

Synthèse et structure du sulfate double $MSbF_2SO_4$ ($M = Rb, Cs$)

R. FOURCADE, M. BOURGAULT, B. BONNET, ET B. DUCOURANT

Laboratoire de Chimie Minérale D, Groupe III L.A. 79, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier Cédex, France

Received December 4, 1981; in revised form February 9, 1982

La structure de $RbSbF_2SO_4$ a été déterminée sur monocristal ($R = 0,078$ pour 710 réflexions). La structure fait apparaître des anions sulfates dont la géométrie est perturbée par des liaisons S-O-Sb. L'atome d'antimoine étant celui de l'entité SbF_2 . Ce dihalogénure d'antimoine coordonné est de la famille des composés 1/1 existant dans les systèmes MX_3SbX_3 ($M = Al, Ga, In$) ($X = Cl, Br$).

The crystal structure of $RbSbF_2SO_4$ has been determined on a single crystal ($R = 0.078$ for 710 reflections). The structure shows sulfate anions distorted by the S-O-Sb bonds. The antimony atom is from an SbF_2 unit. This antimony dihalogen is from the family of the 1/1 compounds which are in MX_3SbX_3 ($M = Al, Ga, In$) ($X = Cl, Br$) systems.

Introduction

L'étude des systèmes $SbF_3-M_2SO_4$ ($M =$ alcalin) que nous avons entreprise a permis d'isoler de nombreux composés parmi lesquels $Na_2SO_4SbF_3$ (1); $K_2SO_4SbF_3$ (2) et $K_2SO_4(SbF_3)_2$ (3) ont fait l'objet d'études structurales.

Dans tous ces composés, on observe une coordination faible du groupement sulfate sur l'atome d'antimoine de SbF_3 il n'y a pas une grosse distorsion du SO_4^{2-} . La préparation de mélanges SbF_3, M_2SO_4 ($M = Rb$ et Cs) a permis d'isoler deux composés de formule générale $MSbF_2SO_4$ dont le spectre de vibration infrarouge était représentatif d'une forte perte de symétrie du groupement sulfate.

La stoechiométrie inhabituelle et la déformation importante du sulfate nous ont conduit à effectuer l'étude structural que nous présentons ci-après.

Partie Experimentale

L'étude des systèmes M_2SO_4 ($M = Rb, Cs$), SbF_3 a été conduite en solution dans un mélange eau, H_2SO_4 dilué, pour des compositions échelonnées de 10 en 10%. Dès la mise en commun des solutions contenant l'une le trifluorure d'antimoine et l'autre le carbonate alcalin, on observe une cristallisation sous forme d'aiguilles très fines d'un composé qui s'est avéré être $MSbF_2SO_4$ et ceci quelles que soient les proportions initiales mélangées.

$RbSbF_2SO_4$ et $CsSbF_2SO_4$ ont été caractérisés par leurs diffractogrammes de poudre qui ont pu être indexés grâce à une étude préliminaire qui nous a permis de définir les constantes de maille, groupe d'espace, nombres de motifs par maille et masse volumique. L'ensemble des résultats obtenus est rassemblé dans le Tableau I. Comme il peut être remarqué à l'examen de

TABLEAU I

DONNEES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES RELATIVES A
RbSbF₂SO₄ ET CsSbF₂SO₄

Composé:	RbSbF ₂ SO ₄	CsSbF ₂ SO ₄
Maille:	Orthorhombique <i>Pna2₁</i>	
<i>a</i> =	9,601(2) Å	9,957(2) Å
<i>b</i> =	11,510(2) Å	11,619(2) Å
<i>c</i> =	5,202(1) Å	5,285(1) Å
<i>V</i> =	574,9 Å ³	611,4 Å ³
<i>Z</i> =	4	4
Masse volumique à 20°C en g/cm ³ :	$\rho_{exp} = 3,93$ $\rho_{theo} = 3,94$	$\rho_{exp} = 4,20$ $\rho_{theo} = 4,22$
Positions équivalentes:	(x, y, z) (-x, -y, $\frac{1}{2} + z$) ($\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z$)	
Coefficient d'absorption linéaire (MoK α):	$\mu = 108,3 \text{ cm}^{-1}$	

ce tableau les deux composés sont isostructuraux. L'indexation des diffractogrammes de poudres est reportée dans le Tableau II jusqu'à une valeur de $\theta = 20^\circ$ pour le rayonnement K α Cu.

