

Interaction trifluorure d'antimoine-seleniates alcalins: Structure cristalline de $K_2SeO_4(SbF_3)_2 \cdot H_2O$

D. MASCHERPA-CORRAL, B. DUCOURANT, R. FOURCADE,
ET G. MASCHERPA

*Laboratoire des Acides Minéraux U.A. 79, Université des Sciences et
Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier
Cedex, France*

ET S. ALBEROLA

*Faculté de Pharmacie, 15, Avenue Charles Flahaut, 34100 Montpellier,
France*

Received July 19, 1985; in revised form October 1, 1985

The systems $SbF_3-M_2SeO_4$ ($M = K, Rb,$ and Cs) in selenic aqueous solution have been studied. Two kinds of compounds have been isolated: molecular addition compounds $K_2SeO_4(SbF_3)_2$, $Rb_2SeO_4(SbF_3)_2$, $K_2SeO_4(SbF_3)_2 \cdot H_2O$, and double decomposition compounds $MSbF_2SeO_4$. The crystal structure of $K_2SeO_4(SbF_3)_2 \cdot H_2O$ has been solved from an X-ray single crystal study (orthorhombic $P2_12_12_1$, $R = 0.033$ with 1251 reflexions). There are two types of antimony atoms both with monocapped octahedral environment 3.3.1 AX₆E. The SeO_4 entities weakly linked with four antimony atoms show a tetrahedral geometry slightly distorted. Infrared and Raman spectra of the different phases which have been synthesized show a more important distortion of the SeO_4 group in the $MSbF_2SeO_4$ compounds wherein the SbF_2 groups are more strongly linked. © 1986 Academic Press, Inc.

Introduction

L'antimoine III présente une richesse remarquable de degrés de coordination de 4 à 9. Jusqu'ici nous nous étions intéressés aux plus hauts degrés (1-7) et à partir d'une systématique préconisée par Fourcade (8) en tenant compte des liaisons courtes, des liaisons secondaires plus longues et de la paire électronique libre. Nous avons décrits des polyèdres de coordination de l'antimoine tels l'octaèdre monocapé, l'hendécacèdre, le dodécaèdre, le prisme trigonal bicapé et tricapé. Toutefois, les propriétés acides de l'antimoine III peuvent être mas-

quées par la propriété écran de la paire électronique libre vis à vis des propriétés acceptrices de ce même antimoine III. Ce masquage de l'acidité relativement faible et diffuse autour de la paire électronique libre, dépend de l'effet polarisant variable de l'environnement et nous a conduit à porter notre attention sur les bas degrés de coordination de l'antimoine III. Ainsi deux d'entre nous avait déjà isolé dans le système $M_2SO_4-SbF_3$ deux types de composés: des composés d'addition $M_2^I SO_4(SbF_3)_2$ (9) et des composés de formule $M^I SbF_2 SO_4$ (10) caractérisés par une plus ou moins faible coordination sur l'atome d'antimoine des

motifs SbF_3 ou SbF_2^+ . Nous présentons ici une étude étendue à des groupements séléniates probablement en interaction encore moins forte avec l'antimoine, avec comme perspective d'isoler des composés dans lesquels les atomes d'antimoine sont à la fois à bas degrés d'oxydation (III) et de coordination, donc disponible pour une chimie de substitution douce, voire même comme catalyseur grâce aux espèces acides de type SbX_2^+ (11).

Partie expérimentale

L'étude des systèmes $SbF_3-M_2SeO_4$ avec $M = K, Rb,$ et Cs , conduite en solutions aqueuses séléniques a permis d'isoler deux types de composés: des composés moléculaires d'addition d'une part, tels $K_2SeO_4(SbF_3)_2$ et son homologue rubidium, analogues aux sulfates correspondants ou le composé hydraté avec le potassium seulement $K_2SeO_4(SbF_3)_2 \cdot H_2O$ et les trois "sels doubles" $MSbF_2SeO_4$, d'autre part. Tous les composés isolés ont été caractérisés par leur diffractogramme de poudre et leur spectre de vibrations, les compositions alors prévisibles ont été corroborées par analyse de l'antimoine, du sélénium et de l'alcalin par spectrométrie d'absorption atomique.

Préparation

Le composé $K_2SeO_4(SbF_3)_2 \cdot H_2O$ est obtenu par dissolution de trifluorure d'antimoine et de carbonate de potassium en excès dans une solution aqueuse d'acide séléniqne à 40%. Après une heure d'évaporation lente de la solution à température ambiante, se déposent des cristaux en forme de fines aiguilles de quelques mm de longueur. Par redissolution de ces aiguilles en solutions séléniques concentrées, on obtient le composé anhydre $K_2SeO_4(SbF_3)_2$. $Rb_2SeO_4(SbF_3)_2$ est obtenu par dissolution simultanée dans une solution H_2SeO_4 des

quantités stoechiométriques de trifluorure d'antimoine et de carbonate de rubidium, puis évaporation lente de la solution à température ambiante. Le composé d'addition anhydre cristallise en plaquettes rectangulaires légèrement hygroscopiques.

Les préparations de $KSbF_2SeO_4$, $RbSbF_2SeO_4$, et $CsSbF_2SeO_4$ peuvent être réalisées par mélange de deux solutions séléniques diluées, l'une de SbF_3 , l'autre de carbonate alcalin en proportion 1/1. De très fines aiguilles cristallisent instantanément à température ambiante avec le rubidium et le césium, et sous forme de petits losanges dans le cas du potassium.

