

Sur un nouveau composé doubleur de fréquence, synthèse, et structure du nitrate-bis-nitratotrifluoroantimonate de potassium $K_2SbF_3(NO_3)_2 \cdot KNO_3$

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

Laboratoire des Acides Minéraux, Service du Professeur Mascherpa, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier Cedex, France

Received January 25, 1983, and in revised form March 31, 1983

L'étude du système KNO_3-SbF_3 a mis en évidence un complexe de stoechiométrie 3:1 dont la structure a été résolue par diffraction de rayons X sur monocristal (orthorhombique $Cmc2_1$, $R = 0,045$ pour 882 plans). C'est un nitrate-bis-nitratotrifluoroantimonate de potassium. L'antimoine présente une coordination intermédiaire entre le type AX_3E et le type AX_5E . Les spectres de vibration infrarouge et Raman sont discutés en fonction des résultats obtenus par diffraction de rayons X. Un test d'optique non linéaire sur poudre montre un signal d'une intensité voisine de celle du KDP.

The study of the KNO_3-SbF_3 system shows a 3:1 stoichiometric complex the structure of which has been solved from single-crystal X-ray diffraction data (orthorhombic $Cmc2_1$, $R = 0.045$ for 882 planes). It is a potassium nitrate bis-nitratotrifluoroantimonate. Antimony atoms present an intermediary coordination between AX_3E and AX_5E types. Infrared and Raman spectra are discussed taking into account crystallographic results. A nonlinear optical test using a powder sample shows a signal with an intensity near that of KDP.

Introduction

Les nitrates alcalins et d'ammonium, forment avec le trifluorure d'antimoine des complexes de stoechiométries diverses (1). Les structures cristallines d'un certain nombre ont été déterminées. Dans $NaSbF_3NO_3 \cdot H_2O$ (2), $KSbF_3NO_3$ (3), $Rb_2SbF_3(NO_3)_2$ (4), $(NH_4)_3SbF_3(NO_3)_3$ (5), l'ion nitrate se comporte comme un pseudo-halogénure et les structures observées sont comparables à ce qui a été décrit dans les systèmes SbF_3-MX ($M =$ alcalin; $X = Cl, Br$) (6). La description de la structure de $(NH_4)_3SbF_3(NO_3)_3$ (5) envisage un ion $SbF_3(NO_3)_3^{3-}$. Ce type d'anion $(SbX_6)^{3-}$ aurait la géométrie d'un octaèdre mono-

cappé AX_3Y_3E isolé. Il représente un des rares exemples connus de coordination 7 de type 3.3.1, selon la terminologie de R. J. Gillespie (8). Il n'est pas observé avec les métaux alcalins et, en particulier, avec le potassium, le composé 3:1 que nous avons synthétisé n'est pas isotype du sel d'ammonium.

Nous présentons ici la description de sa structure cristalline et l'interprétation des spectres de vibration infrarouge et Raman.

Préparation et Caractérisation

L'étude du binaire KNO_3-SbF_3 fait apparaître, dans tout le domaine de composition, des réactions d'addition qui con-

TABLEAU I
CARACTÉRISTIQUES CRISTALLOGRAPHIQUES
DE $K_3SbF_3(NO_3)_3$

Maille:	orthorhombique $Cmc2_1$ (No. 36)
$a =$	11,500(5) Å
$b =$	13,877(5) Å
$c =$	7,236(5) Å
$V =$	1154,76 Å ³
$Z =$	4
Masse volumique $\rho_{exp} =$	2,75
à 20°C en g/cm ³ : $\rho_{theo} =$	2,77
Coefficient d'absorption linéaire (MoK α):	
$\mu =$	35,6 cm ⁻¹ $\lambda =$ 0,7107 Å, MoK α

duisent à l'existence des seuls composés 1:1 et 3:1. Des mélanges de SbF_3 et de carbonate alcalin en solution dans de l'acide nitrique à 10%, ont été effectués de 5 en 5%. L'évaporation de ces solution à température ambiante fait apparaître des cristaux volumineux et incolores. KNO_3SbF_3 a été décrit précédemment (3). L'examen d'un monocristal à la chambre de Weissenberg a révélé une symétrie orthorhombique avec des extinctions systématiques permettant les groupes spatiaux $Cmc2_1$, $Ama2$, et $Cmcm$. Parmi ceux-ci, le