Determination et Affinement de la Structure

Les intensités des réflexions *hkl* ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique NONIUS CAD 4 utilisant la radiation K α du molybdène jusqu'à une valeur de $\sin \theta/\lambda = 0,70$. Les 710 réflexions non nulles enregistrées ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation et des erreurs dues à l'absorption. La structure a été résolue par le calcul d'une synthèse de Patterson tridimensionnelle qui nous a permis de situer les atomes d'antimoine et de rubidium, leur position relative dans la maille a été fixée par le calcul d'une série de Fourier suivant un calcul d'affinement où n'intervenait que l'atome d'antimoine pour lequel *z/c* a été arbitrairement fixé à 0,25. Des séries d'affinements successifs suivies de calcul de séries différences nous ont permis de situer tous les atomes légers. Le facteur *R* obtenu avec la contribution de tous les atomes et de leur agitation thermique

isotrope est de 0,082 avec:

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

Nous avons utilisé les facteurs de Doyle et Turner (4), corrigés des facteurs de diffusion anormale (5), pour le calcul de *F*₀.

La valeur de *R* converge vers 0,078 si l'on fait intervenir l'agitation thermique anisotrope des atomes. La valeur relativement élevée du facteur *R* est difficilement explicable sinon par une qualité médiocre des cristaux utilisés et par leur légère détérioration sous le rayonnement. (Les mesures d'intensité relevées à l'aide d'un deuxième cristal ont conduit à une valeur de *R* similaire.)

Nous avons utilisé les programmes DA-

TABLEAU II

INDEXATION DU DIFFRACTOGRAMME DE POUDES DE
RbSbF₂SO₄

<i>h k l</i>	<i>d</i> _{calc}	<i>d</i> _{mes}	ir	<i>h k l</i>	<i>d</i> _{calc}	<i>d</i> _{mes}	ir
1 0 1	7,37	7,37	m	0 1 3	3,088	3,085	TF
0 0 2	5,76	5,76	tf	3 0 1	3,084		
1 0 2	4,94	4,94	tf	2 1 2	3,008	3,007	f
2 0 0	4,80	4,80	m	2 0 3	2,997	2,999	f
0 1 1	4,74	4,74	f	1 1 3	2,940	2,940	tf
2 0 1	4,43	4,43	f	0 0 4	2,878	2,880	f
1 1 1	4,25	4,25	m	0 2 0	2,601	2,600	m
2 0 2	3,687	3,689	TF	2 1 3	2,597		
1 1 2	3,581	3,581	m	3 0 3	2,458	2,460	TF
1 0 3	3,563			1 2 1	2,453	2,459	F
2 1 0	3,528	3,525	f	1 1 4	2,436	2,435	f
2 1 1	3,373	3,373	F	4 0 1	2,350	2,353	m
				1 1 2	2,301	2,302	tf

Indexation du diffractogramme de poudres de CsSbF₂SO₄

1 0 1	7,56	7,54	tf	0 0 4	2,905	2,908	f
1 0 2	5,02	5,02	f	3 0 2	2,882	2,882	tf
1 1 1	4,33	4,33	f	1 0 4	2,789	2,793	m
2 0 2	3,780	3,780	TF	2 1 3	2,616	2,647	f
1 1 2	3,639	3,640	F	0 2 0	2,643		
2 1 0	3,624	3,622	m	3 1 2	2,530	2,524	F
1 0 3	3,610	3,610	m	3 0 3	2,520		
2 1 1	3,460	3,463	F	1 1 4	2,466	2,471	tf
3 0 1	3,191	3,191	m	4 0 1	2,434	2,435	tf
0 1 3	3,124	3,127	f	1 2 2	2,338	2,338	tf
2 0 3	3,057	3,060	tf	2 2 1	2,288	2,290	tf
1 1 3	2,981	2,986	tf	3 1 3	2,275	2,275	tf