Données radiocristallographiques

Tous les composés isolés ont été caractérisés par les diffractogrammes de poudre indexés grâce à une étude radiocristallographique préalable sur monocristal à l'aide d'une chambre de Weissenberg. Dans les Tableaux I à V sont rassemblées les indexations des raies observées ainsi que leurs intensités relatives jusqu'à une valeur de $\theta = 20^\circ$ pour la radiation $K\alpha$ du cuivre. Les paramètres de maille ont été

TABLEAU I
DIFFRACTOGRAMME DE POUDRE DE $Rb_2SeO_4(SbF_3)_2$

$h k l$	$d_{calc.}$	$d_{mes.}$	I_r	$h k l$	$d_{calc.}$	$d_{mes.}$	I_r
0 0 2	9,830	9,82	2	-3 0 2	3,195	3,197	8
1 0 0	9,322	9,34	2	3 0 0	3,107	3,107	7
-1 0 2	7,777	9,78	10	-2 0 6	3,054	3,054	35
1 0 2	6,066	6,07	5	-3 0 4	2,974	2,976	8
0 1 2	4,999	5,000	8	1 1 5	2,897	2,897	31
1 1 0	4,928	4,924	30	0 1 6	2,854	2,854	16
0 0 4	4,915	4,918	26	-3 1 2	2,799	2,801	10
-1 0 4	4,865	4,865	4	-3 1 1	2,796	2,794	10
1 1 2	4,194	4,195	2	0 2 2	2,784	2,786	8
1 0 4	3,967	3,969	4	-3 1 3	2,746	2,747	10
-2 0 4	3,888	3,887	5	-2 1 6	2,702	2,700	8
0 1 4	3,751	3,751	58	-3 1 4	2,647	2,649	2
1 1 3	3,716	3,720	77	-1 2 3	2,621		
-2 1 2	3,642	3,644	100	1 2 2	2,618	2,619	2
-2 1 3	3,471	3,476	10	-1 1 7	2,588	2,588	4
2 1 1	3,458	3,453	6	3 1 2	2,503	2,503	10
-1 0 6	3,358	3,358	10	0 2 4	2,499	2,499	7
-1 1 5	3,287	3,287	80	0 0 8	2,457	2,457	2
-2 1 4	3,230	3,230	20	2 2 1	2,407	2,408	2

TABLEAU II
DIFFRACTOGRAMME DE POUDRE DE $K_2SeO_4(SbF_3)_2$

<i>h k l</i>	<i>d</i> _{calc.}	<i>d</i> _{mes.}	<i>I</i> _r	<i>h k l</i>	<i>d</i> _{calc.}	<i>d</i> _{mes.}	<i>I</i> _r
1 0 0	9,174	9,17	3	-2 1 4	3,149	3,146	12
-1 0 2	7,545	7,54	53	-3 0 2	3,127	3,124	7
0 1 2	4,912	4,90	17	3 0 0	3,058	3,059	15
1 1 0	4,853	4,85	51	2 0 4	2,992	2,992	12
0 0 4	4,797	4,80	22	-2 0 4	2,959	2,966	16
-1 0 4	4,715	4,72	5	-3 0 4	2,895	2,900	11
2 0 0	4,587	4,59	42	0 2 0	2,859	2,860	18
2 0 2	3,814	3,814	15	-1 1 6	2,832		
0 1 4	3,675	3,677	25	0 2 1	2,828	2,830	3
-1 1 4	3,638	3,639	96	0 1 6	2,791	2,794	20
-2 1 2	3,567	3,567	84	0 0 7	2,741	2,742	25
-2 1 3	3,390	3,370	4	3 1 0	2,697	2,698	11
-1 0 6	3,260	3,264	9	-1 2 2	2,674	2,673	6
1 1 4	3,223	3,224	100	2 1 4	2,651	2,651	5
2 1 2	3,173	3,173	14	-2 1 6	2,628	2,627	9

affinés à partir des données des diffractogrammes de poudre, ils sont reportés dans les Tableaux VI à IX avec groupe d'espace, nombre de motifs par maille et masse volumique.

A l'examen de ces tableaux, il peut être remarqué que $RbSbF_2SeO_4$ et $CsSbF_2SeO_4$ sont isostructuraux entre eux et aussi avec

TABLEAU III
DIFFRACTOGRAMME DE POUDRE DE
 $K_2SeO_4(SbF_3)_2 \cdot H_2O$

<i>h k l</i>	<i>d</i> _{calc.}	<i>d</i> _{mes.}	<i>I</i> _r	<i>h k l</i>	<i>d</i> _{calc.}	<i>d</i> _{mes.}	<i>I</i> _r
1 1 0	9,465	9,54	2	4 0 0	3,086	3,086	15
0 2 0	7,371	7,39	50	0 0 2	2,963	2,968	15
1 2 0	6,329	6,34	85	1 0 2	2,881	2,882	17
2 0 0	6,173	6,18	20	1 5 0	2,868	2,868	13
0 1 1	5,499	5,50	11	0 2 2	2,749	2,750	5
2 2 0	4,733	4,74	2	4 1 1	2,691		
1 3 0	4,566	4,57	6	1 2 2	2,683	2,688	13
2 0 1	4,275	4,275	15	2 0 2	2,671	2,671	15
2 1 1	4,106	4,107	12	4 3 0	2,614	2,616	5
3 1 0	3,964	3,969	3	1 5 1	2,582	2,588	5
2 3 0	3,845	3,853	9	0 3 2	2,538	2,541	2
0 3 1	3,783	3,785	40	3 4 1	2,491	2,492	15
2 2 1	3,697	3,695	45	5 1 0	2,435	2,434	20
1 3 1	3,617	3,618	7	2 5 1	2,427	2,424	15
3 2 0	3,593	3,601	16	1 6 0	2,410	2,410	7
1 4 0	3,532	3,547	50	3 0 2	2,404	2,402	10
3 1 1	3,295	3,299	67	3 1 2	2,373	2,373	8
2 3 1	3,225	3,229	100	3 2 2	2,860	2,290	30
2 4 0	3,165	3,170	2	5 0 1	2,279	2,277	15

