J. Fluorine Chem.*, 12 (1978) 237.
- 17 P. Graveriau, C. Mirambet, L. Fournès, J. Grannec et L. Lozano, *Acta Crystallogr.*, C46 (1990) 2294.
- 18 K. Ruebenbauer et T. Birchall, *Hyperf. Inter.*, 7 (1979) 125.
- 19 J.G. Ballard, T. Birchall, R. Fourcade et G. Mascherpa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 2409.
- 20 I.J. Gruverman et C.W. Seidel, *Mössbauer Effect Methodology*, Plenum, New York/London, 1970, Vol. 8, p. 263.
- 21 A. Ibanez, J. Olivier-Fourcade, J.C. Jumas, E. Philippot et M. Maurin, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 540/541 (1986) 106.
- 22 L.E. Alexander et I.R. Beattie, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 3091.
- 23 C.J. Adams et A.J. Downs, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 1534.