TABLEAU III
PARAMÈTRES FINAUX POUR $RbSbF_2SO_4^a$

Atomes	x/a	y/b	z/c	β (Å ²)	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Sb	0,1709(1)	0,0808(1)	0,25	1,15(3)	0,01531	0,01542	0,01572	-0,00022	-0,00178	0,00103
Rb	0,4859(2)	0,1595(2)	0,747(1)	1,42(4)	0,02090	0,02093	0,02212	-0,00366	-0,00674	0,00180
S	0,2964(6)	0,3649(5)	0,1998(11)	1,34(9)	0,01672	0,01437	0,01142	0,00228	-0,00036	0,00332
F(1)	0,369(1)	0,062(1)	0,287(3)	1,6(2)	0,01408	0,02913	0,00432	-0,00806	0,00095	-0,01122
F(2)	0,321(2)	0,655(1)	0,081(4)	1,9(3)	0,02039	0,02593	0,02094	-0,00885	0,00671	-0,00894
O(1)	0,303(2)	0,938(2)	0,823(5)	2,9(4)	0,03752	0,03245	0,03694	0,02483	0,00774	0,02212
O(2)	0,415(2)	0,336(2)	0,364(4)	2,2(3)	0,02501	0,04001	0,01699	0,00968	-0,00234	0,01558
O(3)	0,273(2)	0,759(2)	0,610(5)	2,6(4)	0,04731	0,02186	0,02050	0,02350	0,00919	0,01183
O(4)	0,353(2)	0,422(2)	0,962(4)	2,4(4)	0,04575	0,02544	0,01297	0,01860	0,02778	0,02235

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

TAP H, DRF, LINUS, DISTAN et ORTEP (6).

Nous avons rassemblé dans le Tableau III les paramètres atomiques ainsi que les facteurs d'agitation thermique isotrope et anisotrope. Les facteurs de structure calculés et observés sont disponibles au laboratoire.

Description et Discussion de la Structure

Nous avons représenté sur la Fig. 1 une projection de la structure sur le plan 001. On distingue les entités SbF_2 et SO_4 qui sont disposées de façon alternée le long de l'axe y . Ces entités sont reliées entre elles par l'intermédiaire de liaisons de pont $Sb-O-S$ fortes et moyennes ($Sb-O = 2,14$ et $2,25$ Å). L'ensemble ainsi formé constitue une chaîne de formule générale $(SO_4-SbF_2)_x^-$ schématisé sur la Fig. 2. Il existe entre les chaînes de liaisons $Sb-O$ longues ($2,71$ et $3,05$ Å) représentées en traits tirets sur la Fig. 1. Les liaisons de type $Sb-O(2)$ polymérisent les chaînes en couches qui apparaissent nettement sur la projection sur le plan 001. Le caractère tridimensionnel très faible de cet anion est créé par l'existence de liaisons très longues $Sb-O(1)$ ($3,05$ Å).

Le polymère ainsi formé contient des "trous" dans lesquels sont situés les cations Rb^+ qui participent ainsi à la cohésion de la

structure. Le polyèdre de coordination des cations rubidium est indéfinissable; en effet, une dizaine d'atomes d'oxygène et de fluor distants de $2,87$ à $3,32$ Å, distances toutes supérieures à la somme des rayons ioniques, constituent une cage dans laquelle s'insère l'ion Rb^+ .

Si l'on étudie la coordination de l'antimoine III on retrouve la géométrie de l'octaèdre monocapé déformé 3.3.1, la déformation s'inscrit dans le mécanisme $AX_6E \rightarrow AX_4E$ décrit par l'un de nous (7); la géométrie observée ici s'apparente fortement au polyèdre de type 2.2.2.1 d'après la termi-

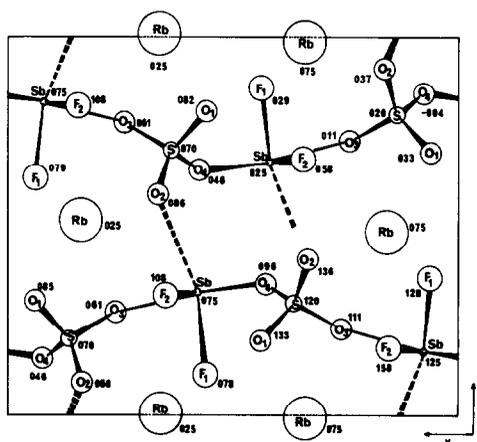


FIG. 1. Projection de la structure de $RbSbF_2SO_4$ sur le plan 001.