TABLEAU IV
DIFFRACTOGRAMMES DE POUDRE DE $RbSbF_2SeO_4$ ET
 $CsSbF_2SeO_4$

$RbSbF_2SeO_4$				$CsSbF_2SeO_4$			
<i>h k l</i>	<i>d</i> _{calc.}	<i>d</i> _{mes.}	<i>I</i> _r	<i>h k l</i>	<i>d</i> _{calc.}	<i>d</i> _{mes.}	<i>I</i> _r
1 1 0	7,51	7,49	10	1 1 0	7,681	7,68	1
0 2 0	5,874	5,56	3	1 2 0	5,103	5,09	5
1 2 0	5,03	5,03	7	0 1 1	5,032	5,03	7
0 1 1	4,942	4,93	22	1 1 1	4,504	4,49	9
2 0 0	4,883	4,88	20	2 2 0	3,840	3,84	52
1 1 1	4,410	4,405	20	1 2 1	3,760	3,760	100
2 2 0	3,755	3,754	10	1 3 0	3,673	3,677	10
1 2 1	3,697	3,698	97	2 1 1	3,565	3,566	85
1 3 0	3,635	3,635	20	3 1 0	3,238	3,238	50
2 1 1	3,474	3,476	100	2 2 1	3,160	3,159	2
0 3 1	3,179	3,179	43	2 3 0	3,107	3,103	1
3 1 0	3,137	3,135	52	1 3 1	3,065	3,065	8
2 2 1	3,092	3,092	10	0 4 0	2,957	2,956	15
2 3 0	3,055	3,052	7	3 2 0	2,926	2,921	4
1 3 1	3,024	3,025	20	1 4 0	2,838	2,838	3
0 4 0	2,937	2,932	18	0 0 2	2,780	2,780	29
1 4 0	2,812	2,808	6	2 3 1	2,713	2,712	12
3 1 1	2,719	2,721	15	3 3 0	2,560	2,559	63
2 3 1	2,665	2,666	23	4 0 0	2,525	2,526	8
3 2 1	2,524	2,526	5	0 2 2	2,516	2,516	6
3 3 0	2,503	2,502	15	4 1 0	2,469	2,469	3
4 1 0	2,391	2,392	3	2 4 1	2,319	2,317	5
				1 5 0	2,303	2,307	4

les sulfates correspondants déjà étudiés par deux d'entre nous (9). Par contre, l'homologue potassium n'existe pas avec le sulfate et $KSbF_2SeO_4$ présente une pseudo-isotypie avec les sels de Rb et Cs (Tableaux VI et VII), la maille cristalline monoclinique

TABLEAU V
DIFFRACTOGRAMME DE POUDRE DE $KSbF_2SeO_4$

<i>h k l</i>	<i>d</i> _{calc.}	<i>d</i> _{mes.}	<i>I</i> _r	<i>h k l</i>	<i>d</i> _{calc.}	<i>d</i> _{mes.}	<i>I</i> _r
0 1 2	7,247	7,25	48	1 3 1	3,064	3,064	37
0 2 0	5,682	5,65	6	-1 1 5	3,022	3,015	1
1 1 0	4,925	4,92	40	-1 3 2	2,968	2,972	13
0 2 2	4,864	4,86	10	1 3 2	2,944	2,945	10
-1 0 2	4,776	4,776	100	0 4 0	2,840	2,838	8
-1 1 2	4,403	4,413	6	1 3 3	2,773	2,774	4
1 1 2	4,325	4,328	2	2 0 0	2,733	2,739	11
1 2 0	3,939	3,958	4	0 4 2	2,720	2,720	6
-1 1 3	3,915	3,914	1	2 1 1	2,622	2,630	4
1 2 1	3,842	3,841	4	1 1 6	2,620	2,621	7
-1 2 2	3,656	3,645	22	0 4 3	2,588		
1 2 2	3,611	3,616	38	1 3 4	2,580	2,584	4
-1 1 4	3,440	3,463	30	2 1 2	2,541	2,541	3
1 1 4	3,365	3,385	22	1 4 1	2,494	2,493	2
0 3 3	3,242	3,241	6	-1 4 2	2,441	2,440	3
-1 3 0	3,113	3,114	26	0 2 7	2,430	2,430	17

TABLEAU VI
DONNEES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES RELATIVES A $RbSbF_2SeO_4$ ET
 $CsSbF_2SeO_4$

	$RbSbF_2SeO_4$	$CsSbF_2SeO_4$
Maille	Orthorhombique avec	
	$a = 9,767(3) \text{ \AA}$	$a = 10,100(4) \text{ \AA}$
	$b = 11,748(4) \text{ \AA}$	$b = 11,828(4) \text{ \AA}$
	$c = 5,448(2) \text{ \AA}$	$c = 5,560(2) \text{ \AA}$
	$V = 625,17 \text{ \AA}^3$	$V = 664,32 \text{ \AA}^3$
	$Z = 4$	
Masse molaire du motif	388,18	435,615
Masse volumique en g/cm^3 à $20^\circ C$	$\rho_{théo.} = 4,12$	$\rho_{théo.} = 4,35$
	$\rho_{exp.} = 4,10$	$\rho_{exp.} = 4,32$
Groupe d'espace	$Pna2_1$	
Positions équivalentes	$(x, y, z) (\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z)$	
	$(\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2} + z) (\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z)$	

de $KSbF_2SeO_4$ présente deux paramètres analogues à ceux des sulfates, le troisième paramètre est sensiblement égal à deux fois l'un des paramètres des sels de rubidium et de césium, l'angle β reste peu différent de 90° .

Les deux composés d'addition, $K_2SeO_4(SbF_3)_2$ et $Rb_2SeO_4(SbF_3)_2$ sont aussi isomorphes de $K_2SO_4(SbF_3)_2$ mais le sel de césium n'a pu être isolé. Les caractéristiques radiocristallographiques de ces composés sont rassemblées dans le Tableau VIII. Seul le composé $K_2SeO_4(SbF_3)_2 \cdot H_2O$ n'a pas d'homologue dans le système

$K_2SO_4-SbF_3$. Sa structure cristalline a été déterminée sur monocristal à l'aide d'un diffractomètre automatique NONIUS CAD 4 utilisant la radiation $K\alpha 1$ du molybdène. L'ensemble des résultats obtenus est donné dans le Tableau IX.