TABLEAU II
INDEXATION DU DIFFRACTOGRAMME DE POUUDRE
DE $K_3SbF_3(NO_3)_3$

hkl	d_{calc}	d_{mes}	ir	hkl	d_{calc}	d_{mes}	ir
1 1 0	8,85	8,81	m	2 0 2	3,062	3,062	m
0 2 0	6,94	6,94	m	2 4 0	2,970	2,976	f
2 0 0	5,75	5,73	f	4 0 0	2,875	2,870	m
1 1 1	5,60	5,60	TF	2 2 2	2,802	2,800	tf
0 2 1	5,01	5,01	F	1 3 2	2,766	2,770	m
2 2 0	4,43	4,43	f	2 4 1	2,748	2,752	F
1 3 0	4,291	4,299	F	3 3 1	2,733	2,731	m
2 2 1	3,777	3,777	F	1 5 0	2,698	2,707	f
3 1 0	3,695	3,698	F	3 1 2	2,585	2,584	tf
1 3 1	3,691			1 5 1	2,528	2,536	f
0 0 2	3,618	3,624	m	4 2 1	2,493	2,491	f
0 4 0	3,469	3,470	m	1 1 3	2,327	2,322	tf
1 1 2	3,349	3,350	f	2 4 2	2,296	2,300	tf
3 1 1	3,290	3,288	m	3 3 2	2,287	2,290	tf
0 2 2	3,208	3,210	tf	0 2 3	2,278	2,281	tf
0 4 1	3 128	3,135	f	5 1 0	2,269	2,266	tf

groupe centrosymétrique $Cmcm$ est éliminé car un test d'optique non linéaire montre que le composé est non-centrosymétrique.

Les paramètres de maille ont été affinés à partir des données de diagrammes de poudre, traitées par la méthode des moindres carrés.

La masse volumique a été mesurée par picnométrie dans le tétrachlorure de carbone à 20°C.

L'ensemble des résultats obtenus est rassemblé dans le Tableau I.

Nous avons reporté dans le Tableau II l'indexation du diffractogramme de poudre ainsi que les intensités relatives observées jusqu'à une valeur de $\theta = 20^\circ$ avec la radiation $K\alpha$ du cuivre.

Resolution de la Structure

La mesure des intensités des différents plans (hkl) a été effectuée en utilisant un goniomètre automatique NONIUS CAD 4 avec le rayonnement $K\alpha$ du molybdène. La sphère a été explorée jusqu'à une valeur de $\sin \theta/\lambda = 0,71$. Les intensités observées ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Nous n'avons conservé que les réflexions pour lesquelles $\sigma/I < 0,30$.

Le calcul d'une fonction de Patterson nous a permis d'éliminer le groupe d'espace $Ama2$, par contre une solution est compatible avec un atome d'antimoine situé en position 4a du groupe d'espace $Cmc2_1$. La structure a été alors résolue en utilisant la méthode de l'atome lourd. Des séries d'affinements tenant compte de l'agitation thermique isotrope de tous les atomes, font converger la valeur de R vers 0,068 avec $R = \sum |KF_0 - |F_c|| / \sum KF_0$ avec $K = \sum |F_c| / \sum F_0$. Cette valeur s'abaisse à 0,045 lorsque l'agitation des atomes est anisotrope: 882 plans ont été utilisés. La liste des facteurs de structure est disponible au Laboratoire des Acides Minéraux. Nous avons rassemblé dans le Tableau III les coordonnées