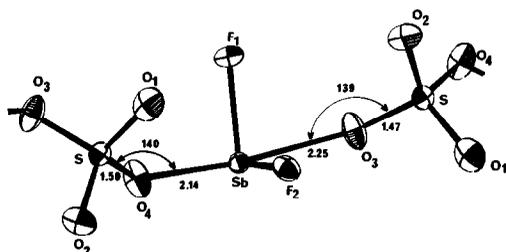


FIG. 2. Représentation de la chaîne $(\text{SbF}_2\text{SO}_4)_2^{2-}$.

nologie de Gillespie (8). Ce mécanisme est rappelé sur la Fig. 3.

Nous avons reporté dans le Tableau 4 toutes les distances Sb-F et Sb-O, les distances S-O ainsi que les principaux angles F-Sb-F, F-Sb-O et O-S-O.

En ce qui concerne la géométrie des groupements SO_4^{2-} , elle subit contrairement à ce qui était le cas des sels de sodium et de potassium précédemment étudiés une forte distorsion. Les angles O-S-O subissent des modifications importantes par rapport à la valeur tétraédrique idéale, les distances S-O sont également différentes et vont de 1,50 Å pour S-O(4) à 1,43 Å pour S-O(1).

On peut remarquer que l'entité SO_4SbF_2 est tout à fait comparable à un sulfate acide.

Il nous est apparu intéressant de faire une étude par spectroscopie de vibration infrarouge et Raman de cet anion à notre connaissance inédit.

TABLEAU IV

Environnement de l'antimoine dans $\text{RbSbF}_2\text{SO}_4$			
Sb-F(1)	1,93(1)	F(1)-Sb-F(2)	85,8(8)
Sb-F(2)	1,93(1)	F(1)-Sb-O(4)	87,5(7)
Sb-O(4)	2,14(2)	F(1)-Sb-O(3)	84,2(6)
Sb-O(3)	2,25(2)	F(2)-Sb-O(4)	85,2(8)
Sb-O(2)	2,71(2)	F(2)-Sb-O(3)	83,3(8)
Sb-O(1)	3,04(2)	O(3)-Sb-O(4)	166,3(9)

Distances (Å) et angles (°) pour SO_4 dans $\text{RbSbF}_2\text{SO}_4$		
S-O(1)		1,43(2)
S-O(2)		1,46(2)
S-O(3)		1,47(2)
S-O(4)		1,50(2)
O(1)-S-O(2)		114(1)
O(1)-S-O(3)		109(1)
O(1)-S-O(4)		110(1)
O(2)-S-O(3)		111(1)
O(2)-S-O(4)		108(1)
O(3)-S-O(4)		105(1)

Etude Vibratoire de MSbF_2SO_4 (M = Rb, Cs)

Nous avons schématisé sur la Fig. 4 les spectres du sel de césium qui présentent une meilleure résolution que ceux correspondants du rubidium mais, ces composés étant isotopes, les conclusions que nous apporterons pour le sel de césium pourront être étendues au sel de rubidium.

Ces complexes étant excessivement agressifs face aux halogénures alcalins, les

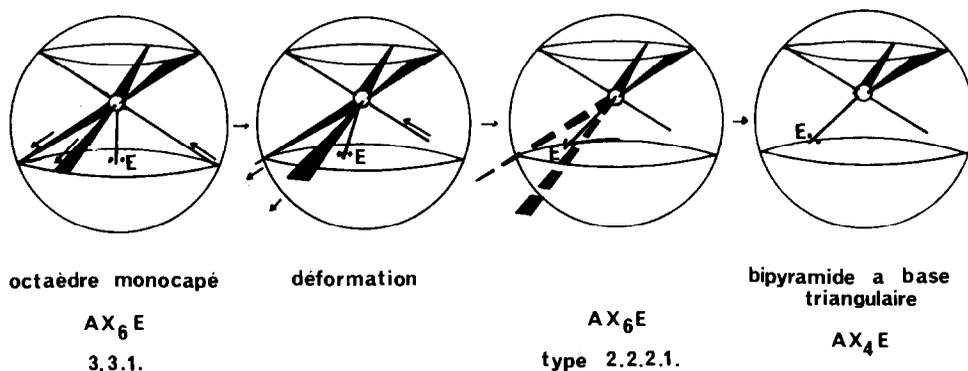


FIG. 3. Mécanisme d'évolution de la coordination 6 + E à la coordination 4 + E.