Determination et affinement de la structure de $K_2SeO_4(SbF_3)_2 \cdot H_2O$

Nous avons sélectionné au microscope polarisant une petite aiguille ($0,3 \times 0,05 \times 0,02$ mm) parfaitement monocristalline. Les intensités des différents plans de diffraction ($h k l$) ont été mesurés jusqu'à une valeur de $\sin \theta/\lambda$ de 0,71 au minimum d'absorption. Les intensités relevées ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Seules les réflexions satisfaisant à la condition $\sigma/I < 0,30$ ont été conservées soit 1251 données non nulles. Les positions des deux atomes d'antimoine indépendants ont été fixées par le processus d'addition symbolique (MULTAN). Des séries d'affinement suivies de séries différences de Fourier ont permis de positionner tous les autres atomes de la maille à l'exclusion des atomes d'hydrogène. A ce stade, la valeur du facteur de reliabilité R est de 0,054 en

TABLEAU VII

DONNEES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES RELATIVES A
 $KSbF_2SeO_4$

Maille	Monoclinique avec
	$a = 5,467(2) \text{ \AA}$
	$b = 11,364(3) \text{ \AA}$
	$c = 18,823(4) \text{ \AA}$
	$\beta = 91,39(2)^\circ$
	$V = 1169 \text{ \AA}^3$
	$Z = 8$
Masse molaire du motif	341,812
Masse volumique en g/cm^3 à $20^\circ C$	$\rho_{théo.} = 3,883$
	$\rho_{exp.} = 3,875$
Groupe d'espace	$P2_1/C$
Positions équivalentes	$(x, y, z) (\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z)$
	$(\bar{x}, \bar{y}, z) (x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z)$

TABLEAU VIII
DONNEES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES RELATIVES A $K_2SeO_4(SbF_3)_2$ ET
 $Rb_2SeO_4(SbF_3)_2$

	$K_2SeO_4(SbF_3)_2$	$Rb_2SeO_4(SbF_3)_2$
Maille	Monoclinique avec	
	$a = 9,422(3) \text{ \AA}$	$a = 9,612(3) \text{ \AA}$
	$b = 5,718(2) \text{ \AA}$	$b = 5,805(2) \text{ \AA}$
	$c = 19,706(7) \text{ \AA}$	$c = 20,272(8) \text{ \AA}$
	$\beta = 103,18(5)^\circ$	$\beta = 104,11(5)^\circ$
	$V = 1033,89 \text{ \AA}^3$	$V = 1097,13 \text{ \AA}^3$
	$Z = 4$	
Masse molaire du motif	578,66	671,40
Masse volumique en g/cm^3 à $20^\circ C$	$\rho_{théo.} = 3,71$	$\rho_{théo.} = 4,06$
	$\rho_{exp.} = 3,70$	$\rho_{exp.} = 4,03$
Groupe d'espace	$P2_1/c$	
Positions équivalentes	$(x, y, z) (\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z)$ $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}) (x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z)$	

considérant l'agitation thermique des atomes connue isotrope. Cette valeur s'abaisse à 0,033 en tenant compte de l'agitation thermique anisotrope:

$$R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum K F_o}$$

avec

$$K = \frac{\sum |F_c|}{\sum F_o}$$

Nous avons utilisé les facteurs de diffusion de Doyle et Turner (12). Les calculs ont été effectués avec les programmes DATAP2, MULTAN, DRF, LINUS, et DISTAN (13, 14).

Nous avons rassemblé dans le Tableau X les valeurs des paramètres atomiques ainsi que celles des facteurs d'agitation thermique isotropes et anisotropes des atomes. Les facteurs de structure calculés et observés sont disponibles au laboratoire.

TABLEAU IX
DONNEES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES RELATIVES A
 $K_2SeO_4(SbF_3)_2 \cdot H_2O$

Maille	Orthorhombique avec
	$a = 12,374(4) \text{ \AA}$
	$b = 14,796(5) \text{ \AA}$
	$c = 5,929(2) \text{ \AA}$
	$V = 1078,49 \text{ \AA}^3$
	$Z = 4$
Masse molaire du motif	596,66
Masse volumique en g/cm^3 à $20^\circ C$	$\rho_{théo.} = 3,673$
	$\rho_{exp.} = 3,670$
Groupe d'espace	$P2_12_12_1$
Positions équivalentes	$(x, y, z) (\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \bar{z})$ $(\frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z) (\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z)$
Forme du cristal	Aiguille très fine et transparente
Coefficient d'absorption linéaire	$\mu = 95,37 \text{ cm}^{-1}$ ($MoK\alpha = 0,7107 \text{ \AA}$)