TABLEAU III
PARAMÈTRES FINALS POUR $K_3SbF_3(NO_3)_3^a$

Atomes	x/a	y/b	z/c	β (Å ²)	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Sb	$\frac{1}{2}$	0.3619(1)	0.6530	2.17(2)	0.0280(8)	0.0314(2)	0.0225(3)	0	0	0.0042(5)
K(1)	0.2084(1)	0.1737(1)	0.7294(3)	2.62(4)	0.0287(5)	0.0354(7)	0.0362(6)	0.000(6)	0.008(1)	-0.004(1)
K(2)	0	0.4067(2)	0.9994(6)	2.71(6)	0.0270(7)	0.0398(9)	0.039(1)	0	0	0.000(3)
F(1)	0.3869(4)	0.2703(3)	0.5557(8)	2.9(1)	0.034(1)	0.040(2)	0.040(4)	-0.001(4)	0.001(4)	0.006(3)
F(2)	$\frac{1}{2}$	0.4163(5)	0.411(1)	3.2(2)	0.036(3)	0.054(4)	0.031(3)	0	0	0.025(5)
O(1)	0.1821(4)	0.0335(4)	0.131(1)	3.3(2)	0.031(3)	0.045(4)	0.052(9)	0.001(2)	-0.017(5)	-0.037(5)
O(2)	0	0.281(1)	0.672(2)	3.2(4)	0.098(9)	0.103(9)	0.026(5)	0	0	0.002(1)
O(3)	0.7537(7)	0.3737(4)	0.844(1)	3.3(2)	0.067(6)	0.028(3)	0.039(6)	0.008(3)	-0.007(6)	0.010(5)
O(4)	0.6535(5)	0.9997(3)	0.755(1)	4.0(2)	0.039(4)	0.059(6)	0.061(7)	0.016(8)	0.023(6)	0.020(7)
O(5)	0.406(1)	0.197(2)	0.937(3)	6.0(7)	0.100(9)	0.021(2)	0.170(9)	-0.03(2)	-0.18(2)	-0.005(9)
N(1)	$\frac{1}{2}$	0.1970(7)	0.008(1)	3.2(3)	0.050(5)	0.033(3)	0.028(3)	0	0	0.007(7)
N(2)	0.2610(6)	0.0541(4)	0.245(1)	2.5(2)	0.034(3)	0.031(3)	0.034(3)	0.00(2)	-0.000(4)	-0.009(4)

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

atomiques portées en fraction de maille et les paramètres thermiques isotropes et anisotropes.

Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux de Doyle et Turner (9).

Description et Discussion de la Structure

Nous avons représenté sur la Fig. 1 une projection de la structure sur la plan (001). L'examen de cette figure fait apparaître des

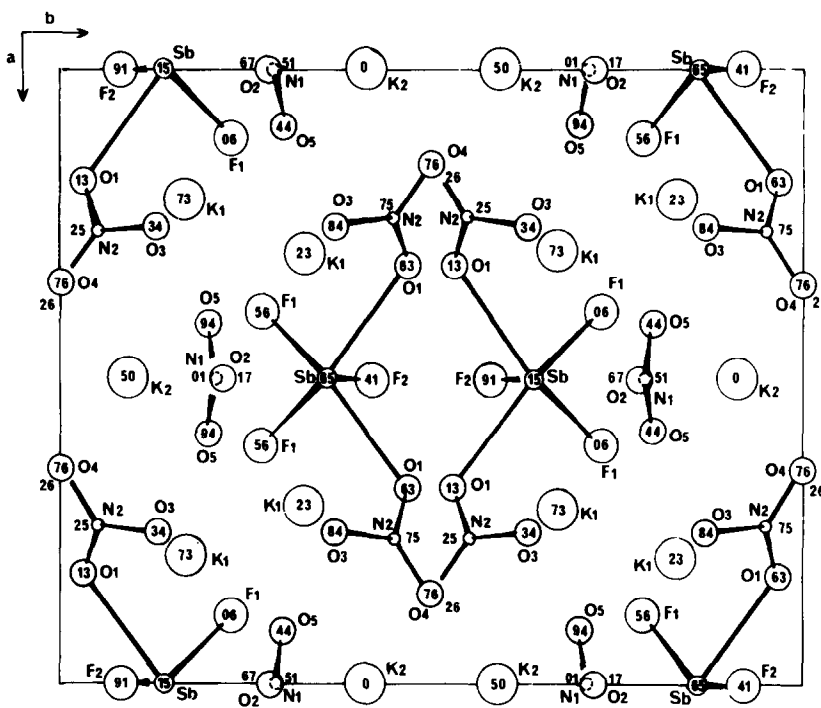


FIG. 1. Projection de la structure sur le plan (0 0 1).

groupements NO_3^- libres et des entités $\text{SbF}_3(\text{NO}_3)_2^{2-}$. La cohésion de la structure est assurée par des polyèdres de coordination des ions potassium: les sommets de ces polyèdres sont occupés par des atomes d'oxygène et de fluor.