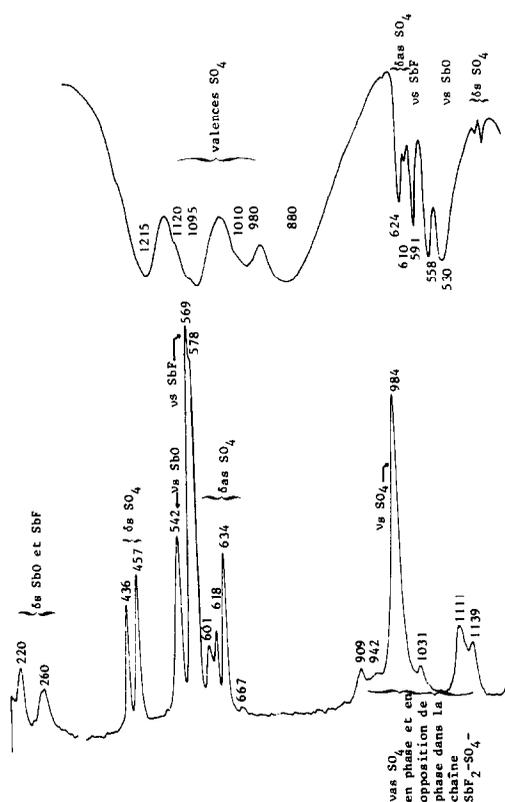


FIG. 4. Spectres de vibration infrarouge et Raman de $CsSbF_2SO_4$.

spectres infrarouge ont été enregistrés sur des fenêtres en chlorure d'argent.

En ce qui concerne les vibrations des groupements sulfates, une étude exhaustive a été effectuée par Tanaka et coll. (9) sur les complexes bidates; de ces travaux, il ressort que sur les spectres infrarouge quatre vibrations de valence apparaissent, la vibration totalement symétrique étant difficilement discernable des vibrations de valence antisymétriques. Les spectres infrarouge de $RbSbF_2SO_4$ et $CsSbF_2SO_4$ sont tout à fait conformes à ce qui peut être attendu. L'examen du spectre de diffusion Raman permet cependant d'attribuer sans ambiguïté à 984 cm^{-1} la vibration de valence symétrique.

Le nombre supérieur de raies et bandes observées dans ce domaine peut être attribué au fait que ces vibrations peuvent s'effectuer soit en phase soit en opposition de phase dans les chaînes $SO_4-SbF_2-SO_4$.

En ce qui concerne toutes les vibrations de déformation du tétraèdre, la perte de symétrie du groupement SO_4^{2-} provoque leur levée de dégénérescence totale. Toutes les attributions sont rassemblées sur la Fig. 4.

L'analyse des vibrations Sb-F (de l'entité SbF_2) et Sb-O (de la bipyramide à base triangulaire SbF_2O_2E) est complexe. En effet, la grande différence observée entre les deux liaisons Sb-O ($2,14$ et $2,25\text{ \AA}$) perturbe fortement le spectre attendu pour une bipyramide à base triangulaire AX_4E . L'interprétation des vibrations au sein de la bipyramide SbF_2O_2E est cependant facilitée par la comparaison avec les spectres de vibration de KSb_2F_7 où existait la bipyramide à base triangulaire SbF_4E (10). Adams et Downs (11) ont proposé l'interprétation des spectres de SbF_4E dans divers tétrafluoroantimoniures quaternaires. Leur interprétation s'appuie sur les spectres de SF_4 et PF_4^- (12). Dans le domaine des vibrations de valence, on doit attendre quatre vibrations: les vibrations de valence symétriques des liaisons Sb-F équatoriales et celles des liaisons Sb-O axiales ainsi que les vibrations antisymétriques correspondantes. Les deux premières sont en général reconnaissables à leur forte activité Raman. Les vibrations de valence des Sb-F peuvent être alors attribuées aux raies observées à 578 et 569 cm^{-1} . La vibration de valence symétrique des Sb-O axiales doit être attribuée à la raie Raman à 542 cm^{-1} , à laquelle correspond la bande infrarouge à 530 cm^{-1} . La vibration de valence antisymétrique des Sb-O axiales doit être observée à plus basses fréquences (11) en infrarouge mais son existence en Raman n'a pas été signalée. Les vibrations de déformation au sein de la bipyramide sont observées à 260 et 220 cm^{-1} en Raman.