TABLEAU X
PARAMETRES FINALS POUR $K_2SeO_4(SbF_3)_2 \cdot H_2O$

Atome	x/a	y/b	z/c	B (\AA^2)	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Sb(1)	0,14704(5)	0,06810(4)	0,9694(1)	1,77(2)	0,0196	0,0202	0,0284	-0,0002	-0,0016	-0,0028
Sb(2)	0,77551(6)	0,09170(5)	0,0386(1)	1,91(2)	0,0221	0,0217	0,0301	0,0004	0,0010	0,0
Se	0,46831(8)	0,42232(8)	0,5090(2)	1,80(3)	0,0170	0,0269	0,0250	0,0019	0,0011	0,0
K(1)	0,2467 (2)	0,2277 (2)	0,4394(5)	2,21(6)	0,0274	0,0287	0,0284	-0,0080	0,0016	-0,0004
K(2)	0,9710 (2)	0,3317 (2)	0,0825(6)	2,64(8)	0,0248	0,0329	0,0479	-0,0022	-0,0044	-0,0152
F(1)	0,1064 (6)	0,1830 (4)	0,094 (1)	2,4 (2)	0,0348	0,0199	0,0348	0,0076	-0,0019	-0,0070
F(2)	0,2574 (7)	0,0647 (6)	0,208 (1)	3,2 (2)	0,0409	0,0370	0,0466	0,0115	-0,0338	0,0077
F(3)	0,7638 (6)	0,3715 (5)	0,197 (1)	2,6 (2)	0,0176	0,0364	0,0431	0,0121	-0,0032	0,0245
F(4)	0,3480 (6)	0,3024 (4)	0,078 (1)	2,6 (2)	0,0332	0,0291	0,0352	0,0230	-0,0046	0,0156
F(5)	0,1772 (6)	0,3870 (5)	0,215 (1)	3,0 (2)	0,0337	0,0355	0,0360	0,0100	0,0213	0,0009
F(6)	0,6780 (5)	0,1681 (5)	0,207 (1)	2,4 (2)	0,0240	0,0357	0,0337	-0,0002	0,0	-0,0198
O(1)	0,5524 (7)	0,3563 (6)	0,377 (2)	2,7 (3)	0,0254	0,0350	0,0477	0,0189	0,0094	-0,0022
O(2)	0,8783 (7)	0,1423 (7)	0,365 (2)	2,9 (3)	0,0310	0,0443	0,0352	0,0167	-0,0155	-0,0188
O(3)	0,0317 (7)	0,0171 (6)	0,300 (2)	2,8 (3)	0,0320	0,0290	0,0533	-0,0002	0,0198	0,0017
O(4)	0,5920 (8)	0,9892 (7)	0,172 (2)	3,3 (3)	0,0334	0,0521	0,0464	-0,0416	-0,0015	-0,0140
O(5)	0,4740 (7)	0,1719 (7)	0,435 (2)	3,1 (3)	0,0324	0,0464	0,0477	0,0085	0,0113	0,0146

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

Description et discussion de la structure cristalline de $K_2SeO_4(SbF_3)_2 \cdot H_2O$

Sur la Fig. 1 est schématisée la projection de la structure sur le plan (0 0 1). On remarque l'existence de deux familles d'atomes d'antimoine cristallographiquement indé-

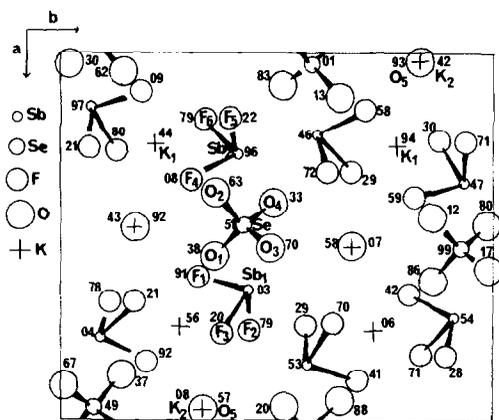


FIG. 1. Projection de la structure cristalline de $K_2SeO_4(SbF_3)_2 \cdot H_2O$ sur le plan 0 0 1.

pendants Sb(1) et Sb(2) mais très semblables dans leur environnement octaédrique monocapé de type 3.3.1 avec trois liaisons Sb-F courtes comprises entre 1,92 et 1,97 Å comme dans SbF_3 lui-même [1,90–1,94 (15)] et trois liaisons longues, la paire libre occupant la position monocapée entre ces dernières. Les trois liaisons longues Sb-O autour de Sb(2) sont comprises entre 2,44 et 2,97 Å, quant à Sb(1) avec les deux liaisons faibles Sb(1)-O(1) (2,62 Å) et Sb(1)-O(3) (2,54 Å), une troisième liaison longue Sb(1)-F(2) à 2,77 Å complète l'environnement. Ces motifs SbF_3 sont donc faiblement reliés par les entités SeO_4 assez peu déformées avec quatre distances Se-O comprises entre 1,63 et 1,65 Å et des angles proches de 109° tout à fait comparables à ce qui est observé dans les séléniates alcalins eux/mêmes. Les distances Se-O et les angles O-Se-O sont rassemblés dans le Tableau XI. La structure cristalline est donc formée de double chaînes infinies qui s'allongent parallèlement à l'axe z par l'in-

TABLEAU XI
DISTANCES (Å) ET ANGLES (°)