Nous avons rassemblé dans le Tableau IV l'ensemble des distances et des angles.

Les ions nitrates n'ont pas un comportement identique dans la maille. Ceci a déjà été observé dans $(\text{RbNO}_3)_2\text{SbF}_3$ (4), ce qui a conduit Davidovich et coll. à écrire ce sel sous la forme $\text{Rb}_3(\text{SbF}_3)_2(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{RbNO}_3$. Par analogie, il semble souhaitable de parler ici de $\text{K}_2\text{SbF}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{KNO}_3$, c'est-à-dire d'un nitrate-bis-nitratotrifluoroantimonate de potassium.

Le composé 3:1 obtenue avec le potassium est donc caractérisé par l'existence d'un groupement dinitrato-monodentate, alors que le composé de même formule obtenu avec l'ammonium contient un groupement trinitrato $[\text{SbF}_3(\text{NO}_3)_3]^{3-}$. L'anion $[\text{SbF}_3(\text{NO}_3)_2]^{2-}$, représenté sur la Fig. 2, admet un plan de symétrie passant par Sb et F(2) et perpendiculaire au plan de la figure. Au sein de cette entité, la géométrie de l'ion nitrate appelle peu de commentaires, la déformation par rapport à la symétrie D_{3h} idéale étant due à la coordination d'une part et à l'état cristallisé d'autre part. Le polyèdre de coordination autour de Sb^{III} est plus original. Les trois atomes de fluor et les deux atomes d'oxygène qui l'entourent se

TABLEAU IV

Environnement de l'antimoine dans $\text{K}_3\text{SbF}_3(\text{NO}_3)_3$ (distances en Å et angles en °)			
Sb-F(2)	1.909(7)	F(1)-Sb-O(1)	78.8(2)
Sb-F(1)	1.951(5)	F(1)-Sb-O(1)	153.5(2)
Sb-F(1)	1.951(5)	F(1)-Sb-O(1)	153.5(2)
Sb-O(1)	2.552(5)	F(1)-Sb-O(1)	78.8(2)
Sb-O(1)	2.552(5)	F(2)-Sb-O(1)	73.5(2)
F(2)-Sb-F(1)	85.9(2)	F(2)-Sb-O(1)	73.5(2)
F(2)-Sb-F(1)	85.9(2)	O(1)-Sb-O(1)	109.9(2)
F(1)-Sb-F(1)	83.4(3)		
Environnement du potassium (distances en Å)			
K(1)-F(1)	2.717(6)	K(2)-O(4)	2.812(8)
K(1)-O(5)	2.73(2)	K(2)-O(4)	2.812(8)
K(1)-F(1)	2.753(5)	K(2)-F(1)	2.815(5)
K(1)-O(2)	2.851(8)	K(2)-F(1)	2.815(5)
K(1)-O(4)	2.90(1)	K(2)-O(4)	2.867(8)
K(1)-O(3)	2.913(8)	K(2)-O(4)	2.867(8)
K(1)-O(3)	2.937(6)	K(2)-O(2)	2.94(2)
K(1)-O(1)	2.987(6)		
Motifs NO_3 (distances en Å et angles en °)			
N(1)-O(5)	1.20(1)	O(5)-N(1)-O(5)	129(2)
N(1)-O(5)	1.20(1)	O(5)-N(1)-O(2)	114(1)
N(1)-O(2)	1.23(1)	O(5)-N(1)-O(2)	114(1)
N(2)-O(4)	1.24(1)	O(4)-N(2)-O(3)	120.8(7)
N(2)-O(3)	1.24(1)	O(4)-N(2)-O(1)	118.1(7)
N(2)-O(1)	1.26(1)	O(3)-N(2)-O(1)	121.1(6)

disposent au sommet d'un polyèdre assimilable à une pyramide à base carrée. Si l'on adopte la méthode d'analyse établie par l'un de nous (10), qui concilie les conceptions de Galy et coll. (11), Alcock (12), et Brown (13), la paire électronique libre E de Sb^{III} "pointe" vers la sixième direction