Conclusion

L'étude structurale de $MSbF_2SO_4$ ($M = Rb, Cs$) a permis de mettre en évidence un groupement SbF_2 fortement lié aux anions sulfate. Une comparaison avec les composés 1.1 isolés dans les systèmes SbX_3-MX_3 ($X = Cl, Br$ et $M = Al, Ga, In$) est éloquent; tous ces composés présentent une forte activité catalytique pour l'isomérisation des arènes polycycliques conduisant à des solutions stables ou existent des ions arénium (13 à 15). Les propriétés catalytiques de ces composés ont été attribuées à des espèces acides de type SbX_2^+ (16). L'existence d'une telle espèce très fortement coordonnée à des anions $GaCl_4^-$ a été montrée dans l'état solide dans $SbCl_3.GaCl_3$. (17).

References

1. B. BONNET, B. DUCOURANT, R. FOURCADE, ET G. MASCHERPA, *Rev. Chim. Mineral.* **17**, 88 (1980).
2. T. BIRCHALL, B. DUCOURANT, R. FOURCADE, ET G. MASCHERPA, à paraître.
3. M. BOURGAULT, B. DUCOURANT, B. BONNET, ET R. FOURCADE, *J. Solid State Chem.* **36**, 183 (1981).
4. P. A. DOYLE ET P. S. TURNER, *Acta Crystallogr. Sect. A* **24**, 390 (1968).
5. International Tables for X-Ray Crystallography.
6. Les programmes DATAPH écrits par P. COPPENS, L. LIZEROWITZ, ET P. RABINOWITCH; DRF par A. ZALKIN, LINUS par P. COPPENS ET W. C. HAMILTON, ET DISTAN par A. ZALKIN ont été adaptés par E. PHILIPPOT.
7. R. FOURCADE AND G. MASCHERPA, *Rev. Chim. Mineral.* **15**, 295 (1978).
8. R. J. GILLESPIE, "Molecular Geometry," Van Nostrand-Reinhold, London (1972).
9. N. TANAKA, H. SUGI, AND J. FUJITA, *Bull. Chem. Soc. Japan* **37**, 640 (1964).
10. S. H. MASTIN AND R. R. RYAN, *Inorg. Chem.* **10**(8), 1757 (1971).
11. G. J. ADAMS AND A. J. DOWNS, *J. Chem. Soc. A* **134**, (1971).
12. W. LEVIN AND W. BERNEY, *J. Chem. Phys.* **44**, 2557 (1966).
13. E. C. BAUGHAN, "The Chemistry of Nonaqueous Solvents" (J. J. Lagowski, Ed.), Vol. IV, p. 129, Academic Press, New York (1976).
14. C. R. BOSTON, "Advances in Molten Salt Chemistry" (J. Braunstein, G. Mamantov, et G. P. Smith, Eds.), Vol. 1, p. 129, Plenum, New York (1971).
15. J. ANDERSON, S. H. MCALLISTER, ET W. E. ROSS, U.S. Patent 2387868 (1945); W. E. ROSS ET G. J. CARLSON, U.S. Patent 2411835 (1946).
16. R. HUGLEN, G. MAMANTOV, G. M. BEGUN, ET G. P. SMITH, *J. Raman Spectrosc.* **9**, No. 3, 188 (1980).
17. C. PEYLHARD, P. TEULON, ET A. POTIER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, sous presse.