Environnement des antimoine dans $K_2SeO_4(SbF_3)_2 \cdot H_2O$			
Sb(1)-F(1)	1,921(6)	Sb(2)-F(6)	1,933(7)
Sb(1)-F(3)	1,965(6)	Sb(2)-F(4)	1,933(6)
Sb(1)-F(2)	1,968(7)	Sb(2)-F(5)	1,962(7)
Sb(1)-O(3)	2,54 (1)	Sb(2)-O(2)	2,44 (1)
Sb(1)-O(1)	2,617(6)	Sb(2)-O(4)	2,844(9)
Sb(1)-F(2)	2,769(7)	Sb(2)-O'(4)	2,97 (1)
F(1)-Sb(1)-F(3)	89,1(3)	F(6)-Sb(2)-F(4)	90,0(3)
F(1)-Sb(1)-F(2)	85,8(3)	F(6)-Sb(2)-F(5)	85,2(3)
F(1)-Sb(1)-O(3)	79,5(3)	F(6)-Sb(2)-O(2)	74,6(3)
F(1)-Sb(1)-O(1)	78,9(2)	F(6)-Sb(2)-O(4)	70,7(3)
F(1)-Sb(1)-F'(2)	162,8(2)	F(6)-Sb(2)-O'(4)	163,3(3)
F(3)-Sb(1)-F(2)	82,1(3)	F(4)-Sb(2)-F(5)	83,3(3)
F(3)-Sb(1)-O(3)	159,4(3)	F(4)-Sb(2)-O(2)	78,1(3)
F(3)-Sb(1)-O(1)	74,9(2)	F(4)-Sb(2)-O(4)	154,5(3)
F(3)-Sb(1)-F'(2)	74,1(3)	F(4)-Sb(2)-O'(4)	79,0(3)
F(2)-Sb(1)-O(3)	80,0(3)	F(5)-Sb(2)-O(2)	152,3(3)
F(2)-Sb(1)-O(1)	152,5(3)	F(5)-Sb(2)-O(4)	78,7(3)
F(2)-Sb(1)-F'(2)	95,1(1)	F(5)-Sb(2)-O'(4)	81,1(3)
O(3)-Sb(1)-O(1)	118,8(3)	O(2)-Sb(2)-O(4)	111,0(3)
O(3)-Sb(1)-F'(2)	117,5(3)	O(2)-Sb(2)-O'(4)	114,7(3)
O(1)-Sb(1)-F'(2)	93,1(2)	O(4)-Sb(2)-O'(4)	115,4(2)
Géométrie de l'anion SeO_4^{2-} dans $K_2SeO_4(SbF_3)_2 \cdot H_2O$			
Se-O(1)	1,629(7)		
Se-O(4)	1,64 (1)		
Se-O(3)	1,64 (1)		
Se-O(2)	1,65 (1)		
O(1)-Se-O(4)	109,7(4)		
O(1)-Se-O(3)	110,7(4)		
O(1)-Se-O(2)	107,6(4)		
O(4)-Se-O(3)	109,9(5)		
O(4)-Se-O(2)	109,9(5)		
O(3)-Se-O(2)	109,0(5)		
Environnement des potassium dans $K_2SeO_4(SbF_3)_2 \cdot H_2O$			
K(1)-F(3)	2,620(7)	K(2)-F(4)	2,675(7)
K(1)-F(4)	2,721(7)	K(2)-F(3)	2,717(7)
K(1)-F(6)	2,740(7)	K(2)-F(1)	2,766(7)
K(1)-F(1)	2,766(7)	K(2)-F(5)	2,794(8)
K(1)-O(2)	2,77 (1)	K(2)-O(3)	2,83 (1)
K(1)-F(2)	2,780(8)	K(2)-O(5)	2,87 (1)
K(1)-F(5)	2,840(8)		
K(1)-O(1)	2,917(7)		
K(1)-O(5)	2,93 (1)		

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

termédiaire de ponts fluor asymétriques Sb(1)-F(2)-Sb(1) reliant entre eux les motifs $Sb(1)F_3$ d'une part alors que d'autre part les liaisons longues Sb(2)-O(4) rassemblent les motifs $Sb(2)F_3$ dans la même direction. Ces chaînes sont réunies entre elles par l'intermédiaire des groupements SeO_4 pour former des couches orientées parallèlement au plan cristallographique (0 1 0). Deux familles de cations potassium logés dans des couches perpendiculaires à

l'axe y assurent la cohésion des couches dans l'édifice cristallin. Les molécules d'eau, très peu liées, alternent avec les cations de potassium K(2) de la seconde famille.

La comparaison de cette structure cristalline avec celle des composés anhydres $M_2SeO_4(SbF_3)_2$ isotypes des sulfates montre une grande analogie structurale entre tous ces composés d'addition qui présentent une polymérisation en couche du motif anionique mais avec des entités SbF_3 peu liées et des motifs séléniate ou sulfate très peu déformés malgré la coordination de quatre atomes d'antimoine. Cet arrangement permet d'ailleurs de minimiser les interactions paire libre de Sb^{III} et liaison π délocalisée, d'où la très faible déformation des entités SbF_3 et SeO_4 . La situation est notablement différente avec les composés $MSbF_2SeO_4$ ($M = Rb$ ou Cs) isotypes des sulfates correspondants avec des motifs SbF_2^+ en interaction avec les anions sulfate ou séléniate qui présentent alors une plus grande distorsion: angles et distances sont nettement différents des valeurs tétraédriques idéales. De plus, pour $KSbF_2SeO_4$, le doublement de la maille est dû à l'existence de deux motifs SeO_4 différents. Il nous est apparu intéressant de confirmer ces observations par une étude spectroscopique de vibration infrarouge et Raman.

Spectroscopie de vibration

Les spectres de vibration infrarouge ont été enregistrés sur un spectromètre Perkin-Elmer 180, les échantillons en émulsion dans le Nujol été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre Dilor piloté par un analyseur multicanaux TRACOR TN1710, la source lumineuse étant un laser à argon ionisé de Spectra-Physics.

Sur la Fig. 2 sont représentés les spectres infrarouge d'un composé d'addition $RbSeO_4(SbF_3)_2$ et des sels Cs et $KSbF_2SeO_4$. Nous avons reporté également sur ces fi-

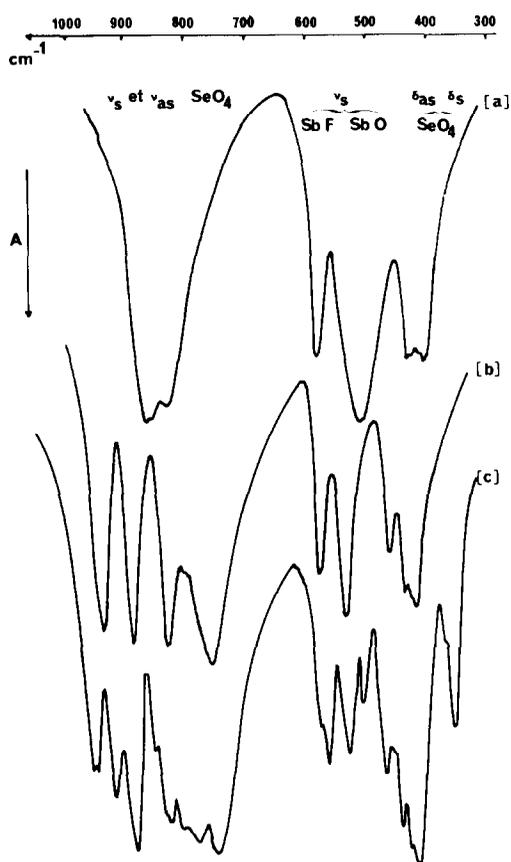


FIG. 2. Spectre de vibration infrarouge de $Rb_2SeO_4(SbF_3)_2$ [a], $CsSbF_2SeO_4$ [b], $KSbF_2SeO_4$ [c].

gures les domaines des vibrations tels qu'ils peuvent être attribués en comparaison avec les fréquences observées pour les entités SbF_3 et SeO_4 reportés dans le Tableau XII. Ces résultats montrent deux types de composés: des composés moléculaires d'addition avec des interactions faibles entre motifs assez peu déformés et les sels doubles aux groupements SbF_2 fortement liés aux anions séléniates.