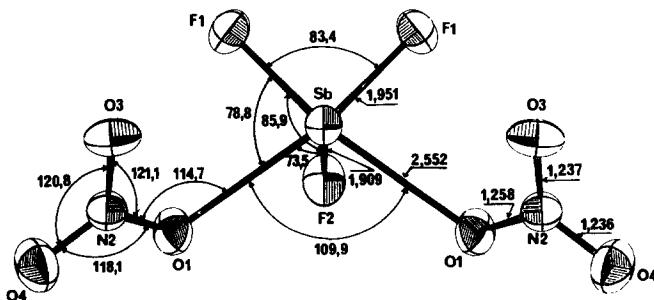


Fig. 2. Distances en Å et angles en degrés l'anion $[\text{SbF}_3(\text{NO}_3)_2]^{2-}$.

d'un octaèdre déformé SbF_3O_2E . Ce type de coordination AX_5E est présent dans tous les pentafluoroantimonates (14-15). Les déformations imposées par la paire libre E sont en accord avec ce qui peut être attendu: la distance $Sb-X$ axiale est la plus courte (ici $Sb-F = 1,9 \text{ \AA}$) et à l'exception de l'angle $O-Sb-O$ tous les angles sont inférieurs à 90° . Cette exception montre que la coordination doit en fait être considérée comme intermédiaire entre le type AX_3E (si l'on ne tient compte que des liaisons courtes) et le type AX_5E . Ceci nous conduit à situer la direction de E entre les deux positions extrêmes que sont la quatrième direction du tétraèdre SbF_3E d'une part, et la position axiale de l'octaèdre SbF_3O_2E d'autre part, tout en restant dans le plan de symétrie du motif. A la lumière de ces résultats, nous avons entrepris l'interprétation des spectres de vibration infrarouge et Raman de $K_2SbF_3(NO_3)_2 \cdot KNO_3$.

Spectroscopie de Vibration Infrarouge et Raman

Les spectres de vibration infrarouge ont été enregistrés avec un spectromètre Perkin-Elmer 180, ceux de diffusion Raman avec un spectrophotomètre Dilor couplé à un enregistreur multicanaux Tracor, la source excitatrice étant la raie à 5145 \AA d'un laser à argon ionisé.

Au point de vue entités spectroscopiquement individualisables, la résolution structurale permet de séparer le groupement SbF_3 et chacun des ions nitrates cristallographiquement indépendants. La complexation étant faible, il est possible de raisonner en termes de vibration de groupe.

Nous avons rassemblé sur la Fig. 3 les spectres et les attributions. Les commentaires sur ces attributions seront faits successivement sur SbF_3 et sur les nitrates.

Le spectre de SbF_3 est interprété en considérant la perte de symétrie $C_{3v} \rightarrow C_s$ du groupement pyramidal AX_3E qui se mani-

este par la levée de dégénérescence de la vibration de valence asymétrique d'espèce E à 504 et 481 cm^{-1} .

Parmi les nitrates, celui isolé, présente une symétrie C_{2v} supérieure à la symétrie C_s du nitrate coordiné. C'est sur la base de cette différence de symétrie jointe à la proportion relative des deux nitrates dans la maille que nous avons effectué nos attributions.

—La vibration de valence symétrique est la plus aisée à attribuer. L'intensité respective des raies Raman est en accord avec la proportion des espèces émettrices. Il n'en est pas de même en infrarouge mais ceci est en relation avec la moindre perte de symétrie de l'ion isolé $N(1)O_3$, la "levée d'interdiction" s'accompagnant d'une bande peu intense.

—La vibration de valence antisymétrique. Si la perte de symétrie s'accompagne de la levée de dégénérescence, quatre bandes ou raies doivent être observées: or, seules trois apparaissent. L'attribution a été effectuée en considérant que seul l'ion $N(2)O_3$ présentait un dédoublement observable dû à la perte de symétrie. Les intensités respectives des trois bandes et raies nous ont conduit à attribuer à 1367 cm^{-1} la vibration de $N(1)O_3$, les autres fréquences observées correspondant à la vibration de valence antisymétrique de $N(2)O_3$.