Ainsi, en ce qui concerne les vibrations des groupements séléniates, l'ion libre SeO_4 de symétrie T_d est caractérisé en spectroscopie par quatre vibrations fondamentales toutes actives en Raman, seules les vibrations antisymétrique d'espèce F sont ac-

tives en infrarouge avec les attributions suivantes: vibration totalement symétrique ν_1 vers 833, vibrations triplement dégénérées (ν_4 et ν_3) vers 432 et 875 cm^{-1} , vibration doublement dégénérées ν_2 vers 432 cm^{-1} (16, 17). Sur les spectres, la perte de symétrie du groupement SeO_4 par sa coordination sur plusieurs atomes d'antimoine provoque toutes les levées de dégénérescence laissant prévoir une multiplication des composantes dans les régions 930–700 et 375–475 cm^{-1} et l'apparition dans les spectres infrarouge des vibrations entièrement symétriques interdites avec une structure tétraédrique régulière. Ainsi, il ressort sur les spectres infrarouge de Rb ou $CsSbF_2SeO_4$ ou de $K_2SeO_4(SbF_3)_2$ et son hydrate quatre vibrations de valence, la vibration totalement symétrique étant difficilement discernable des vibrations de valence anti-symétriques mais l'examen des spectres de diffusion Raman permet cependant d'attribuer sans ambiguïté la raie fine et intense vers 830 cm^{-1} à la vibration de valence symétrique. Ce domaine des vibrations de valence symétriques est significatif de l'évolution des spectres infrarouge: c'est avec $K_2SeO_4(SbF_3)_2 \cdot H_2O$ que le groupement SeO_4 est le plus proche de l'ion libre SeO_4 alors que les spectres infrarouge de Cs ou $RbSbF_2SeO_4$ plus découpés avec une intensité moyenne par la vibration de valence symétrique à 830 cm^{-1} , il en est de même pour la déformation symétrique à 338 cm^{-1} . Toutes les attributions des spectres des composés isolés sont rassemblées dans le Tableau XII. Pour $KSbF_2SeO_4$, le nombre double de raies et de bandes observées dans ce domaine peut être attribué au fait qu'il existe deux familles de groupements SeO_4 ce qui corrobore l'observation faite par diffraction X d'une pseudo-isotypie avec Rb ou $CsSbF_2SeO_4$ par doublement d'un des paramètres et du nombre de motifs par maille. L'effet de coordination sur les atomes d'antimoine peut aussi être analysé à partir des vibrations $Sb-F$ des entités SbF_3

TABLEAU XII
FRÉQUENCES DES VIBRATIONS DES ENTITÉS SbF_3 ET SeO_4

SeO_4 (Td)	SeO_4 (16, 17)	$\text{K}_2\text{SeO}_4(\text{SbF}_3)_2$		$\text{K}_2\text{SeO}_4(\text{SbF}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$		$\text{Rb}_2\text{SeO}_4(\text{SbF}_3)_2$		
		IR	R	IR	R	IR	R	
$\nu_3(\text{F}_2)$	875	900 m 870 TF	893 884 m	910 m 940	877 867	905 855 TF	888 m 863 m	
$\nu_1(\text{A}_1)$	833	855 m	859 m	855 TF	855	845	849 f	
$\nu_4(\text{F}_2)$	432	832 m	834 TF	840 F	836 TF	830 m	833 TF	
		440 m	444 F	420 ep	446	425 m	437 F	
		420 F	412 m	410 TF	416	412 F	420 m	
		400 F	397 f		402	400 F	401 f	
$\nu_2(\text{E})$	335	347 ep	354 F	360 m	365 F	345 m	354 F	
		340 F	332 F	340 m	334 F	330 F	331 F	
	$\text{NH}_4\text{SbF}_3\text{Cl}$ (18)	$\text{K}_2\text{SeO}_4(\text{SbF}_3)_2$		$\text{Rb}_2\text{SeO}_4(\text{SbF}_3)_2$		$\text{K}_2\text{SeO}_4(\text{SbF}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$		
SbF_3 (C_{3v})	IR	R	IR	R	IR	R	IR	R
$\nu_1(\text{A}_1)$	558 F	554 TF	580 ep 570 TF	584 TF 569 ep	570 F	578 ep 563 TF	580 m 570 m	582 TF 567 ep
$\nu_3(\text{E})$	515 ep 500 F	502 F	520 F 480 F	524 m 488 m	500 F	529 m 510 ep 503 M	515 F 480 F	522 m 490 m 483 m
$\nu_2(\text{A}_1)$	288 m		285 F	282 f 270 f	275 F	279 f 252 m	285 m 255 m	287 f 266 f
$\nu_4(\text{E})$	250 f		255 ep 240 f	247 f	250 f	240 ep	245 ep	234 f

ou SbF_2^+ et SbO observées dans le domaine de fréquence de 200 à 600 cm^{-1} . Dans le cas des composés d'addition $\text{Rb}_2\text{SeO}_4(\text{SbF}_3)_2$ du sel de potassium ou de son hydrate, les distances $\text{Sb}-\text{O}$ sont longues et supérieures à 2,40 Å, il est alors possible de raisonner sur l'entité SbF_3 et malgré l'existence de deux familles d'atomes d'antimoine cristallographiquement différentes dans ce composé, les motifs étant très semblables, leurs modes de vibration sont tout à fait conformes à ce qui peut être attendu pour des entités aussi déformées avec des spectres analogues par exemple à ceux déjà rencontrés dans $\text{NH}_4\text{SbClF}_3$ (18) ou $\text{K}_2\text{SO}_4(\text{SbF}_3)_2$ (9). Les attributions sont rassemblées dans le Tableau XII. Contrairement à ce que nous venons d'observer, les sels doubles Cs ou Rb SbF_2SeO_4 présentent des liaisons $\text{Sb}-\text{O}$ fortes et l'analyse des vibrations $\text{Sb}-\text{O}$ et $\text{Sb}-\text{F}$ de l'entité SbF_2^+ dans l'ensemble du motif $\text{SbF}_2\text{O}_2\text{E}$ est nettement plus complexe que celle des groupements

SbF_3E précédents. Les spectres observés sont nettement différents de ce que l'on peut attendre d'un motif AX_4E à géométrie bipyramide trigonale par exemple dans les tétrafluoroantimonates interprétés par Adams et Downs (19). Toutefois, l'interprétation des vibrations au sein de la bipyramide $\text{SbF}_2\text{O}_2\text{E}$ est facilitée par comparaison avec les sulfates isotypes (10), on retrouve une grande différence entre les deux liaisons $\text{Sb}-\text{F}$ et les deux liaisons $\text{Sb}-\text{O}$ d'une part ct, d'autre part, entre les deux liaisons $\text{Sb}-\text{O}$ elles-mêmes, ce qui perturbe fortement les spectres attendus. Les valeurs des fréquences de vibrations sont reportées dans le Tableau XII, elles sont sensiblement égales à celles observées avec les sulfates analogues. Ainsi, dans le domaine des vibrations de valence de 500 à 600 cm^{-1} , on doit attendre quatre vibrations: les vibrations de valences symétriques des liaisons $\text{Sb}-\text{F}$ équatoriales reconnaissables à leur forte activité Raman et celles des liaisons

Sb–O axiales ainsi que les vibrations anti-symétriques correspondantes.

Les raies observées à 570 et 563 cm^{-1} en Raman peuvent être attribuées aux vibrations de valence des Sb–F, celles à 529 cm^{-1} à la vibration de valence symétrique des Sb–O axiales, à 525 cm^{-1} en infrarouge. Les vibrations de déformation au sein de la bipyramide sont observées à 260 et 220 cm^{-1} en Raman.

Il reste à attribuer les vibrations de l'eau dans le seul composé qui soit hydraté $K_2SeO_4(SbF_3)_2 \cdot H_2O$. Les bandes qui apparaissent dans le spectre infrarouge dans la région 3300–3600 cm^{-1} caractérisent les vibrations de valence d'une molécule d'eau peu liée, la vibration de déformation apparaît à 1625 cm^{-1} .

Conclusion

Tous les composés isolés dans le système $SbF_3-M_2SeO_4$ comportent dans leur structure cristalline des atomes d'antimoine liés à deux ou trois atomes de fluor par des liaisons Sb–F courtes inférieures à 2 Å, des atomes d'oxygène, des groupes SeO_4 , reliés par des liaisons longues complètent la sphère de coordination des atomes d'antimoine.

La moins grande déformation des motifs SeO_4 par les liaisons Se–O–Sb dans les composés moléculaires d'addition montre une plus faible interaction des motifs SbF_3 avec les groupements séléniates et donc une moins forte coordination sur les atomes d'antimoine de ces composés que dans les séléniates doubles $MSbF_2SeO_4$.

Références

1. R. FOURCADE ET G. MASCHERPA, *Rev. Chim. Minér.* **15**, 295 (1978).
2. B. DUCOURANT, R. FOURCADE, ET G. MASCHERPA, *J. Fluorine Chem.* **11**, 149 (1978).
3. M. BOURGAULT, R. FOURCADE, ET G. MASCHERPA, *Rev. Chim. Minér.* **15**, 233 (1978).
4. B. DUCOURANT, B. BONNET, R. FOURCADE, ET G. MASCHERPA, *Acta. Crystallogr. Sect. B* **33**, 3693 (1977).
5. B. DUCOURANT, J. C. JUMAS, R. FOURCADE, ET G. MASCHERPA, *Rev. Chim. Minér.* **15**, 76 (1977).
6. B. DUCOURANT, R. FOURCADE, E. PHILIPPOT, ET G. MASCHERPA, *Rev. Chim. Minér.* **13**, 433 (1976).
7. R. FOURCADE, P. ESCANDE, B. DUCOURANT, ET G. MASCHERPA, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **465**, 34 (1980).
8. R. FOURCADE, Thèse d'Etat No 11726, Montpellier (1975).
9. M. BOURGAULT, B. DUCOURANT, B. BONNET, ET R. FOURCADE, *J. Solid State Chem.* **36**, 183 (1981).
10. R. FOURCADE, M. BOURGAULT, B. BONNET, ET B. DUCOURANT, *J. Solid State Chem.* **43**, 81 (1982).
11. R. HUGLEN, G. MAMANTOV, G. M. BEGUN, ET G. P. SMITH, *J. Raman Spectrosc.* **9**, No 3, 188 (1980).
12. P. A. DOYLE ET P. S. TURNER, *Acta Crystallogr. Sect. A* **24**, 390 (1968).
13. International Tables for X-Ray Crystallography.
14. Les programmes DATAP H écrits par P. COPPENS, L. LITEROWITZ, 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.
15. A. J. EDWARDS, *J. Chem. Soc. A*, 2751 (1970).
16. LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Physikalish Chem. Tabellen* Vol. 2, (1951).
17. C. DUVAL ET J. LECOMTE, *Z. Electrochem.* **64**, No 5, 582 (1960).
18. B. DUCOURANT, B. BONNET, R. FOURCADE, ET G. MASCHERPA, *Bull. Soc. Chim. Fr.* No 7–8, 1089 (1976).
19. G. J. ADAMS ET A. J. DOWNS, *J. Chem. Soc. A*, 134, (1971).