—La vibration de déformation hors du plan π d'un groupement NO_3 de symétrie D_{3h} n'est théoriquement active qu'en infrarouge mais doit apparaître en Raman par perte de symétrie. Seul l'ion $N(2)O_3$ émet en Raman, où une seule raie est observée. Ici encore, la levée d'interdiction théorique pour $N(1)O_3$ en Raman ne se manifeste pas expérimentalement. Sur le spectre infrarouge, les deux entités apparaissent et les intensités respectives des bandes sont conformes à la quantité de chaque espèce dans la maille.

—La vibration de déformation antisymétrique.

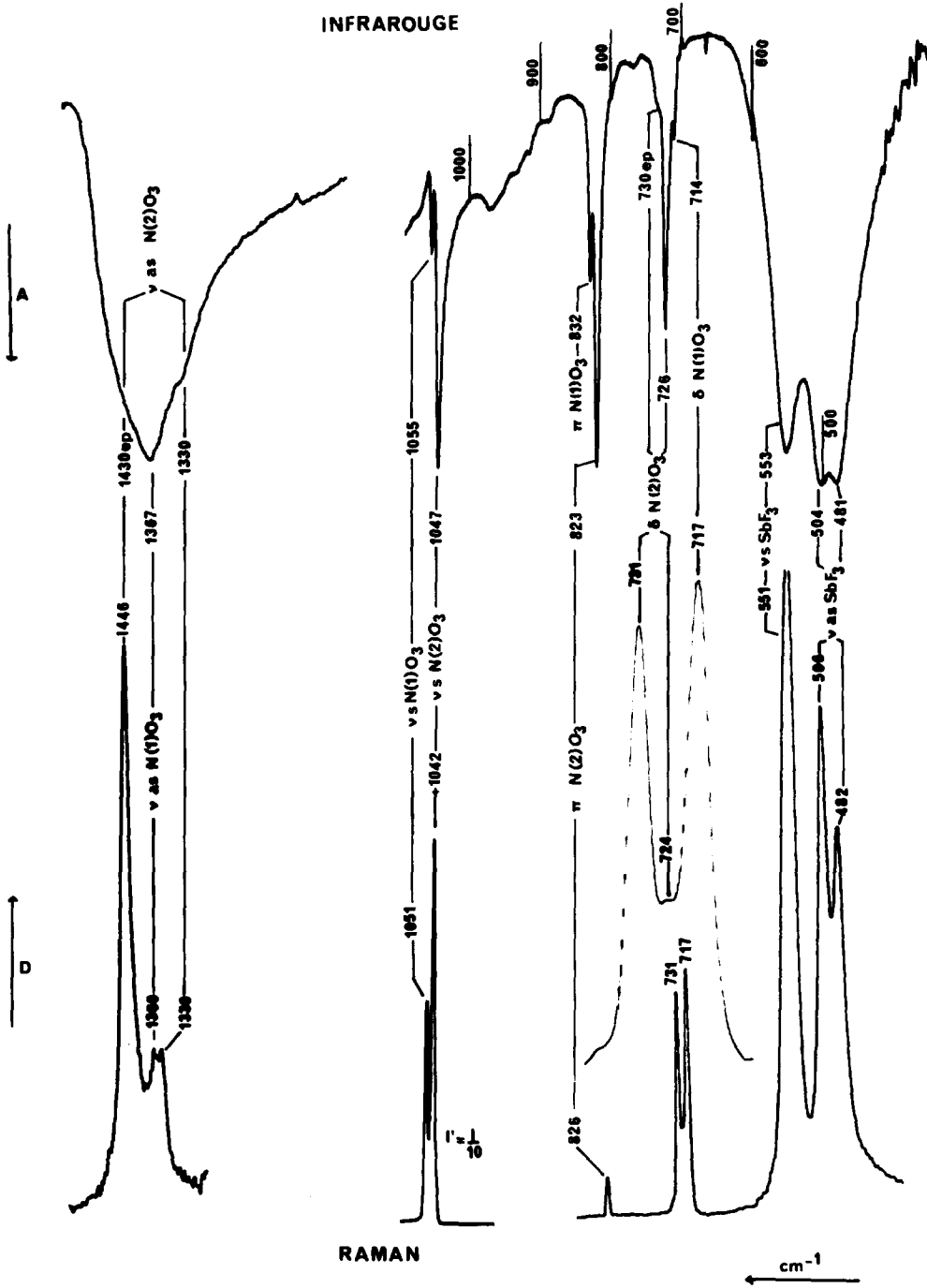


FIG. 3. Spectres infrarouge et Raman de $K_2SbF_3(NO_3)_2 \cdot KNO_3$.

Des considérations strictement identiques à celles que nous avons exposées ci-dessus ont aidé à nos attributions. Il est cependant étonnant que pour cette vibration, les intensités des bandes et raies se libèrent totalement du rapport de quantité.

Les spectres de vibrations sont en parfait accord avec la structure cristalline. La complexation du nitrate affecte peu le spectre de SbF_3 . Par contre, l'effet de cette complexation est beaucoup plus net sur $N(2)O_3$ où elle s'accompagne de levées de dégénérescence et de levées d'interdiction d'activité.

Conclusion

La résolution structurale de $K_2SbF_3(NO_3)_2 \cdot KNO_3$ nous a permis de mettre en évidence l'ion $[SbF_3(NO_3)_2]^{2-}$ et des ions nitrates non coordonnés. Les spectres de vibration infrarouge et Raman constituent une excellente photographie de la structure cristalline et moléculaire. Le composé étant non centrosymétrique nous avons effectué un test d'optique non linéaire à l'aide d'un laser à infrarouge (1,06 μm) d'une puissance de 1 J et un temps de montée du signal de 600 nsec. La poudre a une granulométrie comprise entre 100 et 200 μm . La surface irradiée est de 1 cm^2 . L'enregistrement a été effectué à l'aide d'un oscilloscope à mémoire. Le signal par

rapport au quartz utilisé comme étalon fait apparaître pour la génération du second harmonique, une intensité voisine de celle du KDP soit quinze fois celle du quartz.

Références

1. M. BOURGAULT, thèse U.S.T.L. Montpellier (1980).
2. M. BOURGAULT, B. DUCOURANT, D. MASCHERPA-CORRAL, ET R. FOURCADE, *J. Fluorine Chem.* **17**, 305, 1981.
3. M. BOURGAULT, B. DUCOURANT, D. MASCHERPA-CORRAL, ET R. FOURCADE, *J. Fluorine Chem.* **17**, 215, 1981.
4. A. A. UDOVENKO, L. M. VOLKOVA, ET R. L. DAVIDOVICH, *Koord. Khim.* **5**(11), 1706 (1979).
5. A. A. UDOVENKO, N. I. SIGULA, L. M. VOLKOVA, ET R. L. DAVIDOVICH, *Koord. Khim.* **5**(11), 1711 (1979).
6. B. DUCOURANT, thèse U.S.T.L. Montpellier (1979).
7. R. FOURCADE ET G. MASCHERPA, *Revue Chim. Miner.* **15**, 295 (1978).
8. R. J. GILLESPIE, "Molecular Geometry," Van Nostrand-Reinhold, London (1972).
9. P. A. DOYLE ET P. S. TURNER, *Acta Crystallogr. A* **24**, 390 (1968).
10. R. FOURCADE, thèse U.S.T.L. Montpellier (1975).
11. J. GALY, G. MEUNIER, S. ANDERSON, ET A. ASSTRÖM, *J. Solid State Chem.* **13**, 142, 1975.
12. N. W. ALCOCK, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **15**, 1 (1972).
13. L. D. BROWN, *J. Solid State Chem.* **11**, 214 (1974).
14. S. H. MASTIN ET R. R. RYAN, *Inorg. Chem.* **10**(8), 1757 (1971).
15. R. FOURCADE, G. MASCHERPA, E. PHILIPPOT, ET M. MAURIN, *Rev. Chim. Miner.* **11**, 481 (1974).